

TESIS DOCTORAL

ALEJANDRO EUSEBIO ROJAS NÚÑEZ

DIRECCIÓN DE ESTRUCTURAS EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS USANDO CATIONES ORGÁNICOS IMIDAZOLIOS

Director:

Prof. Miguel A. Cambor Fernández



Dpto. de Nuevas Arquitecturas en Química de
Materiales
Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid
(ICMM-CSIC)



Dpto. de Química Física Aplicada
Facultad de Ciencias.
Universidad Autónoma de Madrid

Madrid, Abril 2012

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar un trabajo tan arduo como es el desarrollo de una tesis doctoral, es imposible no mirar hacia atrás, y ver que este trabajo no lograría a un feliz término sin la participación de ciertas personas que hacen toda la diferencia. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para expresar mis más honestos agradecimientos.

En primer lugar quiero expresar mis más especiales y sinceros agradecimientos al Prof. Dr. Miguel Cambor por haber confiado en mí, por su inestimable apoyo, paciencia y por su gran entusiasmo y dedicación en la dirección de este trabajo. Tenerlo como mi director durante estos años ha sido un aporte invaluable no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación personal. Además de enseñarme y compartir el gusto al gran “arte” y mundo de las zeolitas, me has brindado también con momentos inolvidables y relajados que pasamos mientras tocamos con los WEE’s. Gracias Miguel!

Agradezco al Prof. Eduardo Ruiz-Hitzky y la Dra. Pilar Aranda por el constante apoyo y ánimo ofrecidos a mí durante estos años, y por haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de este trabajo. Quisiera dar las gracias también a Dra. Margarita Darder por la amistad y compañerismo durante estos cuatro años, y principalmente por el apoyo y ánimo en esta última etapa de mi tesis.

También gustaría expresar mis agradecimientos al Dr. Claudio Zicovich del Departamento de Ciencias de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos México y el Dr. Luis Gómez-Hortugüela del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC (ICP-CSIC), por su gran ayuda, entusiasmo e interés y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Al Prof. Suk Bong Hong por las facilidades para las medidas de Sincrotrón en el acelerador en Pohang Corea del Sur. Al Dr. José Manuel López Poyato por tutelar de tesis desde la Universidad Autónoma de Madrid (UAM).

Doy gracias también a todo el personal técnico de apoyo relacionado con las técnicas de caracterización que he empleado para estudiar los materiales descritos en este trabajo, en especial a Tomás por las medidas de adsorción N₂, a Andrés Valera por las imágenes

de FE-SEM, por el diseño y el arreglo de las estufas, pero sobre todo, por haber descubierto a zeolita “Chewbacca” y a María José por la atención, cuidado y el interés mostrado en las medidas de RMN.

También me gustaría dar las gracias al CSIC y al Fondo Social Europeo (FSE) por la concesión de la beca JAE-Predoc y así mismo al proyecto MAT2009-09960 del CICYT.

Asimismo quisiera agradecer a todas las personas que forman parte del grupo de trabajo o que en su momento fueron parte de ella, los cuales me permitieron entrar en su vida durante estos años y por los momentos agradables en el laboratorio, comidas o hasta mismo en el pasillo: Gracias Almu, Erika, Lúcia, Yore, Javier, Francisco, Cristina, Carolina, Yamina, Carlos y en especial a Bernd, por su amistad y los buenos ratos que hemos pasado dentro y fuera del ambiente de trabajo.

También quisiera mostrar mi gratitud a la Dra. Julia Aguilar por ponerme en contacto con Miguel, y por los ánimos en realizar una Tesis Doctoral.

A todos mis compañeros del ICMM que realmente me hicieron sentir en casa: Stefania, Laura, Paco, Marcos, Rebeca, a todo el “clan Llamosa” (Dani, Ivan, Alejo, Adolfo y Alejandra), gracias!

Un agradecimiento muy especial va a los WEE’s Ainhoa, Gladys, Fito, Álvaro Gómez, MSax, Luis, Marcos, Pep y Álvaro Blanco, los cuales me han proporcionado momentos geniales y muy divertidos, haciéndome sentir muy afortunado de haber tocado con muy buenos músicos.

Todo esto nunca hubiera sido posible sin la ayuda de mi familia. Muchas gracias por entrar conmigo en esta aventura y por el amor incondicional, que aunque nos separa todo un océano, se siente fuertemente. Gracias Papá, Gracias Mamá.

Finalmente a Aninha, que puedo decir...para ti toda mi gratitud y amor *Minha Garota Bonita*, por estar siempre a mi lado en todo momento y por permitirme ser parte de ti. Gracias Por Todo!.

RESUMEN

Esta tesis pretende contribuir al entendimiento de los efectos directores de estructura en la síntesis de zeolitas. Para ello, se ha sintetizado una serie de 13 cationes basados en el anillo imidazolio en los que se varió el tamaño, forma y flexibilidad conformacional. Esta serie de cationes se ha utilizado como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas silíceas en presencia de aniones fluoruro, haciendo un barrido de relaciones agua/sílice (generalmente en condiciones muy concentradas), para comprobar la aplicabilidad de la *regla de Villaescusa*: en la síntesis de zeolitas de composición silícea en medio fluoruro, las fases menos densas son favorecidas a concentraciones altas, y las fases más densas están favorecidas a concentraciones bajas. Todos los materiales obtenidos se caracterizaron desde el punto de vista físico-químico, textural y estructural, con especial atención a la integridad de los cationes ocluidos, a la localización de cationes y aniones, y a las interacciones Si-F. En algunos casos, se realizaron cálculos por mecánica molecular y/o por teoría del funcional de densidad para ayudar a una mejor comprensión de los efectos de dirección de estructura observados.

En todos los casos en los que se ha observado la cristalización de varias fases con un mismo catión, la fase más porosa está favorecida a concentración alta, cumpliéndose así la *regla de Villaescusa*. De manera general, los cationes más flexibles presentan una baja especificidad como directores de estructura produciendo estructuras zeolíticas “por defecto”, es decir, fases que no requieren de un gran efecto director para su cristalización. Por otro lado, este trabajo refuerza la idea de que las interacciones *host-guest* entre la red silícea y los iones imidazolio y fluoruro producen una polarización del enlace Si-O haciéndolo menos covalente y aumentando la flexibilidad de la red. Esto permite relajar tensiones en estructuras que están muy tensionadas para composiciones SiO₂, como aquellas que contienen dobles anillos de cuatro tetraedros, optimizar los contactos *host-guest* y estabilizar la zeolita. Igualmente, la hidrofobicidad del catión orgánico juega un papel importante en estos casos, debido a que los cationes que presentan un carácter más hidrófilo, dentro de un límite, permiten una mayor polarización del enlace Si-O, actuando de esta manera como agentes directores de estructura muy específicos para zeolitas silíceas que contiene unidades de dobles anillos de 4 tetraedros. Por otro lado, para cationes doblemente cargados, constituidos por dos anillos N-metilimidazolio separados por una cadena alquílica lineal de longitud

variable, hemos observado un efecto sutil de dirección de estructura cuando el separador contiene cuatro metilenos y la concentración del gel de síntesis es alta.

Finalmente, desde el punto de vista de los materiales sintetizados, merece especial atención la obtención de la zeolita **HPM-1**, primera zeolita quiral de base silíceo que contiene un canal helicoidal, susceptible, por tanto, de ser usada en procesos de química asimétrica. Además, se ha obtenido también un material laminar (**HPM-2**) cuya calcinación produce una estructura zeolítica por condensación topotáctica.

1. INTRODUCCIÓN.	
1.1. ZEOLITAS: DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN.	3
1.1.1. Contenido de aluminio en la red: regla de Loewenstein.	7
1.2. PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS.	7
1.2.1 Intercambio iónico.	7
1.2.2 Adsorción.	8
1.2.3. Carácter ácido – base.	8
1.3. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS.	10
1.3.1. Intercambiadores iónicos.	10
1.3.2. Adsorbentes.	10
1.3.3. Catalizadores.	10
1.3.4. Recubrimientos de baja constante dieléctrica k .	12
1.3.5. Membranas zeolíticas.	13
1.3.6. Electruros inorgánicos.	14
1.3.7. Antenas fotónicas.	15
1.3.8. Sensores.	15
1.4. SÍNTESIS HIDROTERMAL DE MATERIALES ZEOLÍTICOS.	16
1.4.1. Cinética de cristalización.	17
1.5. FACTORES DIRECTORES DE ESTRUCTURA EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS.	20
1.5.1. Cationes orgánicos como agentes directores de estructura (SDA).	20
1.5.2. Síntesis de zeolitas en medio fluoruro.	24
1.5.3. Sustitución isomórfica de Si por otros átomos T.	27
1.5.4. Efectos de la concentración del gel de síntesis. Regla de Villaescusa.	28
1.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	29
2. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO.	37

3. MÉTODO EXPERIMENTAL.	
3.1. SÍNTESIS DE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA Y DE ZEOLITAS.	41
3.1.1. <i>Síntesis y caracterización de los distintos agentes directores de estructura.</i>	41
3.1.1.1. <i>Bencilimidazolios.</i>	43
3.1.1.2. <i>Cationes obtenidos por metilación y etilación de imidazolios.</i>	45
3.1.1.3 <i>Cationes polimetilen-bis(N-metilimidazolio).</i>	51
3.1.2. <i>Intercambio Iónico.</i>	53
3.1.3. <i>Síntesis de zeolitas en medio fluoruro.</i>	54
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	55
3.2.1. <i>Difracción de rayos X en polvo (DRX).</i>	55
3.2.2. <i>Análisis químico elemental.</i>	58
3.2.3. <i>Análisis térmico.</i>	58
3.2.4. <i>Microscopia electrónica de barrido (FE-SEM).</i>	59
3.2.5. <i>Espectroscopia infrarroja (FTIR).</i>	59
3.2.6. <i>Resonancia magnética nuclear en estado sólido: ^{13}C, ^1H, ^{29}Si, ^{19}F (MAS-RMN).</i>	60
3.2.7. <i>Adsorción y desorción de N_2.</i>	63
3.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	66
4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO CATIONES POLIMETILEN-BIS(N-METILIMIDAZOLIO) Y 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO (1E3MI) COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (SDA).	
4.1. INTRODUCCIÓN.	71
4.2. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO FLUORURO.	73
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.	74

4.3.1. Caracterización por DRX.	74
4.3.2. Análisis térmico y químico.	76
4.3.3. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).	78
4.3.4. Resonancia magnética nuclear (MAS RMN).	79
4.4. ESTUDIOS COMPUTACIONALES.	86
4.4.1. Estudios por mecánica molecular.	86
4.4.1.1. Localización y energía de interacción de los cationes orgánicos con la red zeolítica.	88
4.4.1.2. Efecto del agente director de estructura 4BI en la síntesis de zeolita MFI .	89
4.4.1.3. Efecto director de estructura hacia MFI de los cationes bis(imidazolios) en función de la separación de cargas.	93
4.4.1.4. Efecto director de estructura de los cationes 4BI y 1E3MI en la síntesis de MFI .	96
4.4.1.5. Efecto de los agentes directores de estructura en la síntesis de TON .	99
4.4.2. Cálculo de desplazamiento químico de ^{19}F en MFI por Teoría del funcional de la densidad, DFT (Density Functional Theory).	100
4.4.2.1. Métodos.	100
4.4.2.2. Cálculo de ^{19}F en 4BI- MFI .	101
4.4.2.3. Cálculo del desplazamiento químico de ^{19}F en 1E3MI- MFI .	106
4.5. CONCLUSIONES.	108
4.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	111
5. SINTESIS DE ZEOLITAS UTILZANDO LOS CATIONES IMIDAZOLIOS PEQUEÑOS: 1,3-DIMETILIMIDAZOLIO (13DMI), 1,2,3-TRIMETILIMIDAZOLIO (123TMI) Y 134-TRIMETILIMIDAZOLIO (134TMI).	
5.1. INTRODUCCIÓN.	115

5.2. RESULTADOS DE LAS SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO FLURURO.	116
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.	121
5.3.1. <i>Difracción de rayos x.</i>	121
5.3.2. <i>Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).</i>	123
5.3.3. <i>Análisis térmico y químico elemental.</i>	124
5.3.4. <i>Resonancia magnética nuclear (MAS RMN).</i>	126
5.4. ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LA ZEOLITA ITW .	131
5.4.1. <i>Refinamiento Rietveld de los materiales 123TMI-ITW (calcinado y sin calcinar) y 13DMI-ITW.</i>	131
5.4.2. <i>Descripción de estructuras.</i>	145
5.5. CÁLCULOS TEÓRICOS.	149
5.5.1. <i>Modelos estructurales y localización de los cationes orgánicos y aniones fluoruro ocluidos en las estructuras zeolíticas ITW y TON.</i>	149
5.5.2. <i>Estabilidades relativas.</i>	151
5.6. CONCLUSIONES.	154
5.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	156
6. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO LOS CATIONES 1-ETIL-1,3-DIMETILIMIDAZOLIO (1E23DMI) Y 2-ISOPROPIL-1,3-DIMETILIMIDAZOLIO (2iP13DMI) COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA.	
6.1. INTRODUCCIÓN.	161
6.2. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO FLUORURO.	162
6.2.1. <i>Síntesis de zeolitas utilizando el catión 1E23DMI.</i>	162

6.2.2. Síntesis de zeolitas utilizando el catión 2iP13DMI.	168
6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS.	169
6.3.1. Catión 1-etil-2,3-dimetilimidazolio (1E23DMI).	169
6.3.1.1. DRX.	169
6.3.1.2. Análisis térmico y químico. 1E23DMI-ITW.	171
6.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM). 1E23DMI-ITW.	172
6.3.1.4. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN). 1E23DMI-ITW.	173
6.3.1.5. Refinamiento Rietveld de la zeolita ITW sintetizada con el catión 1E23DMI $[C_2H_{13}N_2F]_2[SiO_2]_{24}$ -ITW.	177
6.3.1.6. Análisis térmico y químico. 1E23DMI-MTW.	184
6.3.1.7. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM). 1E23DMI-MTW.	187
6.3.1.8. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN). 1E23DMI-MTW.	187
6.3.2. Catión 2-isopropil-1,3-dimetilimidazolio (2iP13DMI).	190
6.3.2.1. DRX.	190
6.3.2.2. Análisis térmico y químico.	192
6.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).	193
6.3.2.4. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN).	193
6.4. CONCLUSIONES.	196
6.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	197
7. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO EL CATIÓN 2-ETIL-1,3,4- TRIMETILIMIDAZOLIO (2E134TMI) COMO AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA.	
7.1. INTRODUCCIÓN.	201
7.2. RESULTADOS DE LAS SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO FLURURO.	202

7.2.1. Síntesis a 150°C.	202
7.2.2. Síntesis a 175 y 185°C.	204
7.3. HPM-2 (pre- MTF)	208
7.3.1. <i>CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE HPM-2 (pre-MTF).</i>	208
7.3.1.1. Difracción de rayos X.	208
7.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).	211
7.3.1.3. Análisis térmico y químico elemental.	211
7.3.1.4. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN).	213
7.3.1.5. Adsorción de N ₂ de la zeolita MTF .	218
7.3.1.6. Espectroscopia infrarroja (FT-IR).	220
7.3.1.7. Modelo propuesto para HPM-2.	222
7.4. STW (HPM-1).	225
7.4.1. <i>CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE LA ZEOLITA HPM-1.</i>	225
7.4.1.1. Difracción de rayos X.	225
7.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).	227
7.4.1.3. Análisis térmico y químico elemental.	227
7.4.1.4. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN).	229
7.4.1.5. Adsorción de N ₂ de la zeolita STW (HPM-1).	234
7.4.1.6. Espectroscopia infrarroja (FT-IR).	236
7.4.1.7. Refinamiento Rietveld del material 2E134TMI- STW calcinado.	237
7.4.1.8. Descripción de la estructura de HPM-1 calcinada.	240
7.5. ZEOLITA ITW .	245
7.5.1. Difracción de rayos X de la zeolita ITW .	245
7.5.2. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).	247
7.5.3. Análisis térmico y químico elemental.	247
7.5.4. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN).	248
7.5.5. Espectroscopia infrarroja (FT-IR).	251
7.6. CONCLUSIONES.	252

7.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	254
8. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO LOS CATIONES 1-BENCIL-3METILIMIDAZOLIO (1B3MI) Y 1BENCIL-2,3-DIMETILIMIDAZOLIO (1B23DMI).	
8.1. INTRODUCCIÓN.	261
8.2. RESULTADOS DE LAS SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO FLURURO.	262
8.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.	265
8.3.1. <i>Caracterización por DRX.</i>	265
8.3.2. <i>Análisis térmico y químico.</i>	267
8.3.3. <i>Microscopía electrónica de barrido (FE- SEM).</i>	268
8.3.3. <i>Resonancia magnética nuclear (MAS RMN).</i>	269
8.4. ESTUDIOS COMPUTACIONALES.	273
8.4.1. <i>Localización y energía de interacción del catión orgánico 1B3MI con la red zeolítica MFI.</i>	273
8.4.2. <i>Localización y energía de interacción del catión orgánico 1B23DMI con la red zeolítica MFI.</i>	276
8.5. CONCLUSIONES.	279
8.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	281
9. CONCLUSIONES GENERALES.	285

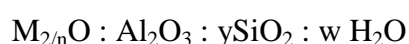
1. INTRODUCCIÓN.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. ZEOLITAS: DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN.

El término zeolita fue acuñado para designar a una familia de minerales que presentaban propiedades particulares, como el intercambio de cationes o la desorción reversible del agua. Debido a esta última propiedad se le dio el nombre de zeolitas, el cual deriva de dos palabras griegas, “zeo”: que ebulle y “lithos”: piedra.

La definición clásica de las zeolitas es que son aluminosilicatos cristalinos microporosos con canales o cavidades de dimensiones moleculares (2 a 12 Å)¹ de la familia de los tectosilicatos, y cuya fórmula química general es:



Donde “n” es la valencia del catión M, “y” es mayor o igual a 2 y “w” es la cantidad de agua contenida en la zeolita. Dado que se trata de tectosilicatos, las zeolitas se caracterizan por su estructura basada en tetraedros TO₄ (T=Si o Al) que comparten todos sus vértices una y sólo una vez con sus vecinos. Por ello, los tetraedros pueden formularse como TO_{4/2} y el estado de oxidación formal del átomo central T determina la posible existencia de cargas en la red: el tetraedro de Si no aporta cargas netas, en tanto que el de Al ha de formularse como AlO_{4/2}⁻. La presencia de estas cargas negativas se compensa mediante los cationes Mⁿ⁺ alojados en los canales o cavidades zeolíticas, frecuentemente hidratados.

Esta definición se aplicaría solo a aluminosilicatos. Sin embargo es posible preparar materiales microporosos con otras composiciones y que son estructuralmente similares a las zeolitas, como por ejemplo las redes cristalinas puramente silíceas [SiO_{4/2}] por lo que una definición más amplia para describir una zeolita podría basarse en su estructura: las zeolitas están constituidas por una red microporosa de tetraedros en la que todos ellos comparten cada uno de sus vértices con uno y solo uno de sus vecinos.² Hoy en día la definición de las zeolitas se basa más que nada en un criterio estructural: son materiales con una estructura tetraédrica como la descrita y con una baja densidad de red (Framework density, FD *siglas en inglés*, número de tetraedros por nm³) la cual es menor de 21 T/nm³, en donde T puede ser átomos de Si, como se mencionó anteriormente o las diferentes sustituciones isomórficas de átomos tetraédricos (Al, B, Be, Ti, Ge...)³.

Actualmente hay 193 “topologías zeolíticas” únicas, más 8 topologías correspondientes a redes interrumpidas microporosas, reconocidas por la Asociación

Internacional de Zeolitas⁴ a cada una de las cuales se les asigna un código de tres letras. En este trabajo dicho código se representará en “negritas” (por ejemplo, **MFI** para el tipo estructural que presenta la zeolita ZSM-5).

Las zeolitas son materiales cristalinos con canales y/o cavidades de tamaño molecular, es decir, son materiales que contienen un sistema de poros o cavidades comparable en tamaño a moléculas no excesivamente grandes. El acceso al interior de los microporos está limitado por la menor apertura que se encuentre en el camino de difusión, por lo que una clasificación de las zeolitas sería en función del tamaño de los microporos, comúnmente valorado a partir del número de tetraedros que forman el menor anillo de un canal (“MR” membered ring, *siglas en inglés*). La Tabla 1.1 muestra una clasificación típica de las zeolitas con respecto al tamaño de poro.

Tabla 1.1. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.

<i>Tamaño de poro</i>	<i>Número de tetraedros (MR)</i>	<i>Diámetro de poro (Å)</i>
Pequeño	8	~4,0
Mediano	10	~5,5
Grande	12	~7,0
Extra grande	>12	>~7.5

La unidad básica primaria para construir un material zeolítico es siempre un tetraedro TO_4 . La unión de estos tetraedros nos generará las subunidades secundarias de construcción (SBU, *siglas en inglés*) (Figura 1.1)⁵, a su vez la unión de estas unidades secundarias de construcción, darán lugar finalmente a las diferentes estructuras zeolíticas. De esta forma se puede establecer una relación estructural entre las distintas redes zeolíticas y el número y tipo de unidades secundarias de construcción que la conforman.

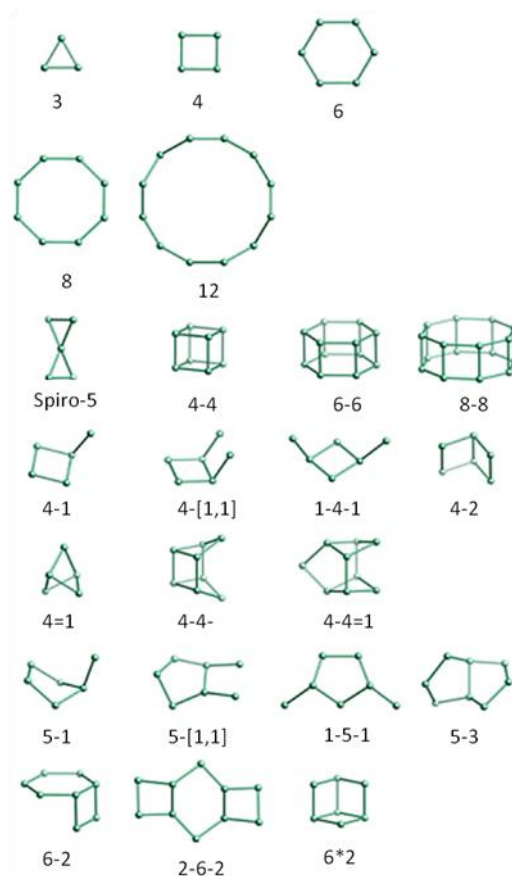


Figura.1.1 Estructuras de las subunidades secundarias de construcción (SBU).

La secuencia y el proceso creciente que lleva desde las unidades primarias de construcción, los tetraedros TO_4 , hasta la estructura final microporosa se observa en los ejemplos de la Figura 1.2. Es importante destacar que ni las SBU de la Figura 1.1 ni los esquemas en la Figura 1.2 pretenden reflejar el modo real en que crecen las zeolitas, siendo simplemente útiles a efectos de comparación estructural.

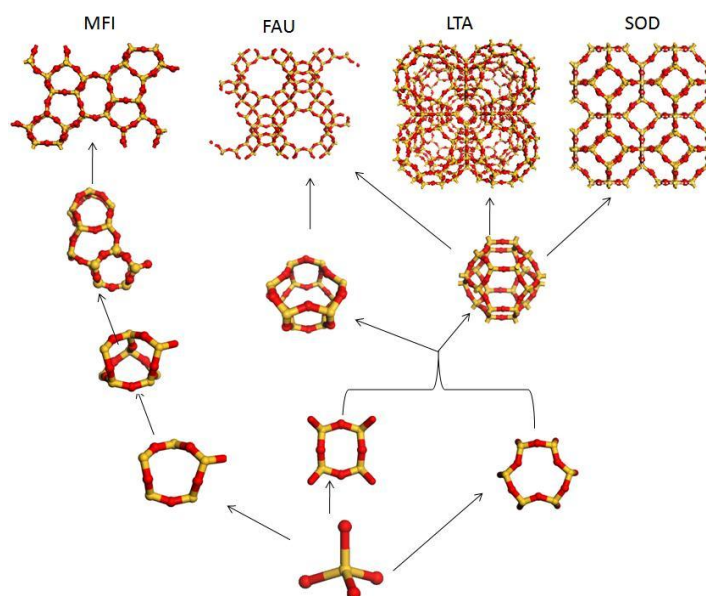


Figura 1.2. Esquema de construcción de algunas estructuras basadas en tetraedros TO_4 .

Atendiendo a la disposición espacial de los canales contenidos en sus estructuras, las zeolitas se pueden clasificar como poseedoras de canales mono, bi o tridimensionales, y se suele expresar como 1D, 2D o 3D. El criterio es el número de direcciones del sistema en las que una molécula puede difundir en el interior de las zeolitas. Esta propiedad de dimensionalidad del sistema poroso de la zeolita es muy importante desde el punto de vista aplicativo ya que determinará la característica de difusión de la molécula en el interior de los canales de la zeolita.

Otra característica importante es la descripción de las cavidades o “cajas” de las estructuras zeolíticas, que pueden ser nombradas de acuerdo al número de anillos que limitan su espacio interior, $[m^n m'^n m''^n \dots]$, donde m es el número de átomos T (por ejemplo Si) que conforman un anillo y el superíndice n corresponde al número de veces que se repite estos anillos en una cavidad. Por ejemplo, la pequeña cavidad llamada *dobles anillos de cuatro tetraedros* (*D4R*, *double 4-ring*, siglas en inglés) puede nombrarse como $[4^6]$, mientras que la llamada caja- β , o caja *sodalita*, puede nombrarse como $[4^6 6^8]$ (Figura 1.3). Las zeolitas que contienen cavidades de acceso limitado por anillos menores de 8 tetraedros son consideradas como zeolitas de dimensionalidad 0 (0D).² Cuando la red de estas zeolitas, con cavidades pero sin poros, es puramente silíceas se denominan clatrasiles.

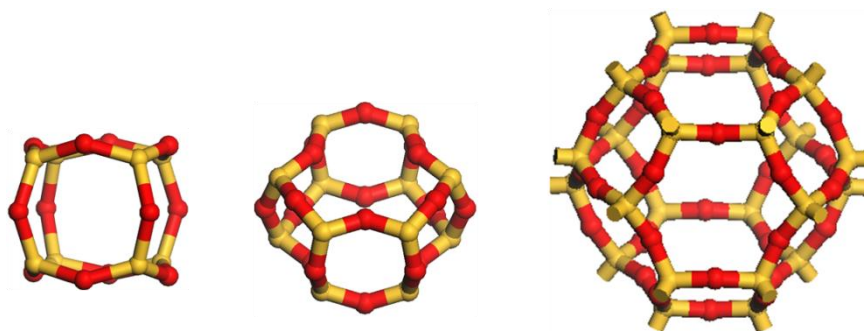


Figura 1.3. Ejemplo de tres tipos de caja reconocidas que pueden pertenecer algunas estructuras zeolíticas $[4^6]$, $[4^6 6^2]$ y $[4^6 6^8]$, de izquierda a derecha.

Si bien las propiedades de estos materiales están relacionadas íntimamente con su estructura, también su composición química juega un papel fundamental, pues dos materiales pueden tener la misma estructura, pero distinta composición química y consecuentemente diferentes propiedades.

1.1.1. Contenido de aluminio en la red: regla de Loewenstein.

Las zeolitas (aluminosilicatos) se pueden clasificar por su contenido de aluminio en la estructura. La regla de Loewenstein establece la prohibición de pares Al-O-Al en tectosilicatos,⁶ lo que puede entenderse como impedimento energético que hace que sea poco favorable el enlace de dos AlO_4 tetraédricos, debido a las repulsiones de carga. Siguiendo estrictamente esta regla, el límite de composición de una zeolita sería $\text{Si}/\text{Al}=1$, caso en el que Si y Al se alternarían para cumplir la regla de Loewenstein. Sin embargo, existe alguna excepción clara a esta regla, como es el mineral denominado bicchulita de estructura **SOD** y composición $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_6)(\text{OH})_2$, que contiene más cantidad de Al, es decir, $\text{Si}/\text{Al}<1$.⁷ Se consideran zeolitas de baja relación Si/Al, con composición $1 \leq \text{Si}/\text{Al} < 5$ y de alta relación Si/Al, con composición $5 < \text{Si}/\text{Al} \leq \infty$.⁸

1.2. PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS.

Las zeolitas presentan una gran diversidad y una amplia versatilidad en cuanto a sus propiedades derivadas de su diversidad estructural y de composición.⁴ Muchas de estas zeolitas se encuentran en la naturaleza pero son las sintéticas las que presentan mayor diversidad estructural y composicional, debido a más de 60 años de investigación en síntesis¹ y por tanto mayores aplicaciones comerciales. Las propiedades características más relevantes de las zeolitas son:

1.2.1 Intercambio iónico.

Las zeolitas que contienen átomos tetraédricos en un estado de oxidación formal inferior a 4 poseen cargas en la red, lo que determina la presencia de cationes compensadores en el interior del sistema de canales y cavidades. Estos cationes poseen generalmente una gran movilidad y es posible intercambiarlos por otros. Si la estructura zeolítica no presenta problemas a la difusión de los cationes, la capacidad de intercambio iónico aumenta con la carga negativa que se soporte en la red, pues aumenta la cantidad de cationes intercambiables presentes. Por tanto la capacidad de intercambio depende de manera general tanto de la estructura (difusión de cationes) como de la composición (concentración y tipo de cationes en la zeolita).

1.2.2 Adsorción.

Las zeolitas ofrecen en general una elevada superficie específica y capacidad de adsorción, debido a la presencia de canales y cavidades en el interior de la estructura. Estos canales son de tamaño uniforme debido a la estructura cristalina, permitiendo el acceso únicamente a moléculas de tamaño inferior al del poro, lo que puede en ocasiones permitir la discriminación molecular por tamaño. Por esta razón las zeolitas se consideran en ocasiones *Tamices Moleculares*.

La composición química de la zeolita juega un papel importante en las propiedades de adsorción ya que, por un lado, la presencia de cationes de compensación reduce el espacio intrazeolítico y, por otro, la composición puede afectar a la polaridad del material, y en función a esta polaridad puede modificarse la adsorción de moléculas según su polaridad. En general, una zeolita es más hidrófila y polar cuanto menor es la relación Si/Al, aunque también la presencia de grupos $\equiv\text{Si-OH}$ en elevada concentración, aumenta la propiedad hidrófila del material.⁹

1.2.3. Carácter ácido – base.

La presencia de elementos T(III) en la red, como el aluminio, generará una carga negativa en la red, la cual será compensada por especies catiónicas. Cuando los cationes que compensan la carga de la red aniónica son protones, se comportan como centros ácidos de tipo Brönsted. El intercambio de los cationes con un ácido diluido, podrá generar centros ácidos. También se pueden generar mediante un intercambio a través de una sal de amonio, donde se intercambian cationes alcalinos y alcalinotérreos del material por iones amonio, y posteriormente la eliminación de amoniaco por calcinación genera los protones.

La acidez depende de la relación Si/Al en la zeolita: cuanto más alta sea la relación Si/Al, la concentración de centros ácidos será menor, pero mayor será su fortaleza ácida. La fortaleza ácida también depende de la estructura, ya que ésta determina los ángulos TOT sobre los O puente y, por tanto, modulan su capacidad para ceder el H^+ .

La basicidad en la estructura de los materiales zeolíticos en forma no-protónica es debida a los oxígenos de la estructura, que son bases de Lewis. Al contrario de los centros ácidos, la fortaleza básica aumenta al disminuir la relación Si/Al. Debido a la

gran variedad de composición de las zeolitas, estas propiedades pueden verse modificadas introduciendo otros elementos T(III).¹⁰

Como ejemplo de la diversidad de propiedades de las zeolitas, las puramente silíceas (SiO₂), objeto de esta tesis, son hidrófobas, no presentan propiedades catalíticas y no tienen capacidad de intercambio catiónico. Por tanto sus propiedades son radicalmente distintas a las típicas. Aún así presentan un gran interés para diversas aplicaciones, incluyendo separación de gases (separación de propano y propeno sobre zeolitas SiO₂-ITW),¹¹ preparación de electruros inorgánicos,¹² o como materiales de baja constante dieléctrica para aplicaciones electrónicas.¹³

En resumen las zeolitas presentan una gran versatilidad en cuanto a sus propiedades tanto estructurales como de composición, y en la Tabla 1.2 se muestra en forma resumida estas propiedades dependiendo de su composición química.²

Tabla 1.2. Propiedades de las zeolitas dependiendo de su composición química.

<i>Composición química</i>	<i>Propiedades.</i>
Aluminosilicatos baja relación Si/Al	Hidrófilo. Polar. Alta capacidad de intercambio catiónico. Actividad catalítica. Baja fuerza acida en forma H ⁺ . Relativamente baja estabilidad térmica e hidrotermal
Aluminosilicatos alta relación Si/Al	Aumenta su hidrofobicidad. Decrece su polaridad. Baja capacidad de intercambio catiónico. Actividad catalítica. Relativamente alta estabilidad térmica e hidrotérmica. Mayor fuerza acida en forma H ⁺ .
Puramente silíceas, SiO ₂ , libres de defectos.	Hidrófoba. Apolar. Sin capacidad catalítica. Sin capacidad de intercambio catiónico. Sin acidez ni basicidad. Muy alta estabilidad térmica e hidrotérmica.
(Alumino) silicatos con substitución de (Al)Si por otros heteroátomos (Ti, Sn, Ga...)	Actividad catalítica dependiendo del heteroátomo.

1.3. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS.

1.3.1. Intercambiadores iónicos.

Debido a la gran capacidad de intercambio, las zeolitas son utilizadas como aditivos en detergentes. Tradicionalmente se han usado polifosfatos, lo que provocaba efectos contaminantes por eutrofización de las aguas. La zeolita NaA tiene una gran selectividad y capacidad de intercambio iónico, y es capaz de ablandar las aguas duras al eliminar el Ca^{2+} y el Mg^{2+} del agua reemplazándolos por iones Na^+ . Un especial uso de las zeolitas como intercambiadores es su utilización para la eliminación de cationes radioactivos, como el $^{137}\text{Cs}^+$ producidos en reactores de fisión nuclear.^{14, 15}

1.3.2. Adsorbentes.

Las zeolitas se emplean en procesos de separación y purificación de gases y líquidos, debido a su capacidad para adsorber de forma selectiva moléculas de distinto tamaño o polaridad: se utilizan en la separación de oxígeno del aire, para eliminar H_2O , H_2S y CO_2 de corrientes gaseosas, como en el gas natural antes de licuarlo para su almacenamiento, para secar hidrocarburos líquidos e hidrogeno, así como para secar y purificar otros compuestos orgánicos.¹⁴

1.3.3. Catalizadores.

Una de las más importantes aplicaciones de las zeolitas es como catalizadores en la industria química y petroquímica, debido a que son materiales que presentan una gran superficie específica, gran cantidad de sitios ácidos, contienen diámetros de poro uniformes en toda su estructura, buena estabilidad térmica, y propiedades de *tamiz molecular*.

Algunas procesos en la petroquímica en donde las zeolitas cumplen la función como catalizadores son: craqueo catalítico, el cual consiste en el fraccionamiento de moléculas pesadas del crudo de petróleo para producir componentes de mayor valor; en la producción de aromáticos y derivados como: etilbenceno, cumeno, p-xileno; en la producción de olefinas.^{14, 16} De igual forma las zeolitas se utilizan como catalizadores en química fina.¹⁷

El tamaño y disposición de los canales y cavidades condiciona los reactivos, intermedios de reacción y productos que se pueden encontrar en el interior de estos materiales y cuales pueden difundir al exterior. Este concepto se conoce como selectividad de forma y fue utilizado por primera vez por Weisz y Frilette en los años 60.^{16, 18} Podemos distinguir varios tipos, dependiendo si el tamaño de poro limita la entrada de la molécula, la formación de ciertos estados de transición o la difusión de productos.¹⁹

-La selectividad al reactivo, ocurre cuando sólo una parte de las moléculas de la mezcla reaccionante son lo suficientemente pequeñas para difundir a través de los poros de la zeolita (Figura 1.4).



Figura 1.4. Esquema ilustrativo de la selectividad de forma de los materiales zeolíticos a los reactivos (craqueo preferente de hidrocarburos lineales).

-La selectividad al producto, se produce cuando algunos de los productos que se forman dentro de los poros son demasiado voluminosos para que difundan, obteniéndose el producto que se difunda del poro. (Figura 1.5).

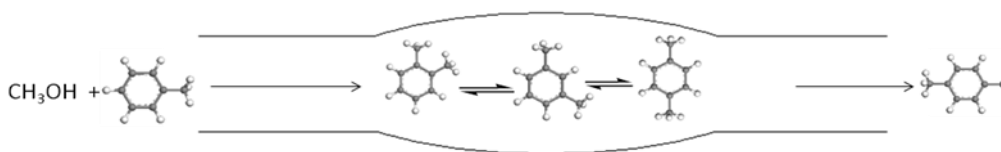


Figura 1.5. Esquema ilustrativo de la selectividad de forma de los materiales zeolíticos a los productos (metilación selectiva de tolueno a p-xileno).

- La selectividad al estado de transición, se produce cuando el volumen de ciertos productos intermedios situados dentro del canal de la zeolita es tal que solamente algunos de los posibles estados de transición pueden formarse, lo que determina la selectividad global de la reacción. (Figura 1.6).

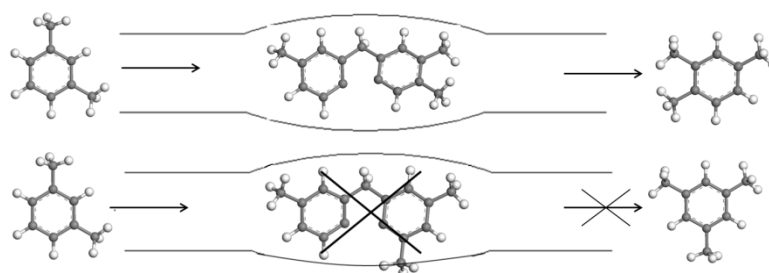


Figura 1.6. Esquema ilustrativo de la selectividad de forma de los materiales zeolíticos al estado de transición (desproporción selectiva de m-xileno).

1.3.4. Recubrimientos de baja constante dieléctrica k .

Para la continua evolución y desarrollo de microprocesadores más rápidos e incluso más baratos, es necesario que el tamaño de los circuitos integrados disminuya gradualmente. Esto conlleva solucionar algunos problemas, como las perturbaciones causadas por la diafonía (*crosstalk*, perturbación que la señal transmitida por un circuito produce en otro circuito). Por lo que, para combatir estos problemas, las industrias de semiconductores deben de desarrollar un remplazo de los tradicionales materiales dieléctricos hechos de sílice amorfa, usada como aislante entre los transistores. Este nuevo material debe tener una baja constante dieléctrica (*constante k*), con un valor k entre 2,2 y 2,6, en comparación al de la sílice amorfa, $k \sim 4$, por lo que estos requisitos imponen grandes restricciones y retos para los materiales que se puedan utilizar para esta aplicación.

Actualmente las zeolitas puramente silíceas se investigan como materiales dieléctricos para sustituir a los materiales usados anteriormente.²⁰ Las zeolitas puramente silíceas presentan grandes ventajas para esta aplicación ya que, ante todo, se observa que presentan un bajo valor de k ($\sim 2,2$), pues una de las formas de reducir este valor es introducir porosidad a la sílice. Estos materiales también tienen gran resistencia mecánica, microporosidad uniforme, alta conductividad térmica, así como una alta hidrofobicidad necesaria para evitar que la presencia de agua en los poros aumente el valor de k .^{13, 21}

1.3.5. Membranas zeolíticas.

El uso de membranas zeolíticas ha despertado gran atención durante los últimos 20 años.²² Las membranas zeolíticas tienen un gran potencial industrial, como en la separación de gases, pervaporación²³ o catalizadores usados en reactores catalíticos de membrana.²⁴ Estas membranas presentan una alta estabilidad a temperaturas elevadas al igual que una gran estabilidad química, incluso resistencia a la corrosión. Algunas estructuras zeolíticas investigadas para el desarrollo de estas membranas han sido **LTA**, **MFI** (silicalita-1), **FAU**.^{25, 26}

Debido al continuo desarrollo en la industria petroquímica, en particular en el campo de reactores catalíticos, ha surgido paralelamente el desafío de innovar catalizadores más eficientes. En el caso de los reactores de membranas, las zeolitas son los candidatos ideales para la preparación de membranas catalíticas, ya que además de sus buenas propiedades como catalizadores, incrementando el rendimiento y la selectividad del producto, existe una gran cantidad de zeolitas que pueden ser utilizadas como membranas zeolíticas.^{27, 28, 29}

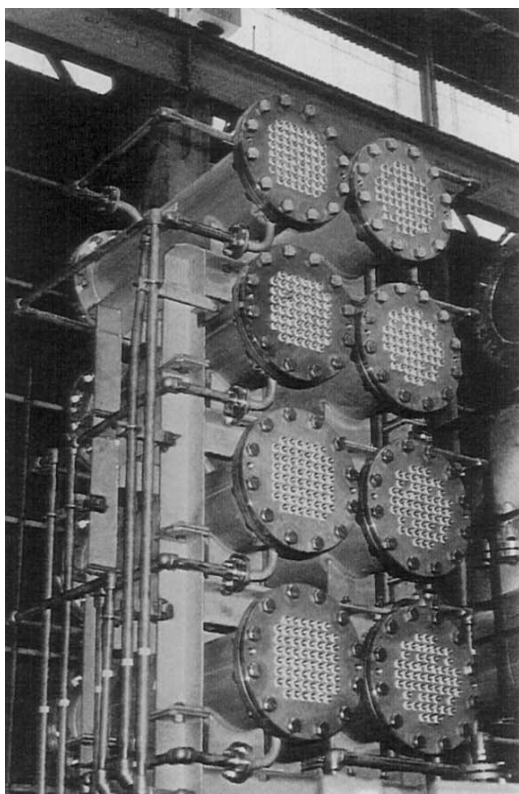


Figura 1.7. Imagen de la primera planta a gran escala usando membranas zeolíticas, por Mitsui & Co.Ltd, separando mezcla de alcohol/agua

La pervaporación permite la separación de algunas mezclas que son difíciles o imposibles de separar por destilación (mezclas azeotrópicas, por ejemplo), extracción o adsorción. Por lo que este proceso se ha ganado una gran aceptación en la industria química. Esta técnica se ha aplicado a la deshidratación de líquidos orgánicos (etanol, propanol, etc.) (Figura 1.8). La membranas zeolíticas, específicamente la zeolita LTA (NaA), es utilizada industrialmente a gran escala, por Mitsui & Co.Ltd. en Japón, en la separación de una mezcla agua/alcohol por medio de pervaporación (Figura 1.7).³⁰ La mayoría de las membranas zeolíticas utilizadas para el secado de alcohol/agua son hidrofílicas, pero

recientemente Kuhn y colaboradores han reportado el uso de membranas zeolíticas hidrofóbicas (MFI puramente silíceas), aunque no de forma comercial aun, para la misma aplicación descrita anteriormente.³¹ Este tipo de membranas zeolíticas puramente silíceas son más estables tanto química como térmicamente.³²

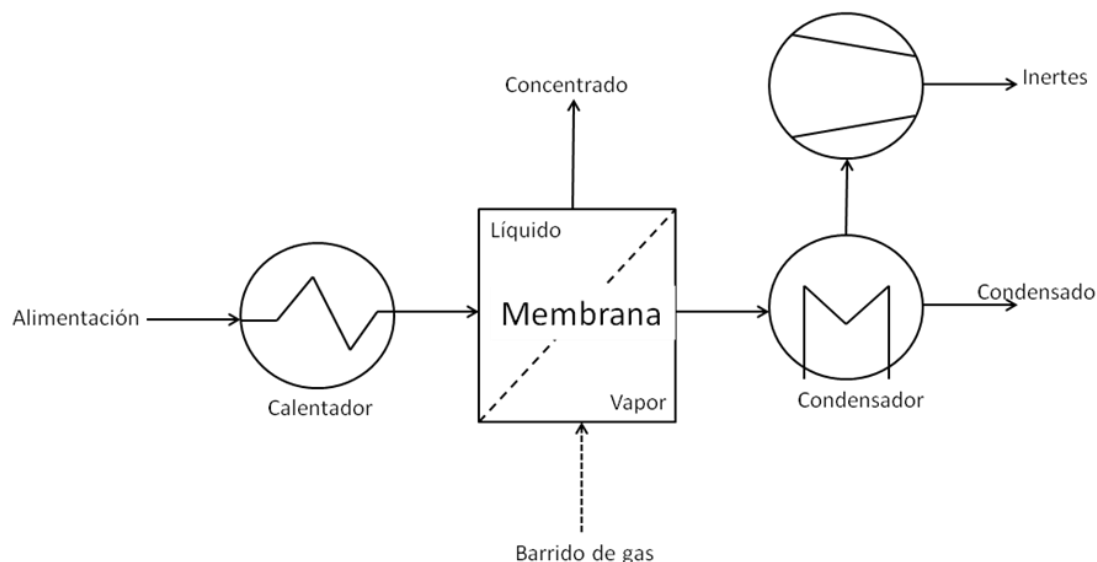


Figura 1.8. Representación esquemática de un proceso de pervaporación.

1.3.6. Electruros inorgánicos.

Un electruro es un material iónico en el que el anión es un electrón.^{33, 34} Se pueden considerar como “electruros alcalinos disueltos” las disoluciones formadas al disolver metales alcalinos en amoníaco líquido,³⁵ de las que es posible aislar electruros alcalinos sólidos al añadir criptandos a esas disoluciones amoniacaes.^{36, 37} Sus propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas podrían ser utilizadas en una gran variedad de aplicaciones. Sin embargo se sabe que estos materiales se descomponen a temperaturas por encima de -40°C y que son sensibles al aire y la humedad, por lo que su manejo se torna complicado. En trabajos recientes se ha demostrado que las zeolitas son una alternativa para la típica preparación de electruros inorgánicos. Al introducir vapores de metales alcalinos en zeolitas SiO_2 , éstos se ionizan, separándose físicamente cationes y electrones, que se alojan en distintas cavidades y canales, donde la propia SiO_2 los mantendría separados. Gracias a que las zeolitas presentan una buena estabilidad tanto térmica como hidrotérmica y a su propiedad hidrofóbica (zeolitas puramente silíceas), estos electruros inorgánicos basados en zeolitas mejoran su estabilidad para su síntesis y sus posibles aplicaciones basadas en la emisión de electrones inducida por luz o calor o en su uso como potentes agentes reductores.^{36, 12}

1.3.7. Antenas fotónicas.

Una antena fotónica está compuesta por una organización de multi-componentes en el que varios cromóforos (responsables del color de las moléculas), son capaces de absorber la luz incidente y canalizar la energía que emiten por excitación (emitiendo diversos colores) en un componente receptor.³⁸

Calzaferri y colaboradores han propuesto la utilización de zeolitas (específicamente la zeolita L) como soporte de un material capaz de almacenar y transportar esta energía por excitación, para crear antenas fotónicas. Los canales unidimensionales de la zeolita L están habilitados para ocluir complejos colectores de luz (ej. *clorofila a*), capaces de captar la luz y transportarla en cualquier dirección que se desee del canal. La parte central del canal de la zeolita es llenada por moléculas donadoras (pironina, Py^+), y en los extremos con moléculas receptoras (oxonina, Ox^+), la luz es recogida por la molécula donante, que se excita por la absorción de un fotón incidente, excitación que va migrando hacia otra molécula vecina hasta llegar al receptor y capturarla (*antena fotónica bidireccional*)^{38,39}. Estos materiales podrían ser utilizados como pigmentos, como una nueva generación de LED, láseres a nivel de nanoescala o en celdas solares.

1.3.8. Sensores.

Muchos sensores están basados en la absorción o adsorción del componente analítico, a partir de un gas o un líquido. Los parámetros más importantes en el funcionamiento de un sensor son su selectividad y su sensibilidad. Los materiales porosos que muestran gran superficie y canales bien definidos, como las zeolitas, han demostrado un gran potencial para esta aplicación.^{40,41}

Comes y colaboradores han reportado una estrategia para el anclaje covalente de colorantes en el interior de los canales de una zeolita silíceo, demostrando su uso como sensores químicos cromogénicos para la discriminación visual de moléculas. Esto generará una mayor especificidad molecular, presentará un efecto estérico y aumentará la selectividad del sensor.^{42, 43, 44}

1.4. SINTESIS HIDROTHERMAL DE MATERIALES ZEOLITICOS.

Las zeolitas son materiales que se pueden encontrar en la naturaleza, pero también son materiales que pueden ser sintetizados en el laboratorio, pero en ambos casos generalmente se forman en presencia de agua a temperaturas moderadas, aunque también existen ejemplos en los que el agua se sustituye por un disolvente orgánico,^{45, 46} e incluso existen ejemplos de síntesis en ausencia de disolventes.^{47, 48} En general las zeolitas se sintetizan en el laboratorio por métodos solvotermales y más generalmente hidrotermales. Existen estructuras zeolíticas en la naturaleza que tienen su contraparte sintéticas. Así mismo, se tienen estructuras sintéticas que en la naturaleza no se encuentran y zeolitas naturales sin contraparte sintética.

Los primeros intentos para obtener materiales zeolíticos, en el laboratorio, trataban de imitar a la naturaleza, es decir, se realizaban síntesis a temperaturas próximas a 200°C y presiones elevadas usando vidrios volcánicos o silicatos naturales. Milton y Barrer fueron los pioneros en la síntesis hidrotermal a principios de los años 40, formando las bases para la síntesis de materiales zeolíticos tal y como se entiende hoy en día. Barrer estudiaba la conversión de fases conocidas, bajo la acción de disoluciones concentradas de sales a altas temperaturas (170-270°C), sintetizando una zeolita sin análogo natural conocida como **KFI** (ZK-5).^{1, 49} Milton por su parte introdujo en su síntesis el uso de materiales de partida más reactivos (silicato y aluminato sódico) y empleando condiciones de síntesis más suaves de cristalización, lo que generó el descubrimiento de nuevas estructuras zeolíticas, y junto con Breck ya tenían sintetizadas 20 zeolitas a principios de los 50, entre ellas, las zeolitas A y X,⁵⁰ cuyas propiedades y usos comerciales impulsaron enormemente la investigación en zeolitas

En la siguiente década se produjeron numerosos acontecimientos tanto en nuevos descubrimientos de estructuras como en las técnicas de síntesis de zeolitas. Por ejemplo, en los años 60 se empezó el estudio de introducir cationes de amonio cuaternarios, lo cual tuvo gran impacto, dando lugar a las primeras zeolitas sintetizadas en laboratorio con un alto contenido en sílice ($5 < \text{Si/Al} < 100$), como la zeolita Beta utilizando el catión tetraetilamonio,⁵¹ y posteriormente, en 1972, la zeolita ZSM-5.⁵² El uso de aniones fluoruro en la síntesis de zeolitas, en los 70, fue introducido por primera vez por Flanigen y Patton.⁵³ En los 80, se descubrió una familia completamente nueva de materiales microporosos cristalinos, los aluminofosfatos (AIPOs).⁵⁴

1.4.1. Cinética de cristalización.

Las zeolitas son consideradas termodinámicamente fases metaestables, por lo que se entienden como productos que sólo cristalizan si están favorecidos cinéticamente. Se sigue la regla de Ostwald: las fases metaestables tienden a transformarse en fases termodinámicamente más estables. En el caso de zeolitas (ej. puramente silíceas), terminarían cristalizando fases más densas y estables (ej. cuarzo), cuando el sistema se deja cristalizar durante un tiempo lo suficientemente largo. Gran parte del “arte” de la síntesis de zeolitas se ha centrado en torno al descubrimiento de las condiciones óptimas para tratar de controlar la cinética de los productos. La cristalización está controlada por la etapa de nucleación y es posible favorecer una fase metaestable mediante una estabilización energética que, incluso si no la convierte en la fase termodinámicamente más estable, puede favorecer la formación de núcleos viables.⁵⁵ Por ejemplo, las sustancias orgánicas usadas como agentes directores de estructura generalmente no producen una estabilización de la zeolita tan grande como para convertirla en la fase termodinámicamente más estable, pero aún así pueden favorecer su nucleación y cristalización.⁵⁶

La cristalización de zeolitas ha de enmarcarse en el comportamiento general en donde la agregación de los precursores en medio fluido produce la precipitación bajo una reacción de polimerización de Si-O-T (T= Al, Si, etc.) (Figura 1.9). Las etapas que se distinguen en la cristalización de zeolitas son: periodo de inducción, nucleación y crecimiento cristalino.⁸

-El periodo de inducción comprende el tiempo entre que se prepara y calienta el gel de síntesis hasta el punto en que aparece el primer producto cristalino detectable. Este periodo (τ) se divide en distintas etapas (Ecuación 1.1), siguiendo la teoría clásica de nucleación.⁵⁷

$$\tau = t_r + t_n + t_g \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

donde, t_r se refiere al tiempo de relajación, es decir, el tiempo que requiere el sistema para lograr un estado cuasi estacionario de distribución de las especies en la mezcla de los reactivos. En el caso de las zeolitas esta etapa se refiere a las reacciones de equilibrio que se producen en el gel de síntesis, a la temperatura de cristalización. t_n , es el tiempo necesario para la formación de núcleos estables y t_g , es el tiempo para que crezca un núcleo lo suficiente para ser detectable.⁵⁸

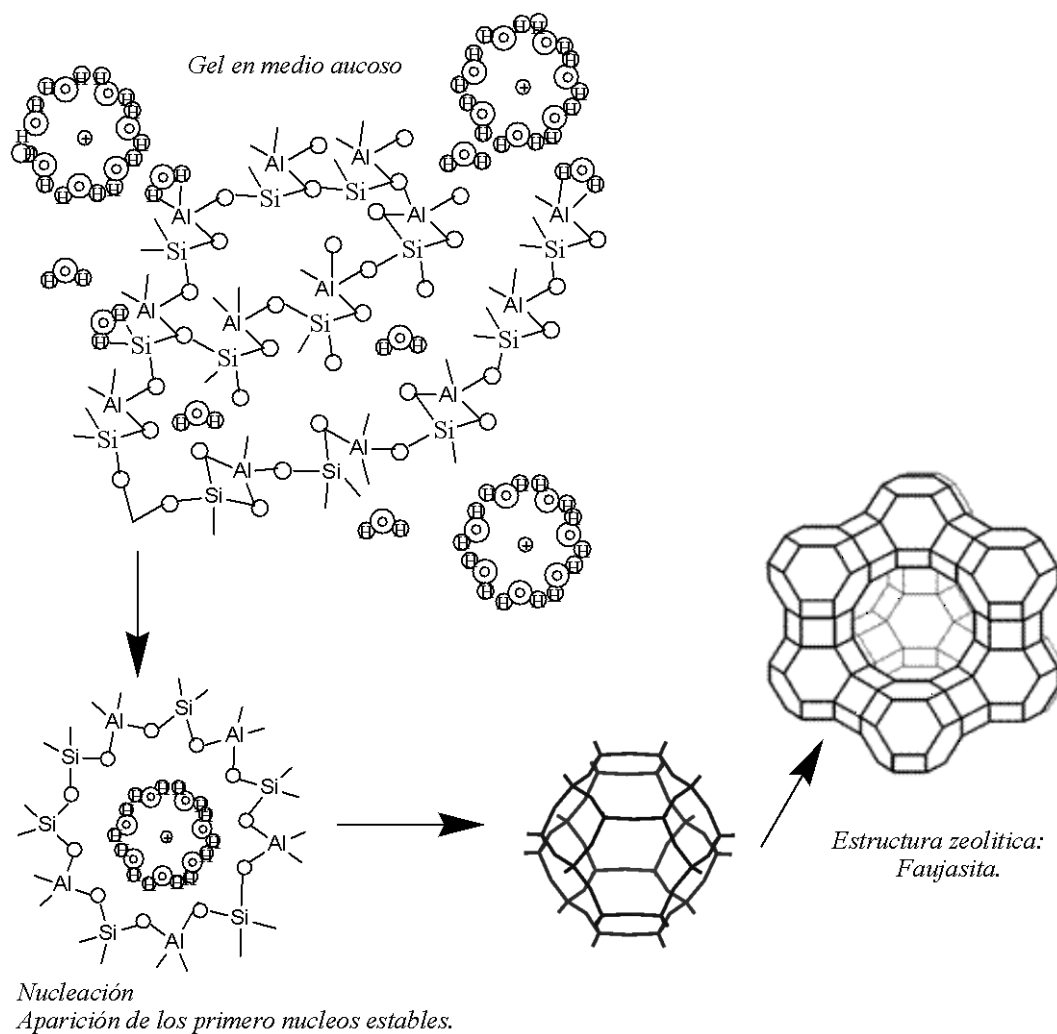


Figura 1. 9. Esquema ilustrativo de la formación de núcleos de los cristales zeolíticos.⁵⁹

La nucleación consiste en la aparición espontánea de núcleos viables que alcanzan un tamaño crítico, y producen el crecimiento de los cristales.

La formación de estos núcleos viables depende de las energías libres de Gibbs, en la que la energía libre neta del proceso, ΔG_j , de cristalización por agregación de j unidades depende de tres términos, y viene dada por la siguiente Ecuación 1.2.

$$\Delta G_j = \Delta G_f + \Delta G_i + \Delta G_t \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

donde:

ΔG_i , es la energía libre de la interface entre los núcleos y el medio que los rodea, es positiva y se oponen a la nucleación.

ΔG_t , es la energía libre de tensión entre los núcleos que se están desarrollando y la matriz del medio en el que se están formando. De igual forma que la energía anterior, es positiva.

ΔG_f , es energía libre de formación, la cual es negativa.

Esta última energía, energía libre de formación, ΔG_f , y la energía de tensión, ΔG_t , son proporcionales al número de unidades j que se van agregando, mientras que la energía libre de interfase, ΔG_i , es proporcional a la superficie del núcleo, por lo que la ecuación anterior queda de la siguiente forma, Ecuación 1.3:

$$\Delta G_j = Bj^{2/3} + Cj - Aj \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

donde A, B y C son constantes. Para valores pequeños de j , la energía de formación neta, ΔG_j , sería positiva, y los núcleos serán inestables. Como j va aumentando más rápidamente que $j^{2/3}$ la energía de formación (ΔG_j) pasará por un máximo, es allí donde los núcleos tendrán la misma probabilidad tanto de ganar como de perder unidades precursoras.

-El crecimiento cristalino: Cuando los núcleos superan ese máximo de energía (tamaño crítico) la agregación de más unidades disminuye su energía, convirtiéndose en núcleos estables que crecen espontáneamente.⁸

Posteriormente los nutrientes empiezan a escasear hasta su agotamiento. En la Figura 1.10 se ilustra una curva típica de cristalización de zeolitas, con las diferentes etapas comentadas.

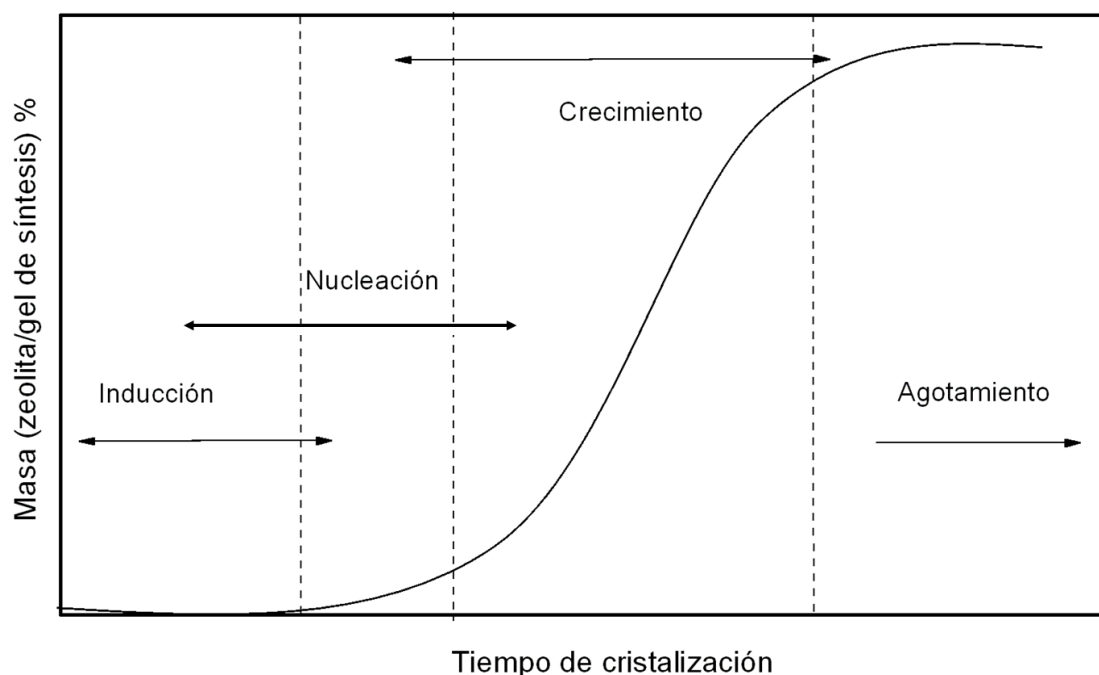


Figura 1.10. Esquema ilustrativo de la cristalización de una zeolita

1.5. FACTORES DIRECTORES DE ESTRUCTURA EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS.

Desde la década de los 90 se ha puesto gran atención en estudios específicamente encaminados a comprender mejor la selectividad de fase de una cristalización zeolítica y con ello se ha logrado identificar algunos “factores directores de estructura” entre los cuales hay que destacar el papel que desempeñan las especies orgánicas, especialmente catiónicas,^{60, 61, 62, 63} el uso de aniones fluoruro,³ la sustitución isomórfica del Si por otros átomos diferentes (Ge, Ga, P, Zn...etc.)² y la variación en la concentración del gel de síntesis.⁶⁴

1.5.1. Cationes orgánicos como agentes directores de estructura (SDA).

Una de las estrategias para sintetizar una nueva estructura zeolítica, o para controlar la estabilidad de ésta, se enfoca en el diseño de moléculas orgánicas y en la búsqueda de las condiciones óptimas para que estas moléculas presenten una buena capacidad de director estructural. Los agentes directores de estructura (*Structure Directing Agents*, SDA, siglas en inglés), generalmente cationes orgánicos, se diseñan con tamaño y forma determinada, buscando las condiciones en donde el SDA tenga una mayor especificidad geométrica para la estructura que se esté intentando cristalizar.

Durante varios años el termino *template* fue utilizado para el uso de cationes orgánicos en la síntesis de zeolitas, ya que la noción que se tenía de éstos era que ayudaban a la cristalización de la zeolita mediante un efecto específico de llenado de las cavidades, suponiendo que el tamaño y forma del catión orgánico determinaba de alguna manera el tamaño y forma de los canales de la zeolita. Sin embargo, el efecto director puede ser más o menos específico dependiendo de si hay o no una fuerte interacción y una buena correspondencia entre las cavidades de la zeolita y el catión orgánico. Actualmente se tiende a reservar el término *template* para casos en los que sí existe una gran especificidad en el efecto director, una fuerte interacción y una alta correspondencia catión-cavidad.

Algunas estructuras zeolíticas pueden cristalizar de una manera inespecífica, esto es, cuando las condiciones son adecuadas para la cristalización de una zeolita, pero los efectos directores de estructura son muy poco específicos se obtienen las denominadas estructuras por defecto, “*default structures*”.⁶⁵ En estos casos el agente

director simplemente ocupa el poro sin proporcionar una gran interacción y se forma una zeolita que es muy estable de por sí.

El caso de la zeolita ZSM-18, código estructural **MEI**, es un buen ejemplo con el que se suele ilustrar el efecto de “*template*”. Esta zeolita presenta anillos peculiares de 3 tetraedros y se obtiene utilizando un catión orgánico tricuaternario con triple carga (Figura 1.11).^{66, 67}

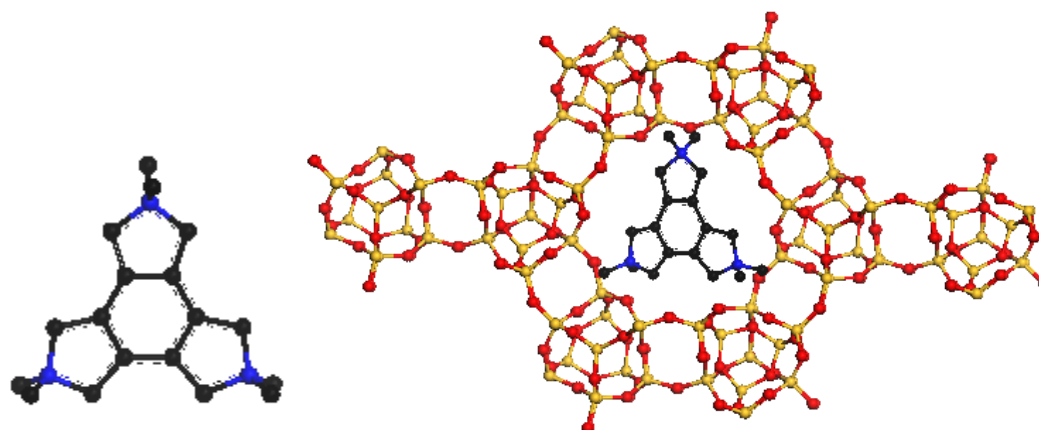


Figura 1.11. Estructura molecular del catión $C_{18}H_{36}N_3^{3+}$ (izquierda), zeolita ZSM-18 sintetizada con el catión $C_{18}H_{36}N_3^{3+}$ (derecha).

A pesar de que esta molécula es difícil de sintetizar, presenta el tamaño y forma adecuada que se ajusta perfectamente a los canales que presenta la zeolita ZSM-18. Usando modelos moleculares se diseñaron dos nuevos “*templates*”, basados de igual forma en cationes orgánicos tricuaternarios: aunque tenían buenos rendimientos al ser sintetizados, era necesario el uso de semillas para la obtención con buena cristalinidad de ZSM-18.⁶⁸ Pero recientemente G. Want y colaboradores han reportado un nuevo sistema de síntesis para la zeolita UZM-22 (también con código estructural **MEI**), basado en el mecanismo de desajuste de densidad de carga (*Experimental Charge Density Mismatch, ECDM*) desarrollada por investigadores de UOP, el cual se basa en el uso de dos *templates*, ajustando las condiciones para encontrar una doble acción de dirección de estructuras.⁶⁹ En este caso, usaron cationes Li y/o Sr y el catión colina (N,N,N-trimetiletanolamonio) como *template*, consiguiendo así, una mejor estabilidad de la estructura al calcinar y una fácil ruta para obtener una gran cantidad de material, permitiendo de este modo una extensa evaluación de sus propiedades químicas y físicas.⁷⁰ Esta doble acción de dirección estructural se consigue preparando el gel de síntesis, usando primeramente el catión colina, que en principio no podrá cristalizar debido a un desajuste entre la alta densidad de carga del gel de síntesis (baja relación

Si/Al), y la baja densidad de carga del catión. El segundo paso es la adición del segundo director de estructura al gel de síntesis, es decir, los cationes Sr y/o Li, que presentan una mayor densidad de carga e inducirán la cristalización. Debido a que estas especies son más específicas hacia la dirección estructural de una fase zeolítica, se suelen añadir cantidades sub-estequiométricas con respecto al heteroátomo de Al, para que no pueda ser dominante en la dirección estructural.

Algunos factores que influyen en la capacidad de dirección estructural de los SDA son, su tamaño, forma, rigidez y densidad de carga.^{60, 71, 72}

El efecto *template* y la cristalización de estructuras por defecto definen los extremos específico e inespecífico, respectivamente, de los efectos directores de estructura por parte de especies químicas que terminan ocluidas en la zeolita. En general, los agentes directores de estructura estabilizan, en mayor o menor medida, la zeolita que se forma, siendo los contactos de van der Waals las interacciones dominantes.⁶⁰

Por otra parte, recientemente se ha determinado que, al menos en un caso, la interacción de la zeolita con el agente director de estructura (SDA) no se limita a un simple llenado de poro y contactos de van der Waals, si no que existen efectos de transferencia electrónica que ayudan a estabilizar una determinada estructura: en la zeolita **ITW**,⁷³ puramente silíceica, usando el catión 1,3,4-trimetilimidazolío y aniones fluoruro, existe una transferencia de carga fuertemente deslocalizada tanto del catión orgánico como del anión fluoruro a la red SiO₂. Esta transferencia de carga aumenta la polaridad del enlace Si-O, haciéndolo más iónico y menos dirigido y flexibilizando y estabilizando así una red que para una composición SiO₂ está fuertemente tensionada⁷³ debido a la presencia de dobles anillos de cuatro tetraedros (llamados D4R, "*double four-rings*"). Existen estudios recientes donde se demuestra que el catión 1,3,4-trimetilimidazolío es capaz de transformar la zeolita **TON** (una típica estructura por defecto) a **ITW**, a pesar de que en ausencia de cationes y fluoruro la zeolita **TON** es más estable, por ser más densa y carecer de D4R, que la zeolita **ITW**.⁷⁴

Existen algunas tendencias sobre las propiedades que pueden influir en la capacidad como agentes directores de estructura de las moléculas orgánicas usadas como SDA:

i) *Tamaño y forma del SDA, temperatura*: El tamaño de la molécula lleva una gran relación con el tamaño del poro y/o cavidad que posee la estructura que cristaliza. Sin embargo la temperatura juega un papel importante, pues Gies y colaboradores

observaron que aminas de forma globular que estabilizan clatrasiles a una cierta temperatura, sin embargo al aumentar la temperatura tienden a producir estructuras con cajas de mayor tamaño.⁶⁰ Respecto a la forma, las aminas globulares suelen favorecer la cristalización de zeolitas con cajas, como los clatrasiles, mientras que el uso de aminas lineales largas pueden favorecer zeolitas con poros unidimensionales y el de aminas ramificadas o con substituyentes voluminosos el de zeolitas con sistemas de poros bi- o tridimensionales.⁶⁰

ii) *Flexibilidad del SDA*. La flexibilidad de la molécula que se utilice como agente director de estructura es un factor importante que debe de ser considerado, ya que, si la molécula tiene un grado de flexibilidad conformacional alto, puede adoptar una variedad de formas, llenar diferentes espacios intrazeolíticos y, por tanto, estabilizar diferentes estructuras zeolíticas.⁷²

iii) *Carácter hidrofóbico del SDA*. La hidrofobicidad que pueda presentar un SDA es otro factor importante en la dirección de estructuras zeolíticas. El SDA debe de tener cierto grado de hidrofobicidad para obtener una buena interacción *host/guest* para estructuras zeolíticas puramente silíceas, ya que estas presentan un carácter hidrofóbico. Pero si la molécula presentara una hidrofobicidad demasiado alta implicaría una baja solubilidad en agua y por lo tanto los efectos del SDA se perderían.

Kubota y colaboradores realizaron estudios para determinar la hidrofobicidad de diferentes cationes orgánicos, en donde disolvían una cantidad del SDA (en forma de sal) en agua y estudiaban su transferencia a cloroformo, para obtener una correlación entre el porcentaje de transferencia y el cociente entre el número de átomos de carbono y los átomos cargados de N (C/N^+).⁷² De acuerdo a estos autores el comportamiento como agentes directores de estructura suele ser mejor en la síntesis de zeolitas puramente silíceas (o presentando un alto contenido en sílice) si la molécula presenta generalmente una relación C/N^+ entre 10 y 16 que corresponde a un porcentaje medio de transferencia a cloroformo (hidrofobicidad intermedia).

iv) *Cargas*. La distribución de cargas del catión juega también un papel importante en la síntesis de zeolitas. La carga positiva de la molécula orgánica equilibrará las cargas negativas de la red zeolítica, debida a la presencia de átomos tetraédricos con número de oxidación formal inferior a +3 (por ejemplo Al) o a defectos de conectividad (SiO^-) cuando la síntesis se lleva a cabo en medio OH. Sin embargo, para zeolitas puramente silíceas sintetizadas por la vía del flúoruro (ver siguiente

epígrafe, 1.5.2) que en general no presenta defectos de conectividad (tipo SiO^- o SiOH), la carga introducida por los cationes orgánicos será compensada por los aniones F^- , que se encuentran ocluidos preferentemente en pequeñas cavidades. Esta localización preferencial del fluor puede inducir en determinados casos una orientación del catión orgánico utilizado como SDA.⁷⁵

1.5.2. Síntesis de zeolitas en medio fluoruro.

Es habitual que la síntesis de zeolitas se lleve a cabo en medio hidróxido, el cual actúa como mineralizante, ayudando a la sílice o aluminio a disolverse, y como catalizador, ya que cataliza la rotura y formación de los enlaces Si-O-T (T = Si, Al, etc.). A esta estrategia de síntesis se le conoce como “vía alcalina” y lógicamente se trabaja a pH elevado. Por otro lado, es posible sustituir estos aniones hidróxido por aniones fluoruro, los cuales también actúan como catalizador, rompiendo y reconstruyendo los enlaces Si-O-T. Esta “vía fluoruro”, fue utilizada por primera vez por Flanigen y Patton a finales de los 70, sustituyendo los aniones hidróxidos por aniones fluoruros, para producir la síntesis de una zeolita **MFI** puramente silíceo (silicalita).⁵³ Más adelante esta vía fue explorada por Guth, Kessler y colaboradores en los años 80 tanto en sistemas puramente silíceos como en aluminosilicatos, aluminofosfatos y otras composiciones,⁷⁶ y desarrollado aún más para zeolitas puramente silíceas (SiO_2), por Cambor y colaboradores en la década de los 90.³ Estos investigadores descubrieron mediante esta ruta una serie de nuevas estructuras zeolíticas como **ITE**,⁷⁷ **IFR**,⁷⁸ **ISV**,⁷⁹ **ITW**,¹¹ **ITH**,⁸⁰ y **BEC**.⁸¹ También fueron capaces de obtener por primera vez en forma de SiO_2 algunas estructuras zeolíticas ya conocidas para otras composiciones (**CHA**,⁸² **BEA***,⁸³ **MTF**,⁸⁴)

Es de gran interés la química de los aniones fluoruro en la síntesis de zeolitas por varias razones:

i) La síntesis se produce a pH cercanos al neutro, por lo que ese parámetro ya no es tan decisivo al cristalizar la zeolita.

ii) En ausencia de Al, B, u otros elementos tetraédricos, con número de oxidación $<+4$, el propio fluoruro compensa la carga del catión orgánico.

iii) Las zeolitas de composición SiO_2 sintetizadas por la “vía alcalina” presentan una gran cantidad de defectos de tipo $\equiv\text{Si-O}^-$, debido a la necesidad de compensar la carga introducida por los cationes orgánicos.

iv) Las zeolitas sintetizadas por la “vía fluoruro”, en general no presentan defectos estructurales, o los presentan en mucha menor proporción.

Las zeolitas de composición SiO_2 obtenidas por esta vía contienen idealmente cantidades equimolares de catión orgánico ocluido en los poros o en grandes cavidades de la zeolita, y de aniones fluoruro ocluidos en pequeñas cavidades bien definidas, observando en estudios anteriores distintas interacciones con el silicio (Figura 1.12):

a) Los aniones F^- pueden interaccionar con un Si que forma parte de la cavidad donde se encuentra ocluido el F^- , dando lugar a una especie pentacoordinada $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$, con geometría de bipirámide trigonal, caracterizada por una señal en los espectros de RMN de ^{29}Si en el rango de -140 a -150 ppm, correspondiente a Si pentacoordinado (Figura 1.12-izquierda).^{85, 86, 87} Con frecuencia esta señal está desdoblada por acoplamiento J , sin que eso implique que haya más de un entorno $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$.⁸⁷

b) Otra situación, “dinámica”, se produce a temperatura ambiente cuando el F^- “salta” entre distintos Si que conforman la cavidad, cambiando éste su coordinación entre tetra y pentacoordinado. Este proceso se caracteriza por una señal ancha en RMN de ^{29}Si en la región entre -120 y -140 ppm, es decir, en la región intermedia entre las correspondientes a Si tetra- y pentacoordinado (Figura 1.12-centro). Este movimiento se congela al bajar la temperatura, dando lugar a una situación como la descrita en el párrafo anterior.

c) Por último, una tercera situación se produce cuando el F^- se encuentra dentro de un doble anillo de cuatro miembros (D4R, cubo de 8 tetraedros $\text{SiO}_{4/2}$), en cuyo caso no se observa ninguna de las interacciones mencionadas y todos los Si se mantienen en coordinación tetraédrica (Figura 1.12-derecha).

Se ha atribuido al F^- un papel de director de estructura debido a que existen ciertas estructuras que solo se pueden sintetizar bajo esta vía, en particular todas aquellas de composición SiO_2 que contienen unidades D4R tales como **AST**, **ITW**, **ISV**, **ITH**, **BEC** en las que además se demuestra que los aniones fluoruro quedan ocluidos dentro de las cavidades D4R.^{3, 88, 89}

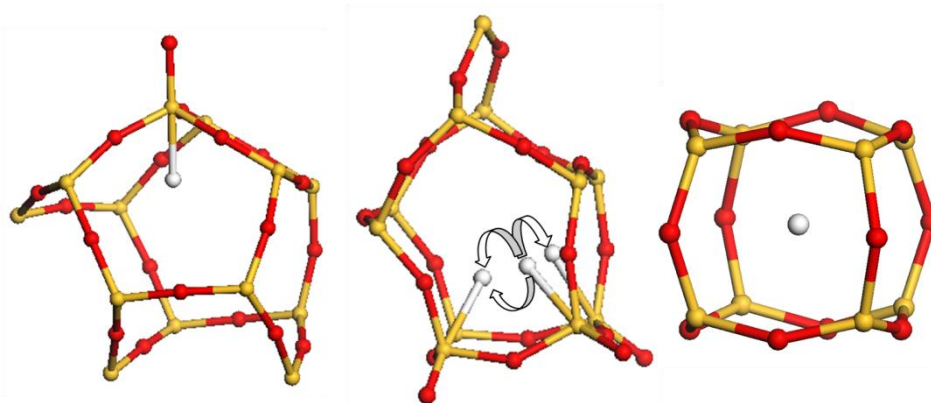


Figura 1.12. Fluoruro ocluido en distintas cavidades zeolíticas, mostrando diferentes interacciones con Si. De izquierda a derecha se observa (amarillo Si, rojo O, blanco F): fluoruro ocluido en la cavidad $[4^15^46^2]$ de la estructura **NON** y enlazado a un Si formando una geometría bipirámide trigonal distorsionada, el F interaccionando con tres silicios pertenecientes a la cavidad $[4^35^4]$ de la estructura **STT**, en donde existe una situación dinámica del flúor a temperatura ambiente y cambios de coordinación para los Si involucrados entre 4 y 5; El F ocluido en la pequeña cavidad $[4^6]$ de la estructura **ITW**, donde no se observa ninguna interacción de tipo enlazante con algún Si.

Es conocido que este tipo de caja, también nombrada $[4^6]$, es poco favorable para estructuras zeolíticas puramente silíceas debido a que la red se encuentra fuertemente tensionada, por consecuencia a los pequeños ángulos Si-O-Si que introduce este tipo de caja. El papel director de estructura propuesto para el F se basa en la observaciones empíricas mencionadas (las zeolitas D4R y composición SiO_2 sólo se han conseguido sintetizar vía fluoruro y el anión fluoruro se encuentra ocluido en esas unidades) pero no fue posible racionalizarlo durante décadas. Sin embargo investigaciones recientes han revelado que tanto los cationes orgánicos, como los aniones fluoruro utilizados como agentes directores de estructura cumplen una función importante en la estabilización de la estructura zeolítica **ITW** la cual contiene este tipo de cajas $[4^6]$, ya que inducen una polarización global del enlace Si-O a través de interacciones *host/guest*, haciendo a la red menos covalente y más iónica, lo que alivia estas tensiones en la red: con un enlace menos covalente y, por tanto, menos dirigido hacia los vértices de un tetraedro, la red zeolítica se hace más flexible y relaja las tensiones inherentes a los D4R.⁷⁴ Probablemente este efecto sea generalizable a todas las zeolitas SiO_2 que contienen cavidades D4R, ya que todas se sintetizan por la vía del fluoruro y contienen F en esas cavidades, lo que permite racionalizar el efecto director de estructura propuesto para el F.

Las zeolitas de composición SiO_2 , sin defectos de conectividad, al ser calcinadas y eliminar el catión orgánico y los aniones F^- ocluidos en sus cavidades,⁹⁰ son estrictamente hidrófobas (a diferencia de cuando son sintetizadas en medio básico).⁹¹

Esta es una interesante propiedad para determinadas aplicaciones (por ejemplo, el uso en procesos de separación de gases no estaría interferido por la presencia de agua en la corriente a tratar).

1.5.3. Sustitución isomórfica de Si por otros átomos T.

Como se ha mencionado anteriormente la amplia gama de agentes orgánicos directores de estructura, variando el tamaño, forma, rigidez y cargas, utilizados en la síntesis de zeolitas han ampliado la diversidad estructural y de composición de las zeolitas.

Por otro lado, el uso de diferentes componentes tetraédricos pueden no sólo variar la propiedades químicas de la zeolita sino incluso ejercer un efecto director de estructura, y algunas estructuras nuevas se han conseguido gracias a estos efectos.

La presencia de Al o B en la red hace cambiar los ángulos y las distancias Si-O-T, favoreciendo en general a sistemas de canales de mayor dimensionalidad.⁹²

El Ge es otro elemento muy interesante en la síntesis de zeolitas, ya que, los átomos de Ge pueden adoptar números de coordinación de 4-6, y además promueve la formación de cajas de dobles anillos de cuatro tetraedros [D4R].⁹³

En la década de los 90 Li y Yaghi reportaron dos estructuras puramente germanicas, ASU-7 y ASU-9, utilizando dimetilamina (DMA) y 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano (DABCO), respectivamente, como agentes directores de estructura en presencia de aniones fluoruro.⁹⁴

Nuevas estructuras zeolíticas germanosilicato, se han logrado sintetizar bajo esta vía recientemente: **UWY**,⁹⁵ **UOZ**,⁹⁶ las cuales contienen doble anillos de cuatro tetraedros, usando como agentes directores de estructura cationes imidazolios en presencia de F⁻, y donde los átomos de Ge son parcialmente sustituidos por átomos de Si.

Tang. L. y colaboradores recientemente han reportado dos estructuras germanosilíceas, **SOF** y **STW**,⁹⁷ ambas conteniendo unidades D4R. La estructura **STW** es, además, quiral y contiene canales helicoidales de 10MR.

1.5.4. Efectos de la concentración del gel de síntesis. Regla de Villaescusa.

Camblor, Villaescusa y colaboradores han observado experimentalmente que el grado de dilución del gel de síntesis es fundamental en la síntesis de zeolitas puramente silíceas en medio fluoruro, al tener un gran efecto sobre la selectividad de la cristalización.^{3, 64, 98, 99} Frecuentemente en síntesis por la vía del fluoruro a una alta relación H_2O/SiO_2 (por encima de 30) se obtiene una fase densa (generalmente de tipo tridimita), por lo que los efectos directores de estructura, tanto del catión orgánico como de los aniones fluoruro se pierden completamente. Al bajar la relación agua sílice aparecen zeolitas y se cumple la observación empírica que actualmente² se conoce como *la Regla de Villaescusa*: las fases menos densas (más porosas) se favorecen a concentraciones altas (relación H_2O/SiO_2 bajas), mientras que a concentraciones bajas las fases menos porosas son favorecidas.⁶⁴ La *Regla de Villaescusa* ha sido corroborada por otros grupos.^{56, 100, 101} Sin embargo todavía no se ha racionalizado de manera convincente, aunque una observación similar, pero no idéntica, en un sistema diferente fue realizada por Gies y Marler hace ya 20 años.⁶⁰ en un estudio de síntesis de clatrasiles en presencia de aminas y/o gases nobles, observaron que un aumento de la concentración (o de la presión del gas) tendía a producir materiales con una mayor densidad de cajas, que cuando se trabajaba a concentraciones bajas o bajas presiones.

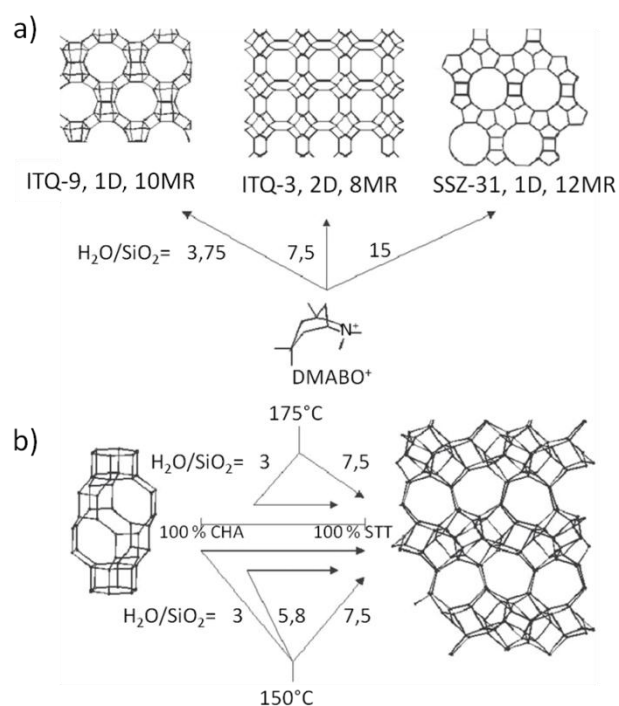


Figura 1.13. Ejemplos de la regla de Villaescusa, en la síntesis de zeolitas puramente silíceas en medio fluoruro. Para cada ejemplo, la densidad de las zeolitas que se muestran aumenta al ir hacia la derecha: a) Síntesis utilizando el catión 1,3,3,6,6-pentametil-6-azoniabicyclo [3.2.1] octano a 150° C, obteniendo tres distintas estructuras zeolíticas dependiendo de la concentración del gel de síntesis, b) Selectividad de fases zeolíticas usando el catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio como SDA, dependiendo de la concentración del gel de síntesis, la temperatura de cristalización, y el tiempo (sentido de la flecha), implicando que la fase con baja densidad de red es metaestable y se favorece a altas concentraciones. Imágenes obtenidas de la referencia 64.

1.6. REFERENCIAS.

1. C. S. Cundy, P. A. Cox. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 663-701.
2. M.A. Camblor, S.B. Hong, in *Porous Materials* (Eds: D.W. Bruce, D. O'Hare, R.I. Walton), Wiley, **2011**, 265-325.
3. L.A. Villaescusa, M. A. Camblor, *Recent Res. Devel. Chem.*, **2003**, 1, 93-141.
4. Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, *Database of Zeolite Structures*: <http://www.iza-structure.org/databases/>, 25/01/2012.
5. <http://izascmirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/SBUList.htm>, 20-05-11.
6. W. Loewenstein, *Am. Mineral*, **1954**, 39, 92-96.
7. K. Sahl, N. D. Z. Chatterjee, *Kristallogr.*, **1977**, 146, 35-41.
8. R. M Barrer, in *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, London, **1982**, 251-305.
9. P. R. Pujado, J. A. Rabfr, G. J. Amos, S. A. Gembicki, *Catayysis Today*, **1992**,13, 113-141.
10. C. T-W. Chu, G. H. Kuehl, R. M. Lago, C. D. Chang, *J. Catal.*, **1985**, 93, 451-458.
11. P. A. Barrett, T. Boix, M. Puche, D. H. Olson, H. Koller, M. A. Camblor, *Chem. Commun.*, **2003**, 2114–2115.
12. A. S. Ichimura, J. L Dye, M. A Camblor, L. A. Villaescusa. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1170-1171.
13. Z. Li, M. C. Johnson, M. Sun, E. T. Ryan, D. J. Earl, W. Maichen, J. I. Martin, S. Li, C. M. Lew, J. Wang, M. W. Deem, M. E. Davis, Y. Yan, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2006**, 118, 6477 –6480 .
14. J. D. Sherman, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1999**, 96, 3471-3478.
15. D.D. Lee, J. F. Walker, Jr., P. A. Taylor, D. W. Hendrickson, *Environ. Progr.*, **1997**, 16, 4, 251-262.
16. M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 82, 257-292.
17. A. Corma, A. Agustín, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, No.2, 137-144
18. S. M. Csicsery, *J. Catal.*, **1971**, 23, 124-130.
19. S. M. Csicsery, *Zeolites*, **1984**, 4, 203-213.
20. K. H. Hunt, C. M. Lew, M. Sun, Y. Yan, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, 130, 49–55.

21. M. Sun, W. Maichen, R. Pophale, Y. Liu, R. Cai, C. M. Lew, H. Hunt, M. W. Deem, M. E. Davis, Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 123, 10–14.
22. J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, *Adsorption*, **2005**, 11, 215-227.
23. T. C. Bowen, R. D. Noble, J. L. Falconer, *J. Membrane Sci.*, 2004, 245, 1-33.
24. J. Coronas, J. Santamaría, *Topic. Catal.*, **2004**, 29, 29-44.
25. P. Vareltzis, E. S Kikkinides, M. C. Georgiadis, *Trans IChemE.*, **2003**, 81, 525-536.
26. E. Mateo, R. Lahoz, G.F. de la Fuente, A. Paniagua, J. Coronas, J. Santamaría, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4847-4850.
27. M. A. Urbiztondo, E. Valera, T. Trifonov, R. Alcubilla, S. Irusta, M. P. Pina, A. Rodríguez, J. Santamaría, *J. Catal.*, **2007**, 250, 190-194.
28. J. Coronas, J. Santamaría, *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, 59, 4879-4885.
29. M.A. Salomón, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, 200, 201-210.
30. Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, K. Okamoto, *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, 25, 251-260.
31. J. Kuhn, K. Yajima, T. Tomita, J. Gross, F. Kapteijn, *J. Membrane Sci.*, **2008**, 321, 344-349.
32. M. Noack, P. Kölsch, V. Seefeld, P. Toussaint, G. Georgi, J. Caro, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 79, 329-337.
33. J. L. Dye, M. J. Wagner, G. Overnes, R. H. Huang, T. F Nagy, D. Tománek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7323-7336.
34. J. L. Dye, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3816-3826.
35. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
36. J. L. Dye, *Science*, **2003**, 301, 607-608.
37. S.B. Dawes, D.L. Ward, R.H. Huang, J.L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3534-3535.
38. G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, T. Schaafsma. *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1-13.
39. N. Gfeller., G. Calzaferri. *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101, 1396-1408.
40. B. J. Melde, B. J. Johnson, P. T. Charles, *Sensors*, **2008**, 8, 5202-5228.
41. X. Xu, J. Wang, Y. Long, *Sensors*, **2006**, 6, 1761-1764.

42. M. Comes, G. Rodríguez-López, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2005**, 117, 2978-2982.
43. M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, M. C Millán, J. V. Ros-Lis, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2162-2170.
44. J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Mañez, J. Soto, L. A. Villaescusa, K. Rurack. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 5004-5010.
45. D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature*, **1985**, 317, 157-158.
46. R. E. Morris, S. J. Weiggl, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 309-317.
47. U. Deforth, K. K. Unger, F. Schüth, *Micropor. Mater.*, **1997**, 9, 287-290.
48. A. Althoff, K. Unger, F. Schüth, *Micropor. Mater.*, **1994**, 2, 563-564.
49. R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1948**, 127-132.
50. Milton, R. M. *U.S. Patent*, **1959**, 2882243.
51. R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, *U.S. Patent* , **1967**, 3308069.
52. R. J. Argauer, G. R. Landolt, *U.S. Patent*, **1972**, 3702886.
53. E. M. Flanigen, R. L. Patton, *US Patent*, **1978**, 4073865.
54. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1146-1147.
55. M. E. Medina, A. E. Platero-Prats, N. Snejko, A. Rojas, A. Monge, F. Gándara, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Camblor, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 5283-5291.
56. A.W. Burton, G.S. Lee, S.I. Zones, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, 90, 129-144.
57. J. W. Mullin, *Crystallisation, 4th ed.*, Butterworth Heinemann, Oxford, **2001**.
58. C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 85, 1-78,
59. D. W. Breck, *J. Chem. Educ.*, **1964**, 41, 678-689.
60. H. Gies, B. Marler, *Zeolites*, **1992**, 12, 42-49.
61. R. M. Barrer, P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 983-1000.
62. G. T. Kerr, G. T. Kokotailo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4675.
63. D. M. Bibby, N. B. Milestone, L. P. Aldridge, *Nature*, **1980**, 285, 30-31.
64. M.A. Camblor, L.A. Villaescusa, M.J. Días-Cabañas, *Top. Catal.* **1999**, 9, 59-76.
65. A. Moini, K.D. Schmitt, E.W. Valyoscik, R.F. Polomski, *Zeolites*, **1994**, 14, 504-511.
66. S. L. Lawton and W. J. Rohrbaugh, *Science*, **1990**, 247, 1319-1322.

-
67. C. M. Koelmel, Y. S. Li, C. M. Freeman, S. M. Levine, M.-J. Hwang, J. R. Maple, J. M. Newsam, C. M. Koelmel, Y. S. Li, C. M. Freeman, S. M. Levine, M.-J. Hwang, J. R. Maple, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12911-12918.
68. K. D. Schmitt, G. J. Kennedy, *Zeolites*, **1994**, 14, 635-642.
69. G. J. Lewis, M. A. Miller, J. G. Moscoso, B. A. Wilson, L. M. Knight, S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**, 154, 364-372.
70. G. Wang, B. Marler, H. Gies, C. A. Fyfe, P. Sidhu, B. Yilmaz, U. Müller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**, 132, 43-53.
71. A. V. Goretsky; L. W. Beck, S. I. Zones, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 28, 387-393.
72. Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* **1996**, 6, 213-229.
73. C.M. Zicovich-Wilson, M.L. San-Román, M.A. Cambor, F. Pascale, J.S. Durand-Niconoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11512-11523.
74. C.M. Zicovich-Wilson, F. Gándara, M.A. Monge, M.A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3461-3471.
75. I. Bull, L. A. Villaescusa, S. J. Teat, M. A. Cambor, P. A. Wright, P. Lightfoot, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7128-7129.
76. J.L. Guth, H. Kessler, J.M. Higel, J.M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J.M. Chezeau, R. Wey, *Zeolite Synthesis*, M.L. Occelli, and H. Robson (Eds), ACS Symp. Ser., **1989**, 398, 176-195.
77. M.A. Cambor, A. Corma, P. Lightfoot, L.A. Villaescusa, P.A. Wright, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1997**, 36, 2659-2661.
78. P.A. Barrett, M.A. Cambor, A. Corma, R.H. Jones, L.A. Villaescusa, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1713-1715.
79. L.A. Villaescusa, P.A. Barrett, M.A. Cambor, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1999**, 38, 1997-2000.
80. T. Boix, M. Puche, M.A. Cambor, A. Corma, *U.S. Patent*, **2002**, 6471941.
81. Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M.A. Cambor, M.J. Díaz-Cabañas, K. Hiraga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5370-5371.
82. M. J. Díaz-Cabañas, P. A. Barrett, M. A. Cambor, *Chem. Commun.*, **1998**, 1881-1882.
83. M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.*, **1996**, 2365-2366.

-
84. P. A. Barrett, M.J. Díaz-Cabañas, M.A. Cambor, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2919-2927.
85. G. van de Goor, C.C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 311-322.
86. H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1997**, 36, 2823.
87. H. Koller, A. Wölker, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, S. Valencia, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3368-3376.
88. P. Caullet, J.L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Sol. State Inorg.*, **1991**, 28, 345-361.
89. M. A. Cambor, P. A. Barrett, M. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 48, 11-22.
90. L.A. Villaescusa, P. A. Barret, M. A. Cambor, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3966-3973.
91. T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 75-88.
92. R. F. Lobo, S.I. Zones, M. E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **1995**, 21, 47-78.
93. M. O' Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 10, 2796-2801.
94. H. Li, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10569-10570.
95. M. Dodin, J-L. Paillaud, Y. Lorgouilloux, P. Caullet, E. Eikaïm, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 10221-10223.
96. Y. Mathieu, J.-L. Paillaud, P. Caullet, N. Bats, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, 75, 13-22.
97. L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B.-L. Lee, M. Kritikos, R.G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 381-385.
98. P. A. Barrett, E. T. Boix, M. A. Cambor, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, S. Valencia, L. A. Villaescusa, *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, eds. M.M.J. Treacy, B. Marcus, J. B. Higgins and M. E. Bisher (Materials Research Society), **1998**, 1495-1502.
99. Tesis Doctoral: L. A. Villaescusa, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, **1999**.
100. S.I. Zones, S.J. Hwang, S. Elomari, I. Ogino, M.E. Davis, A.W. Burton, *C.R. Chim.*, **2005**, 8, 267-282.

101. S. I. Zones, R. J. Darton, R. Morris, S. J. Hwang, *J. Phys, Chem. B*, **2005**, 109, 652-661.

2. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO.

2. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO.

El objetivo fundamental de este trabajo es contribuir al entendimiento de los “factores directores de estructura” que intervienen en una cristalización zeolítica, utilizando como agentes directores de estructura SDA (*Structure Directing Agents*) cationes orgánicos aromáticos, basados en anillos imidazolios cargados. El diseño de los SDA se realizará atendiendo a su tamaño, forma y flexibilidad. El uso de cationes imidazolios se debe a los estudios reportados en la bibliografía que establecen una fuerte interacción y un gran efecto director en la síntesis de la zeolita **ITW** usando 1,3,4-trimetilimidazolios.

Para conseguir ese objetivo general, en primer lugar se diseñó y sintetizó una serie de cationes orgánicos aromáticos tipo imidazolios variando sistemáticamente la forma, tamaño y flexibilidad conformacional. Estos cationes se usaron en la síntesis de zeolitas puramente silíceas utilizando la vía del fluoruro y haciendo un barrido de relaciones agua/sílice para comprobar la aplicabilidad de la *Regla de Villaescusa*. En algunos casos se consideró conveniente explorar diferentes temperaturas de cristalización. Los materiales obtenidos se caracterizaron desde el punto de vista estructural, químico y físico-químico, con especial atención a las interacciones F-Si, a la localización del F y a la integridad de los cationes ocluidos. En varios capítulos se colaboró con químicos teóricos con el objetivo de entender mejor los resultados experimentales y, especialmente, los efectos de dirección de estructura observados. Por último, se intentó sistematizar las observaciones para extraer conclusiones relevantes.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL.

3.1. SÍNTESIS DE AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA Y ZEOLITAS.

3.1.1. Síntesis y caracterización de los distintos agentes directores de estructura.

Los agentes directores de estructura empleados en este trabajo se han sintetizado mediante una reacción de sustitución nucleofílica, partiendo de bases comerciales, generalmente a temperatura ambiente en disolución. Todos los cationes se basan en un anillo imidazolio, el cual es un sistema aromático, plano y rígido desde el punto de vista conformacional, en el que se le han introducido diferentes sustituyentes para variar su tamaño, forma y flexibilidad (Figura 3.1), ya que estos parámetros suelen considerarse de gran importancia en la dirección de estructura.¹ Las recetas de la síntesis y la caracterización de cada uno de los trece cationes orgánicos se detallan en los apartados siguientes, que se han agrupado en función del sustituyente que se introduce en el anillo imidazol.

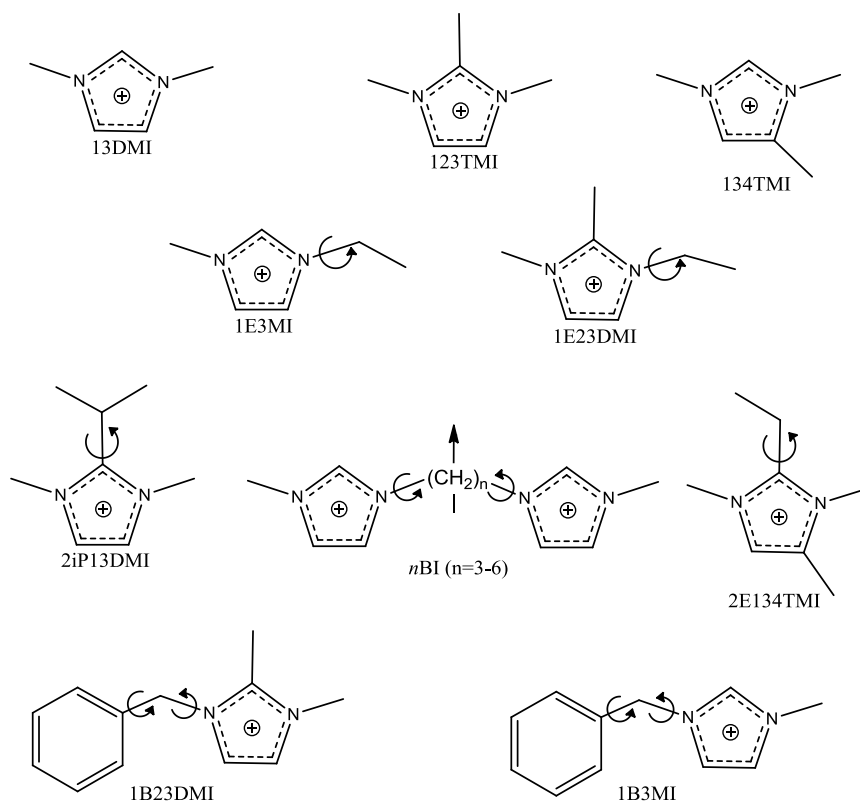


Figura 3.1. Cationes orgánicos utilizados en este trabajo, con los acrónimos usados para nombrarlos. Las flechas indican las posibles rotaciones sobre enlaces C-C o C-N que implican un cambio considerable de la forma del catión.

Si bien la variación de forma y tamaño de los diferentes cationes resulta directamente evidente en la Figura 3.1, quizá no lo es tanto la variación en flexibilidad conformacional. La flexibilidad relevante para la síntesis de zeolitas es la que implica un cambio significativo en la forma del catión, dado que afectará a la posibilidad de encontrar o no un buen acomodo en una zeolita “por defecto”. Desde ese punto de vista, y dada la rigidez del anillo imidazolio, hay que considerar rotaciones en torno a enlaces C-C o C-N, especialmente aquellas que involucren átomos mayores que el H. La simple rotación de los metilos (C-CH₃ o N-CH₃) no altera significativamente la forma del catión, o al menos no tanto como una rotación que implique átomos mayores (como C-C-CH₃). En la Figura 3.1 se han indicado con flechas este tipo de rotaciones, y en la Tabla 3.1 se ha listado el número de átomos de C y N del catión (como referencia simple a su tamaño), el número de posibles rotaciones que implican un cambio significativo en la forma del catión y el cociente entre ambos valores. Este último valor lo utilizamos como un índice sencillo para determinar el orden de flexibilidad, dado que a igual número de rotaciones un catión mayor debe en principio considerarse más rígido.

Tabla 3.1. Características de los cationes utilizados como SDA relevantes desde el punto de vista de su su orden de flexibilidad conformacional relativa.

SDA	C+N	Rotaciones <u>C-C-C</u> o <u>N-C-C</u>	Rot/(C+N)
13DMI	7	0	0
123TMI	8	0	0
134TMI	8	0	0
1E3MI	8	1	0.125
1E23DMI	9	1	0.11
2iP13DMI	10	1	0.10
2E134TMI	10	1	0.10
1B3MI	13	2	0.15
1B23DMI	14	2	0.14
3BI	15	4	0.27
4BI	16	5	0.25
5BI	17	6	0.24
6BI	18	7	0.22

El orden de rigidez conformacional relativa derivado de este análisis sencillo es:
**13DMI~123TMI=134TMI>>2E134TMI~2iP13DMI>1E23DMI>1E3MI>1B23DMI>
 1B3MI>>6BI>5BI>4BI>3BI**

A continuación se listan los reactivos utilizados para la obtención de los cationes orgánicos en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Reactivos empleados en este trabajo.

<i>Reactivos</i>	<i>Procedencia, Pureza</i>
2-etil-4-metilimidazol.	Aldrich, 95%
1,2-dimetilimidazol.	Aldrich, 98%
1-metilimidazol.	Aldrich, 99%
2-isopropilimidazol.	Aldrich, 98%
4-metilimidazol.	Aldrich, 98%
1-etil-3-metilimidazolio.	Fluka, 95%
1-etil-2,3-dimetilimidazolio.	Aldrich, 97%
1,3-dibromopropano	Fluka, 99%
1,4-dibromobutano	Aldrich, 99%
1,5-dibromopentano	Aldrich, 97%
1,6-dibromohexano	Aldrich, 96%
Bromuro de bencilo	Aldrich, 98%
Ioduro de metilo	Aldrich, 99%
Carbonato potásico sesquihidratado	Aldrich, 99%
Cloroformo	Carlo Erba. Grado de síntesis
Metanol	Scharlau, Grado de síntesis

Cabe mencionar que debido al carácter ácido del H en posición 2 del anillo imidazolio (señalado con la letra “a” en las figuras de los cationes orgánicos descritos a continuación), su intensidad relativa en D₂O se observará, en ocasiones, con una intensidad inferior a la esperada llegando prácticamente a no observarse en algunos casos (intercambio ¹H-²H).

3.1.1.1. Bencilimidazolios.

Los cationes orgánicos que a continuación se comentan tienen como característica que ambos presentan un grupo bencílico como sustituyente en un N del

anillo imidazol. Estos cationes orgánicos pueden presentar cierta rigidez debido a que están conformados por dos anillos aromáticos, pero a su vez tendrán cierto grado de libertad grande entre los anillos aromáticos (rotación de los enlaces C-N y C-C que atañen al C bencílico).

La síntesis de los cationes 1-bencil-3-metilimidazolio, 1B3MI (Figura 3.2-izquierda), y 1-bencil-2,3-dimetilimidazolio, 1B23DMI (Figura 3.2-derecha), se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito a continuación: los cationes se han preparado en forma bromuro por reacción del bromuro de bencilo y 1-metilimidazol para la obtención del catión 1B3MI y 1,2-dimetilimidazol en el caso del catión 1B23DMI. El imidazol de partida (0,007 mol) junto con el bromuro de bencilo (0,007 mol) se disuelven en cloroformo (100 ml) bajo agitación magnética, a temperatura ambiente. Tras dos días de reacción, la solución obtenida se trata a vacío y con calentamiento (70°C) en un rotavapor para eliminar el disolvente. En general se obtuvieron rendimientos altos, en torno al 98% para ambos cationes.



Figura 3.2. 1-bencil-3-metilimidazolio, (1B3MI, izquierda), 1-bencil-2,3-dimetilimidazolio (1B23DMI, derecha).

La identidad de las moléculas se verificó por RMN de ^1H (Figura 3.3) y ^{13}C (Figura 3.4), así como análisis químico elemental de C, H, N (Tabla 3.3), corroborando así la obtención del producto deseado, aunque el análisis químico elemental del catión 1B3MI nos muestra pequeñas desviaciones de las relación H/N y Br/N con respecto a las teóricas que podrían deberse a la hidratación de nuestro compuesto con agua de la atmósfera.



Figura 3.3. RMN de ^1H de los cationes 1B3MI en CDCl_3 (izquierda.) y 1B23DMI en D_2O (derecha).

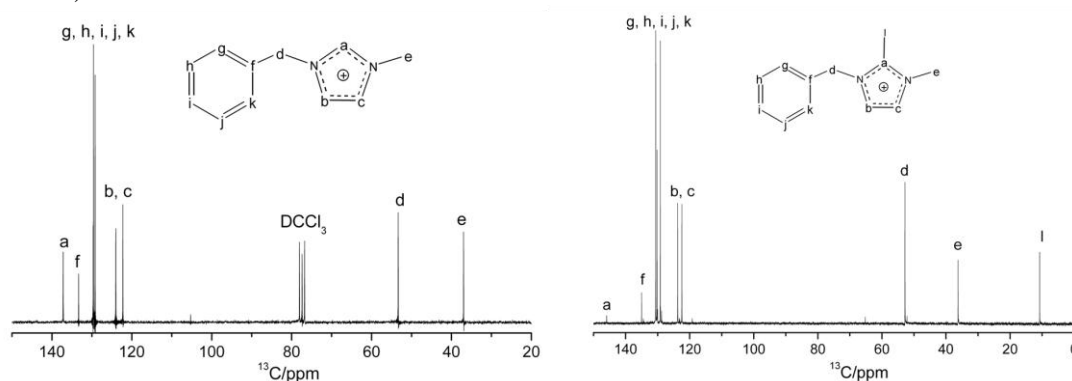


Figura 3.4. RMN de ^{13}C de los cationes 1B3MI en CDCl_3 (izquierda.) y 1B23DMI en D_2O (derecha).

Tabla 3.3. Análisis químico elemental de los bromuros de los cationes 1B3MI [$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Br}$] y 1B23DMI [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$].

SDA	%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	Br/N [*]
1B3MI	51,12	5,65	10,74	5,55 (5,5)	7,31 (6,5)	0,53(0,5)
1B23DMI	54,15	5,65	10,48	6,02 (6,0)	7,49 (7,5)	0,50(0,5)

*Br fue calculado por diferencia.

^aRelación molar: los valores teóricos vienen dados entre paréntesis.

3.1.1.2. Cationes obtenidos por metilación y etilación de imidazoles.

El siguiente grupo de cationes orgánicos presentan gran rigidez, por lo que podrían presentar una gran especificidad. Así, los cationes que constan solo de grupos metilo como sustituyentes en el anillo aromático, presentarán una mayor rigidez conformacional, y mayor planaridad en comparación a los *etilimidazolios*, los cuales presentan como sustituyente un grupo etilo, confiriendo a la molécula menor rigidez conformacional, permitiendo cierta flexibilidad.

a) etilación.

Para la síntesis del catión 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1E23DMI (Figura 3.5-derecha), se ha empleado 1,2-dimetilimidazol y yoduro de etilo. 0,1 mol del imidazol de partida fue disuelto en ~ 100ml de cloroformo. Un exceso de yoduro de etilo (~12 ml) se añadió a la disolución, la cual se dejó en agitación magnética durante 2 días bajo calentamiento (50°C). El sólido resultante fue separado del disolvente por medio de vacío y calentamiento en un rotavapor. El rendimiento obtenido fue del 99%.

El yoduro de 1E23DMI obtenido se empleó para realizar las medidas de transferencia desde una fase acuosa a cloroformo (capítulo 6). Sin embargo para la síntesis de zeolitas fueron utilizando los correspondientes productos comerciales tanto del catión orgánico 1-etil-3-metilimidazolio, 1E3MI (Figura 3.5-izquierda), como del 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1E23DMI, (Fluka, 95%, Aldrich, 97%, respectivamente) en forma de cloruros, por lo que la síntesis de 1E3MI no se comentará.



Figura 3.5. 1-etil-3-metilimidazolio (1E3MI, izquierda), 1-etil-2,3-dimetilimidazolio (1E23DMI, derecha).

Sí se han obtenido los espectros de RMN de ^1H (Figura 3.6) y ^{13}C (Figura 3.7) así como el análisis químico elemental de C,H,N (Tabla 3.4), del catión 1E23DMI tanto en forma yoduro como de cloruro y del catión 1E3MI (en forma cloruro). Se puede observar en la Tabla 3.4 una pequeña desviación con respecto a los valores teóricos del catión 1E3MI, debido probablemente a la menor pureza (95%) del producto comercial (de hecho, si la relación C/N se calcula sobre 95 en lugar de 100 el valor que se obtiene es 0.51).

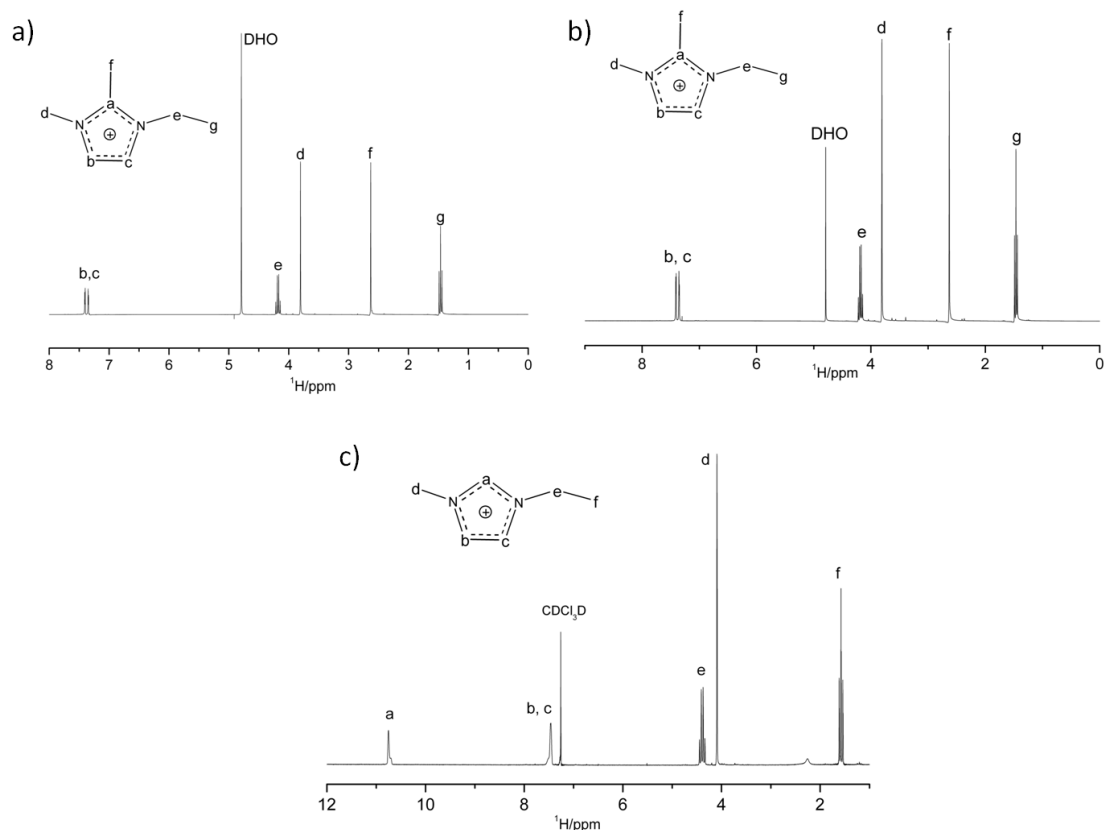


Figura 3.6. RMN de ^1H de los cationes 1E23DMI en D_2O , en forma ioduro, a), y cloruro, b), y 1E3MI en CDCl_3 , c).

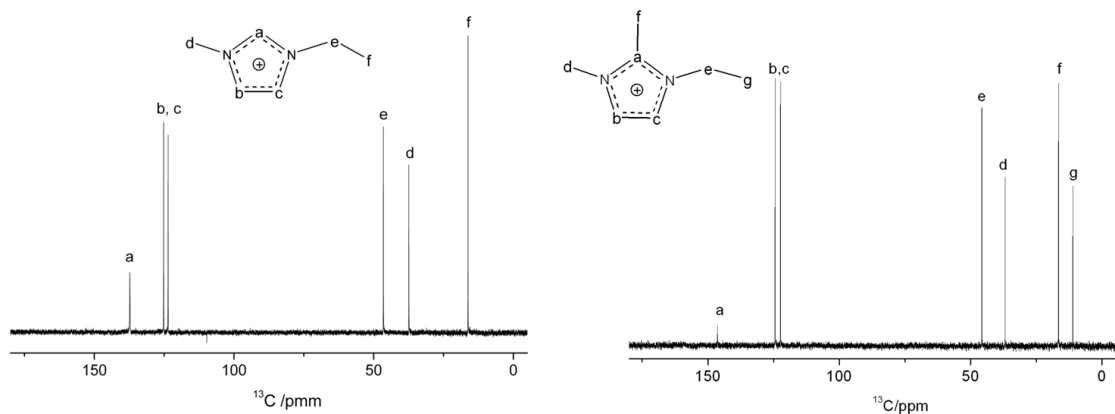


Figura 3.7. RMN de ^{13}C de los cationes 1E3MI (izquierda) y 1E23MI (derecha) en D_2O .

Tabla 3.4. Análisis químico elemental de los cloruros o ioduros de los cationes 1E3MI [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$] y 1E23DMI [$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$ y $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{I}$].

SDA	%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	Cl/N*
1E3MI-Cl	45,39	7,62	18,38	2,88 (3,0)	5,76 (5,5)	0,61 (0,5)
1E23DMI-Cl	51,57	8,26	17,23	3,49 (3,5)	6,66 (6,5)	0,53 (0,5)
1E23DMI-I	33,14	5,06	11,13	3,47(3,5)	6,32 (6,5)	0,50 (0,5)

* Cl o I calculados por diferencia.

^aRelación molar: los valores teóricos vienen dados entre paréntesis.

b) Monometilación.

Para la síntesis de los cationes 1,2,3-trimetilimidazolio, (123TMI, Figura 3.8-izquierda), y 1,3-dimetilimidazolio, (13DMI, Figura 3.8-derecha), se han utilizado 1,2-dimetilimidazol y 1-metilimidazol, respectivamente. Primeramente 0,08 mol del imidazol de partida fue disuelto en cloroformo (~ 80 ml). Un exceso de ioduro de metilo (0,1 mol) fue añadido a la disolución, que se mantuvo bajo agitación magnética durante 2 días. El sólido resultante fue separado del disolvente bajo vacío y calentamiento en un rotavapor, obteniendo rendimientos alrededor del 98%.



Figura 3.8. 1,2,3-trimetilimidazolio (123TMI, izquierda),
1,3-dimetilimidazolio (13DMI, derecha).

c) doble metilación.

Para la obtención de los cationes 1,3,4-trimetilimidazolio (134TMI, Figura 3.9-izquierda), 2-isopropil-1,3-dimetilimidazolio (2iP13DMI, Figura 3.9-centro) y 2-etil-1,3,4-trimetilimidazolio (2E134TMI, Figura 3.9-derecha), se han empleado 4-metilimidazol, 2-isopropilimidazol y 2-etil-4-metilimidazol, respectivamente. El imidazol de partida (0,08 mol) se disolvió en cloroformo (~ 100 ml), añadiendo posteriormente ioduro de metilo en exceso (0,16 mol) para realizar la primera metilación, y carbonato potásico sesquihidratado (0,16 mol) a la solución. Se deja en agitación a temperatura ambiente durante dos días. Para lograr la segunda metilación se añade una segunda porción de ioduro de metilo (0,16 mol), manteniendo la agitación durante cuatro días. La fase inorgánica se separa del producto deseado filtrando y lavando con cloroformo, excepto en el caso del catión 2-isopropil-1,3-dimetilimidazolio, ya que el cloroformo no logra una separación efectiva del producto con la fase inorgánica. Por lo tanto, se procedió a realizar un lavado con metanol, logrando así la obtención de nuestro producto deseado. En todos los casos, la solución recuperada se trata a vacío con calentamiento en un rotavapor para eliminar el disolvente.

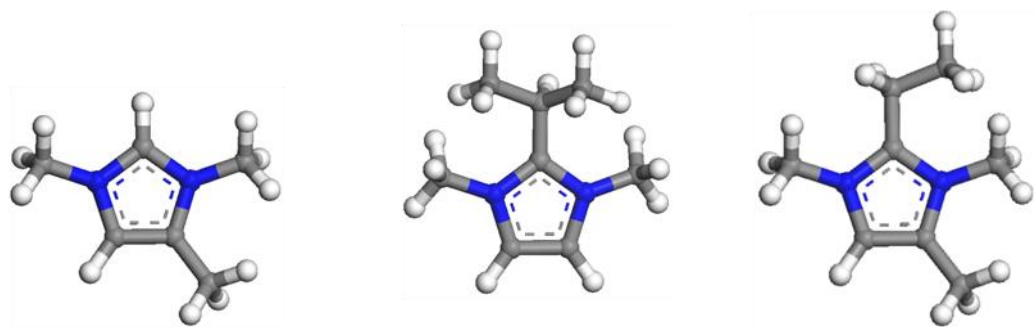


Figura 3.9. 1,3,4-trimetilimidazolio (134TMI, izquierda), 2-isopropil-1,3-dimetilimidazolio (2iP13DMI, centro) y 2-etil-1,3,4-trimetilimidazolio (2E134TMI, derecha).

La identidad de las moléculas obtenidas en los apartados *b* y *c* se determinó por RMN de ^1H (Figura 3.10) y ^{13}C (Figura 3.11) al igual que por análisis químico elemental, C, H, N (Tabla 3.5), en donde se observa, en el caso del catión 13DMI, una desviación en la relación H/N con respecto al teórico, que nos sugiere una hidratación de nuestro compuesto.

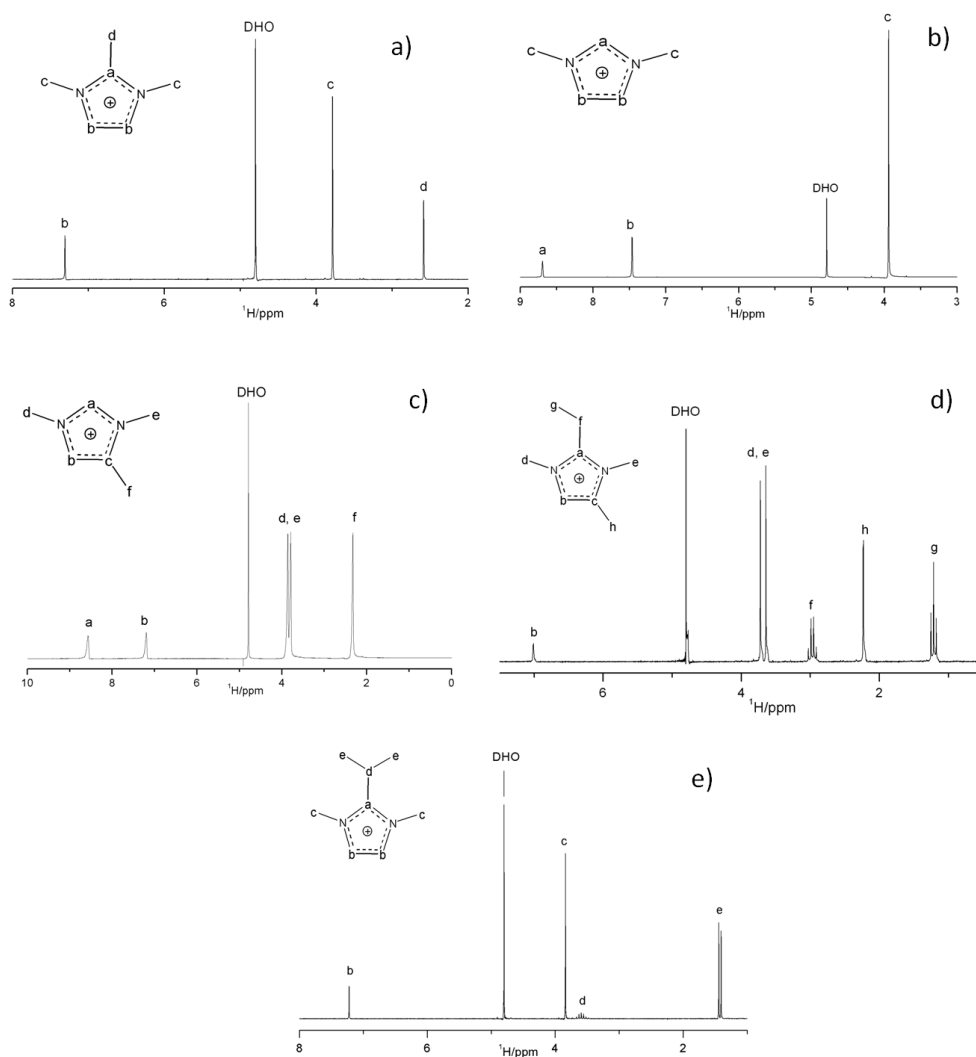


Figura 3.10. RMN de ^1H en D_2O de los cationes: a) 123TMI, b) 13DMI, c) 134TMI, d) 2E134TMI, e) 2iP13DMI.

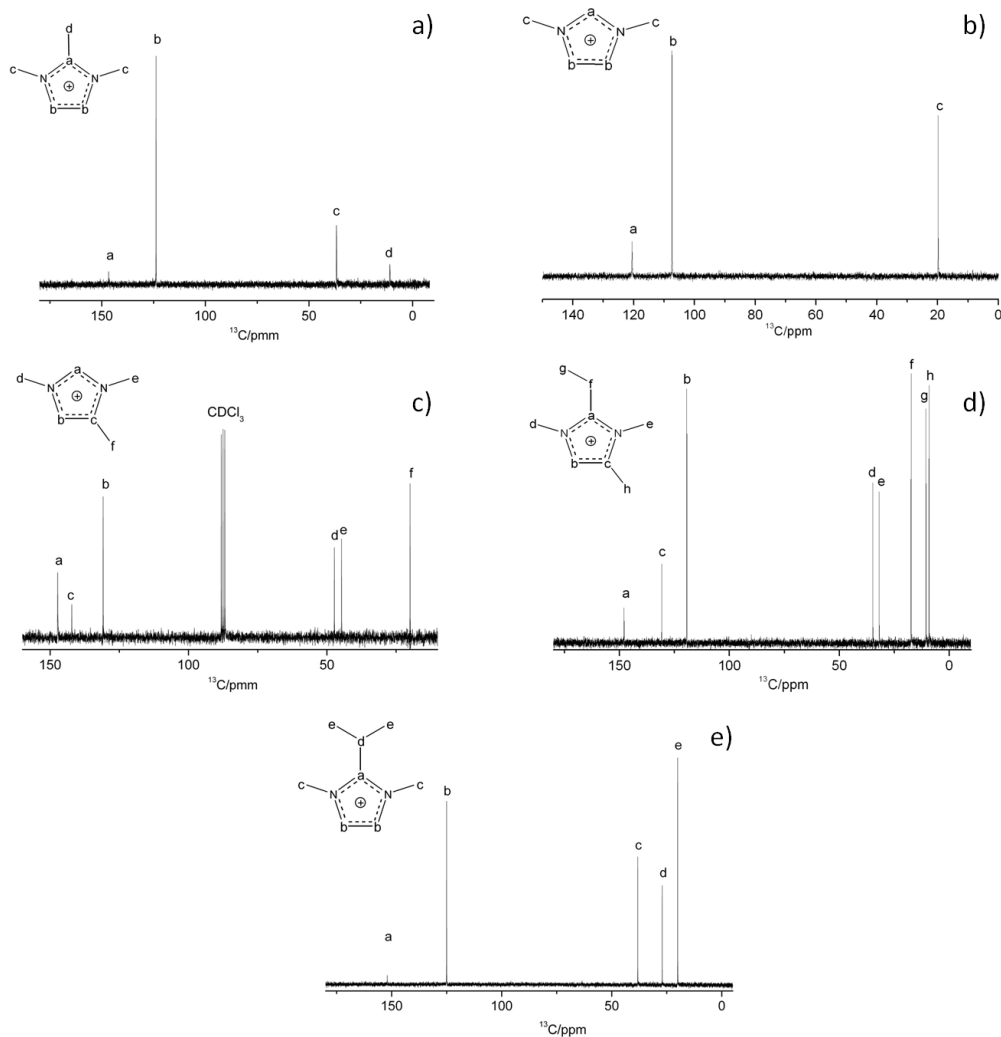


Figura 3.11. RMN de ^{13}C de los cationes: a) 123TMI, b) 12DMI, c) 134TMI, d) 2E134TMI, e) 2iP13DMI en D_2O excepto el catión 134TMI realizado en CDCl_3 .

Tabla 3.5. Análisis químico elemental de los ioduros de los cationes 123TMI [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{I}$], 13DMI [$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{I}$], 134TMI [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{I}$] y 2E134TMI [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{I}$].

SDA	%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	I/N*
123TMI	30,43	4,52	11,79	3,01 (3,0)	5,33 (5,5)	0,50 (0,5)
13DMI	26,19	4,35	12,35	2,47 (2,5)	4,89 (4,5)	0,51 (0,5)
134TMI	30,36	4,48	11,83	2,99 (3,0)	5,26 (5,5)	0,50 (0,5)
2E134TMI	35,91	5,53	10,52	3,98 (4,0)	7,30 (7,5)	0,50 (0,5)
2iP13DMI	35,70	5,53	10,58	3,94 (4,0)	7,26 (7,5)	0,50 (0,5)

* I fueron calculados por diferencia.

^a Relación molar: los valores teóricos vienen dados entre paréntesis.

3.1.1.3 Cationes polimetilen-bis(N-metilimidazolio).

Los cationes polimetilen-bis(N-metilimidazolio) (Figura 3.12) están basados en dos anillos imidazolios cargados separados por una cadena alquílica lineal, cuya síntesis

sigue una reacción de sustitución nucleofílica, Estos cationes orgánicos son más grandes, están doblemente cargados y son más flexibles en comparación a los anteriores agentes directores de estructura, presentando así una mayor libertad conformacional.

Los distintos cationes bis(N-metilimidazolio) fueron sintetizados utilizando diferentes α,ω -dibromuros de alquilo lineales (3, 4, 5 o 6 carbonos) y 1-metilimidazol, en relación molar 1 dibromuro : 2 imidazol. Una cantidad de metilimidazol (0,14 mol) fue disuelta en 80 ml de cloroformo, bajo agitación magnética por 15 minutos. Esta solución fue mezclada con uno de los dibromuros (0.07 mol), manteniendo la agitación magnética a temperatura ambiente durante 4 días. El producto resultante fue separado de la solución por rotaevaporación a vacío y calentamiento.

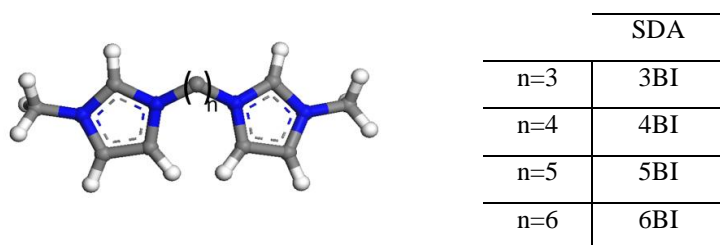


Figura 3.12. Cationes polimetilen-bis(N-metilimidazolio).

La identidad de los productos se verificó mediante RMN de ^1H (Figura 3.13) y ^{13}C (Figura 3.14), así como análisis químico elemental, C, H, N (Tabla 3.6). En general, y sobre todo en el caso del catión 4BI, se observa en el análisis químico pequeñas desviaciones con respecto al teórico. Esto podría deberse a la hidratación de nuestros productos con agua del medio ambiente.

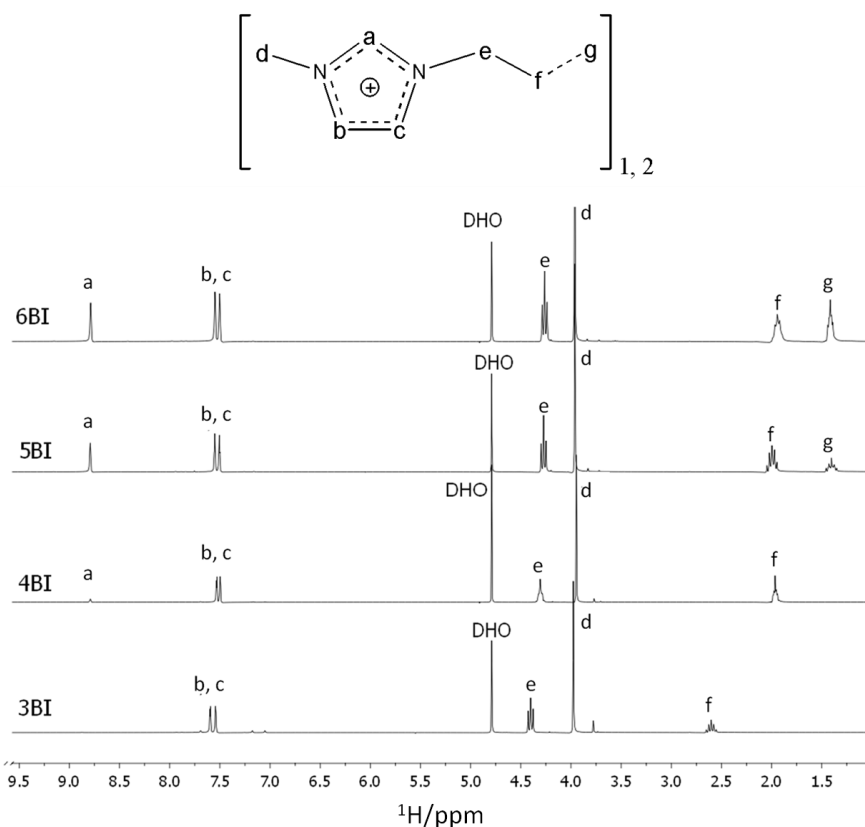


Figura 3.13. RMN de ^1H de los distintos cationes bis(metilimidazolios) en D_2O .

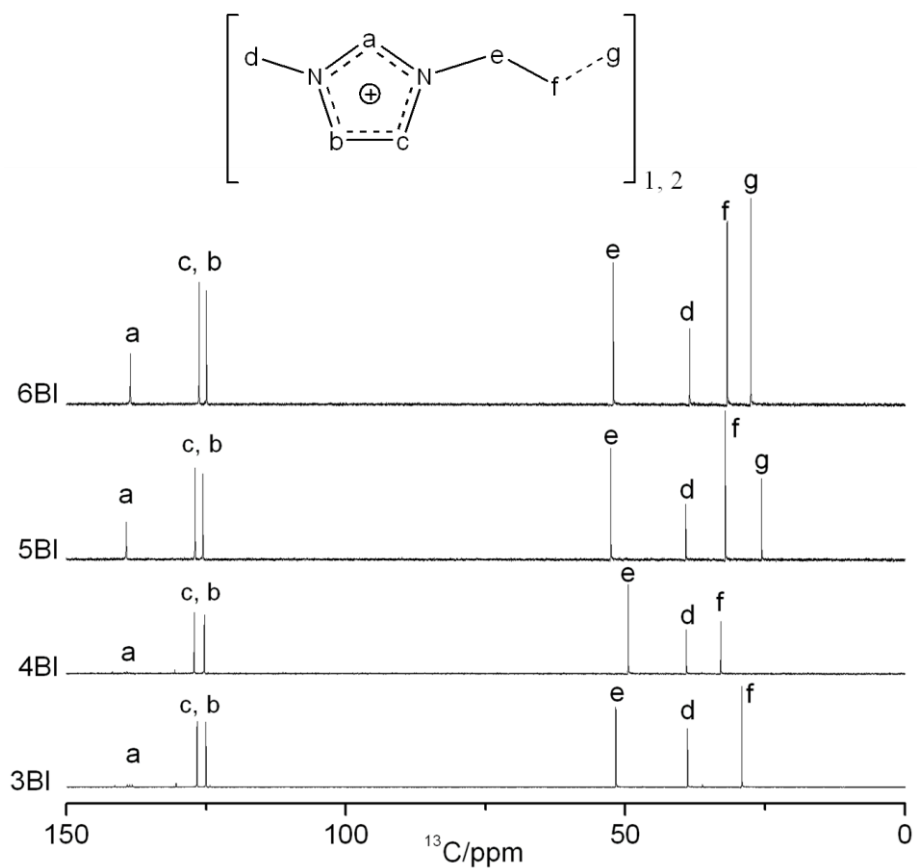


Figura 3.14. RMN de ^{13}C de los distintos cationes bis(metilimidazolios).

Tabla 3.6. Análisis químico elemental de los cationes bis(metilimidazolio).

<i>SDA</i>	%C	%H	%N	<i>C/N^a</i>	<i>H/N^a</i>	<i>Br*/N</i>
<i>3BI</i>	34,25	5,01	15,25	2,62 (2,75)	4,57 (4,5)	0,52 (0,5)
<i>4BI</i>	34,86	5,65	13,90	2,92 (3,0)	5,65 (5,0)	0,57 (0,5)
<i>5BI</i>	39,65	5,63	14,21	3,25 (3,25)	5,51 (5,5)	0,50 (0,5)
<i>6BI</i>	39,41	5,81	13,41	3,43 (3,5)	6,02 (6,0)	0,54 (0,5)

*Br, fue calculado por diferencia.

^aRelación molar: los valores teóricos vienen dados entre paréntesis.

3.1.2. Intercambio Iónico.

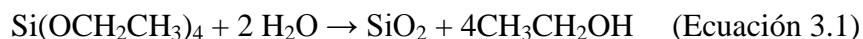
En la síntesis de zeolitas vía fluoruro es conveniente utilizar los cationes orgánicos en forma de hidróxido, pues es necesario evitar la presencia de cationes alcalinos o alcalinotérreos, cuyos fluoruros y hexafluorosilicatos presentan una baja solubilidad y, por tanto, en principio, podrían precipitar y ser perjudiciales en nuestra síntesis por la disminución de la concentración de fluoruro disponible para la mineralización de la sílice. La basicidad se compensará al añadir el ácido fluorhídrico en proporciones equimolares, por lo que la síntesis se realiza a pH próximos a neutro, evitando una posible competencia entre los OH⁻ y F⁻.²

El hidróxido se obtiene por intercambio aniónico de una disolución de la sal original del catión, siguiendo el siguiente procedimiento: la sal del catión orgánico es disuelta en una cantidad adecuada de agua (aproximadamente 1g de sólido : 10g de agua), y se pone en contacto con ~ de 100 ml de una resina de intercambio “Dowex Monosphere 550A (OH) anion exchange resin” (Aldrich, capacidad de intercambio: 1,1meq./1ml.), la cual es lavada previamente antes de su uso con abundante agua desionizada, hasta eliminar cualquier olor de la resina. El intercambio se realiza en modo “batch” a temperatura ambiente y con agitación magnética, durante 14 horas aproximadamente. Debido a la baja resistencia mecánica de la resina, la agitación no debe de ser vigorosa, ya que se ha visto en algunos casos que las esferas de que consta esta resina pueden romperse en el proceso. La disolución de hidróxido se recupera por filtrado y lavado de la resina y la disolución más aguas de lavado se concentra en un rotavapor usando vacío y temperatura (70°C), para conseguir una concentración adecuada. La concentración OH⁻ de la disolución fue determinada, antes y después de ser concentrada, por titulación utilizando ácido clorhídrico 0.1 N (Aldrich), usando

fenolftaleína como indicador. El rendimiento típico del intercambio suele ser mayor del 90%.

3.1.3. Síntesis de zeolitas en medio fluoruro.

Se ha utilizado tetraetilortosilicato (TEOS; Aldrich) como fuente de sílice, el cual se hidroliza, a temperatura ambiente y con agitación, en una solución acuosa de hidróxido del correspondiente catión, usando un vaso de precipitados de plástico. La agitación se continúa hasta evaporar todo el etanol, producido por la hidrólisis, y el agua necesaria para alcanzar la composición final que se desee del gel de síntesis, la cual se determinó por pesada. La reacción de hidrólisis del TEOS se muestra en la Ecuación 3.1.



Aunque el etanol y el agua formen un azeótropo, lo que nos impediría que se evaporara completamente el alcohol, se ha comprobado que en estos sistemas complejos (conteniendo sílice, agua y catión orgánico), es posible eliminar el etanol hasta niveles por debajo del límite de detección de RMN de ^1H .³

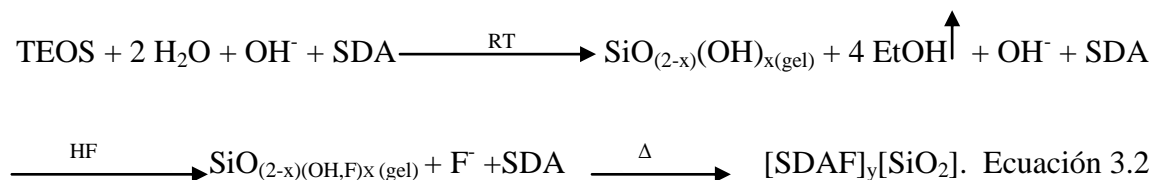
Finalmente, se añade el ácido fluorhídrico (HF 48% Aldrich) y se agita manualmente con una espátula durante aproximadamente 15 minutos. El gel resultante, generalmente denso, se divide en autoclaves de acero inoxidable con vasijas internas de teflón (Figura 3.15-izquierda), y se colocan en una gradilla móvil que permite la rotación longitudinalmente de los mismos a 60 rpm, en el interior de una estufa precalentada a la temperatura de cristalización, que generalmente fue de 150°C (Figura 3.15-derecha).



Figura 3.15. Autoclave de acero inoxidable y vasija de teflón (izquierda) y estufa con gradilla móvil (derecha).

Los autoclaves son sacados de la estufa a diferentes intervalos de tiempo, son enfriados, y se mide el pH. Los sólidos obtenidos son filtrados y lavados con abundante agua y secados en una estufa a 100 °C.

El procedimiento de síntesis de zeolitas vía fluoruro se abrevia en el siguiente esquema.²



La composición final de la mezcla de reacción es la siguiente:



Donde SDA es un equivalente de catión orgánico, y x es la relación H₂O/SiO₂, que se varió para obtener distintos rangos de concentración.

El interés por variar la relación agua/sílice se debe a que, como se comentó en el apartado 1.5.4, se ha demostrado en investigaciones anteriores que en la síntesis de zeolitas de composición silíceas en medio fluoruro, las fases menos densas son favorecidas a concentraciones altas, y las fases más densas están favorecidas a concentraciones bajas, siendo frecuente que para H₂O/ SiO₂ ≥ 15 se obtengan fases densas, no-porosas.²

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

A continuación se describirán las técnicas usadas para la caracterización de los sólidos obtenidos.

3.2.1. Difracción de rayos X en polvo (DRX).

La difracción de rayos X se basa en la reflexión de un haz de rayos X sobre un sistema ordenado. La reflexión de un haz de longitud de onda λ sobre planos cristalográficos con un espaciado interplanar d sólo es constructiva para determinados ángulos de incidencia θ, siguiendo la ley de Bragg (nλ=2dsenθ), lo que permite extraer

información estructural sobre el material. Los materiales obtenidos en esta tesis son polvos microcristalinos, lo que impide realizar el experimento de difracción sobre monocristales aislados. En la difracción de rayos X en polvo, donde la medida se realiza sobre un conjunto de cristales con, en principio, cualquier orientación posible respecto al haz, la información estructural que proporciona la difracción se proyecta sobre una única dimensión, lo que complica notablemente el análisis estructural.

En este trabajo se ha utilizado la difracción de rayos X en polvo con dos finalidades:

a) *Identificación de fases*: la posición e intensidades de los picos de difracción son característicos de una fase cristalina, lo que permite la identificación cualitativa de un sólido por comparación con los patrones de difracción de sólidos conocidos. En nuestro caso, aunque la posición e intensidad exacta de las distintas reflexiones puede variar algo dependiendo de la composición química del material, los patrones de difracción obtenidos se han comparado a efectos de identificación con los de zeolitas conocidas tanto a través del Atlas de Tipos Zeolíticos Estructurales de la Internacional Zeolite Association,⁴ como de otras bases de datos o de la literatura científica general.⁵

Para este tipo de análisis “rutinario”, las medidas se han llevado a cabo en modo reflexión, bajo una geometría Bragg-Brentano, en un difractómetro modelo Bruker D8 Advance usando la radiación $K\alpha$ del Cu ($K\alpha_1 \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 \lambda = 1,5443 \text{ \AA}$, con intensidades relativas aproximadamente 2 a 1) en el rango de 5° a 45° en 2θ .

b) *Análisis estructurales mediante refinamiento por el método de Rietveld*.^{6,7}

Este método se basa en un análisis del patrón completo de difracción (*full profile fitting*), en el cual se compara el patrón experimental con un patrón calculado en función de parámetros estructurales e instrumentales, y en el cual se ajustan estos parámetros mediante un método iterativo para minimizar la diferencia experimental-calculado mediante un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados.^{8,9} El método requiere un modelo estructural suficientemente próximo al real y un indexado previo (grupo espacial y parámetros de la celda unidad a , b , c , α , β , γ). En este trabajo, tal y como se indicará en cada caso, el modelo inicial se obtuvo por proximidad a estructuras conocidas (por ejemplo, un mismo tipo estructural con diferente simetría, o diferente composición de red, o conteniendo diferentes especies *guest*) o mediante métodos directos usando el programa EXPO.^{10, 11, 12, 13} Este programa realiza en primer lugar una extracción de las intensidades integradas usando el método de Le Bail, que consiste básicamente en un proceso iterativo usando fórmula de Rietveld pero sin modelo

estructural, partiendo de intensidades arbitrarias que se van modificando para ajustar el difractograma completo.^{14, 15} A continuación, esas intensidades integradas se utilizan para encontrar las fases de los factores de estructura utilizando los métodos propios de la difracción de monocristal. La localización y orientación de especies ocluidas se determinó por análisis de Fourier. El indexado se realizó mediante los programas TREOR¹⁶ o Visser/ITO,¹⁷ por sí mismos o integrados en el programa CMPR.¹⁸ El refinamiento de Rietveld se realizó usando el programa GSAS¹⁹ haciendo uso de la interfaz gráfica de usuario EXPGUI.²⁰ Los datos de difracción se recogieron en geometría Bragg-Brentano usando:

-Difracción sincrotrón en el Pohang Accelerator Laboratory (PAL, Pohang, Corea del Sur).

- La radiación Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) en un difractómetro X'PERT Philips, equipado con un monocromador de radiación incidente de Ge(111). Las medidas se realizaron en dos rangos de 5° a 50° y de 50° a 100° (2θ) en modo *step* y usando un tiempo de acumulación doble en el rango de ángulo alto.

Por último, en un único caso, se utilizó además la difracción de rayos X de polvo para obtener una estimación del tamaño de cristal por el método de Scherrer. Este se basa en el aumento de anchura de las reflexiones que se produce cuando el tamaño de cristal disminuye, de acuerdo a la denominada ecuación de Scherrer²¹:

$$L_{hkl} = K\lambda/\beta_{hkl}\cos\theta \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde L_{hkl} es el espesor en \AA del cristal (o, para ser más precisos, el tamaño de los dominios coherentes de difracción) en la dirección perpendicular al plano (hkl), β_{hkl} es la anchura a media altura de la reflexión (hkl) en radianes (en realidad, la contribución a esa anchura del tamaño de cristal, es decir, excluyendo la contribución instrumental y la contribución de tensiones en el cristal), λ es la longitud de onda de la radiación en \AA y θ es el ángulo de Bragg de la reflexión en cuestión. La constante K es un factor de forma sin dimensiones, típicamente próximo a la unidad. En nuestro caso, hemos utilizado un factor de 0.9 y hemos despreciado la contribución instrumental y de tensiones pues estábamos interesados solamente en tener un valor aproximado del diferente tamaño de un material en distintas direcciones.

3.2.2. Análisis químico elemental.

El análisis químico elemental de C, H y N es una técnica que nos proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno presentes en una muestra orgánica o inorgánica, tanto sólida como líquida.

El microanálisis se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO₂, H₂O, N₂, etc.), los gases se presurizan y se separan mediante una columna cromatográfica, y se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas.

El análisis elemental de C, H y N se ha usado para determinar la composición de los cationes orgánicos, comparando los porcentajes obtenidos con los teóricos, así como para conocer su contenido total en el interior de la zeolita después de la síntesis y tener una idea de su integridad.

Las medidas fueron realizadas en un analizador elemental LECO CHNS-932, equipado con una autobalanza MX5 de Mettler-Toledo, que permite una resolución de 0,1 mg y un rango de pesada hasta 1000mg, el equipo se ajusta con acetanilida, la cantidad de muestra necesaria para el análisis es de 1 mg, analizándola por duplicado. Se utilizan viales de estaño de 4 x 3,2 mm donde se introduce la muestra a analizar. La temperatura del horno de combustión es de 1000 °C, y la del horno de reducción es de 750°C. Se analizan las muestras con dos dosis de oxígeno consecutivas de 20 y 10 cc, respectivamente.

3.2.3. Análisis térmico.

El análisis térmico permite estudiar tanto variaciones en peso como variaciones térmicas cuando se somete una muestra a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. La pérdida o ganancia de peso nos aportará información sobre la cantidad de sustancias adsorbidas en el interior del material sólido (análisis termogravimétrico ATG).

Los análisis se realizaron de 25 a 1000°C, usando una rampa de temperatura de 10°/min, con un flujo de 100 mL/min de oxígeno en un equipo SDT Q600 TA Instrument, usando cápsulas de platino.

3.2.4. Microscopia electrónica de barrido (FE-SEM).

La microscopia electrónica de barrido (*SEM*, acrónimo en inglés) utiliza un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas que al interactuar con la muestra dan lugar a la emisión de electrones Auger, secundarios y retrodispersados, entre otras radiaciones. Esta radiación de electrones secundarios y retrodispersados, permiten visualizar una imagen directa de la zona enfocada.

Esta técnica nos permitirá estudiar la morfología y distribución del tamaño de los cristales de la muestra, así como detectar la presencia de impurezas, material amorfo o mezcla de fases.

Las muestras fueron visualizadas en un microscopio que trabaja con un haz de emisión de campo (FE-SEM) modelo FEI NOVA NANOSEM 230. Este equipo permite visualizar las muestras sin necesidad de recubrimientos previos a diferentes voltajes, utilizando diferentes detectores, así como en alto o bajo vacío a presión variable. Se ha utilizado en nuestro estudio un detector vCD.

3.2.5. Espectroscopia infrarroja (FTIR).

La espectroscopia infrarroja es una herramienta de caracterización que permite identificar especies químicas y proporciona información estructural. La identificación de estas especies químicas se obtiene a través de la determinación de la frecuencia en la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro de infrarrojo. La región de mayor interés en el caso de las zeolitas se encuentra entre 4000-250 cm^{-1} :

-Zona entre 250-1300 cm^{-1} : nos informa acerca de la estructura y de posibles cambios en la composición, donde en esta zona se puede apreciar las bandas asociadas a las vibraciones de la red zeolítica $\text{TO}_{4/2}$: i) vibraciones internas de los tetraedros (asimétricas 1250-950 cm^{-1} y simétricas 720-650 cm^{-1}); ii) vibraciones externas entre los tetraedros (650-300 cm^{-1}).²² En esta zona se encuentran dos bandas asignadas a unidades D4R, en zeolitas SiO_2 sin calcinar (con F ocluido) y calcinada (sin F), alrededor de 500 cm^{-1} y 475 cm^{-1} , respectivamente.²³ Zicovich-Wilson y colaboradores reportaron para la estructura **ITW** bandas entre 502 cm^{-1} y 460 cm^{-1} , para el material sin calcinar y calcinado (es decir con y sin F), respectivamente, y las asignaron a un modo localizado de “respiración” (breathing) en antifase de anillos opuestos de la unidad

D4R, con un desplazamiento a mayor número de ondas en presencia del F debido a una disminución de la masa reducida y a las repulsiones F-O.²⁴

-Zona entre 1300-2500 cm^{-1} : da información sobre vibraciones de las moléculas orgánicas adsorbidas u ocluidas en la zeolita. Esta zona es ampliamente utilizada en el estudio de la acidez de la zeolita mediante la adsorción de moléculas sonda.²⁵

-Zona entre 3000-4000 cm^{-1} : en esta zona aparece bandas debidas a vibraciones de tensión del enlace O-H. Los distintos entornos de los grupos OH en esta región son: i) silanoles, situados en la superficie del cristal o en el interior de las cavidades; ii) centros ácidos originados por la presencia de elementos T(III) en la red.

Los espectros IR por transformada de Fourier (FTIR) fueron recolectados en un espectrofotómetro FTIR BRUKER IFS 66v/S y NICOLET- 20SXC.

3.2.6. Resonancia magnética nuclear en estado sólido: ^{13}C , ^1H , ^{29}Si , ^{19}F (MAS-RMN).

La resonancia magnética nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos con *spin* diferente a cero bajo la influencia de un campo magnético externo, que produce un desdoblamiento de sus niveles de energía en el rango de las radiofrecuencias. Cada núcleo se ve afectado por dicho campo, alterado por los campos creados en su entorno por los núcleos cercanos y, sobre todo, por la distribución electrónica, por lo que la frecuencia de resonancia es sensible al entorno químico del núcleo en cuestión. Estas interacciones nucleares van a depender de la orientación relativa de las moléculas. En los espectros registrados en disolución, las interacciones se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas, dando lugar a señales estrechas, pero en estado sólido, donde la movilidad está muy restringida, se obtiene señales anchas, resultado de la suma de señales de todas las posibles orientaciones. Estos espectros, sin embargo, contienen información única acerca de la estructura y la dinámica de los materiales a estudiar.

Las interacciones mas importantes que afectan al ensanchamiento de las señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamiento dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar.

Se han desarrollado técnicas que permiten obtener espectros de alta resolución, conservando en lo posible la información que aportan estas interacciones. En este trabajo se ha utilizado:

-*Rotación de ángulo mágico* (“*Magic Angle Spinning*” MAS): Si la muestra es girada a gran velocidad (kHz) en torno a un eje inclinado $54^{\circ} 44'$ con respecto al campo magnético externo, se eliminará las interacciones dipolares y, parcialmente las cuadrupolares de primer orden, aunque no se eliminará las cuadrupolares de segundo orden. Además, se promedia la anisotropía del desplazamiento químico. Este método, que permite disminuir enormemente la anchura de las señales en estado sólido, se conoce como rotación al “ángulo mágico”.

-*Polarización cruzada* (CP): Mediante la técnica de polarización cruzada es posible mejorar la sensibilidad del espectro para aquellos núcleos poco abundantes, ya que permite la transferencia de la magnetización de especies abundantes, como el ^1H , a las menos abundantes, que será el objeto en observación. Así por ejemplo, en la espectroscopia de ^{13}C generalmente se usa polarización cruzada con ^1H , en el que se transmite la magnetización de los protones (^1H) a los núcleos de carbono (^{13}C) para aumentar así la intensidad de las señales de estos últimos.

La técnica de espectroscopia de resonancia magnética nuclear aplicada a zeolitas, nos dará información muy amplia en este trabajo acerca de la integridad de las especies orgánicas ocluidas, existencia de defectos de conectividad Si-O⁻ o SiOH, distintos sitios cristalográficos del Si, localización del F e interacción de éste con la red.

En este trabajo los núcleos que se han estudiado por esta técnica han sido: ^{29}Si , ^{13}C , ^1H , ^{19}F . Los espectros fueron registrados usando un espectrómetro Bruker AV 400WB y las condiciones generales de medida de cada uno de los núcleos estudiados se recogen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Condiciones generales de recogida de datos en los espectros de MAS RMN.

Núcleo	Tipo	Frecuencia (MHz)	Pulso	Giro (kHz)	Tiempo de espera ^a (s)	Tiempo de contacto (ms)	Rotores (mm)
^1H	Directo	400,1	3 μs a 25 kHz	10	4	-	4
^{19}F	Directo	376,5	4,2 μs a 60 kHz	25	20	-	2,5
^{13}C	(CP/MAS) ^1H - ^{13}C	100,6	3 μs a 120 KHz	10	4	3,5	4
^{29}Si	Directo		1 μs a 20 kHz	10	60	-	4
	(CP/MAS) ^1H - ^{29}Si ^b	79,5	2,1 μs a 120 kHz	5	5	6,5	2,5
	(CP/MAS) ^{19}F - ^{29}Si ^c		4,2 μs a 60 kHz	5	15	10	2,5

^a A menos que se especifique otro tiempo de espera.

^b Los espectros se acumularon durante una noche. ^c Los espectros se acumularon durante varios días.

Espectroscopia ^1H y ^{13}C -CP-MAS RMN.

La espectroscopia de ^1H y ^{13}C con polarización cruzada de protón, se emplearon para comprobar la integridad del catión orgánico ocluido en el interior de los materiales y la existencia de defectos de conectividad (^1H).

Espectroscopia de ^{29}Si MAS-RMN.

La resonancia magnética nuclear de ^{29}Si se ha utilizado en el estudio de las redes silíceas obtenidas en este trabajo, ya que nos darán información de la existencia de defectos de conectividad, de diferentes sitios cristalográficos ocupados por Si, cuyos desplazamientos químicos se encuentran correlacionados con los ángulos medios Si-O-Si,²⁶ así como de las interacciones Si-F en las zeolitas sin calcinar.²⁷ La resonancia magnética nuclear en estado sólido nos aportará, pues, información acerca del entorno local de Si en la red cristalina, por lo que se le puede considerar una técnica complementaria a la de difracción de rayos X, solo que esta última arroja información global sobre la estructura cristalina.

Si las resonancias de ^{29}Si se encuentra en un rango entre -105 ppm a -120 ppm, corresponderán a núcleos de Si en entornos $\text{Si}[\text{OSi}]_4$, es decir, especies Q^4 en entornos completamente silíceos, pudiendo mostrar resolución de sitios cristalográficos. Las resonancias que se encuentren entre -95 ppm a -102 ppm (más cercanas a -102 para zeolitas silíceas), serán correspondientes a especies Q^3 , es decir Si en entornos $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}]^-$, que evidenciarán defectos de conectividad. Por último, en zeolitas silíceas que contienen F interaccionando con Si se pueden dar dos situaciones, como se mencionó anteriormente (ver Figura 1.12): si la resonancia se encuentra en el rango de -140 ppm a -150 ppm corresponderá a Si pentacoordinado $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ mientras que una banda ancha en la región entre -120 y -140 ppm evidencia la existencia de Si que cambia su coordinación entre 4 y 5 debido a una situación dinámica en la que el F “salta” entre distintos Si.²⁷ En zeolitas en las que el F se encuentra en el interior de dobles anillos de 4 tetraedros (D4R) no se observa por RMN de ^{29}Si ninguna resonancia asignable a Si interaccionando con F.²⁸

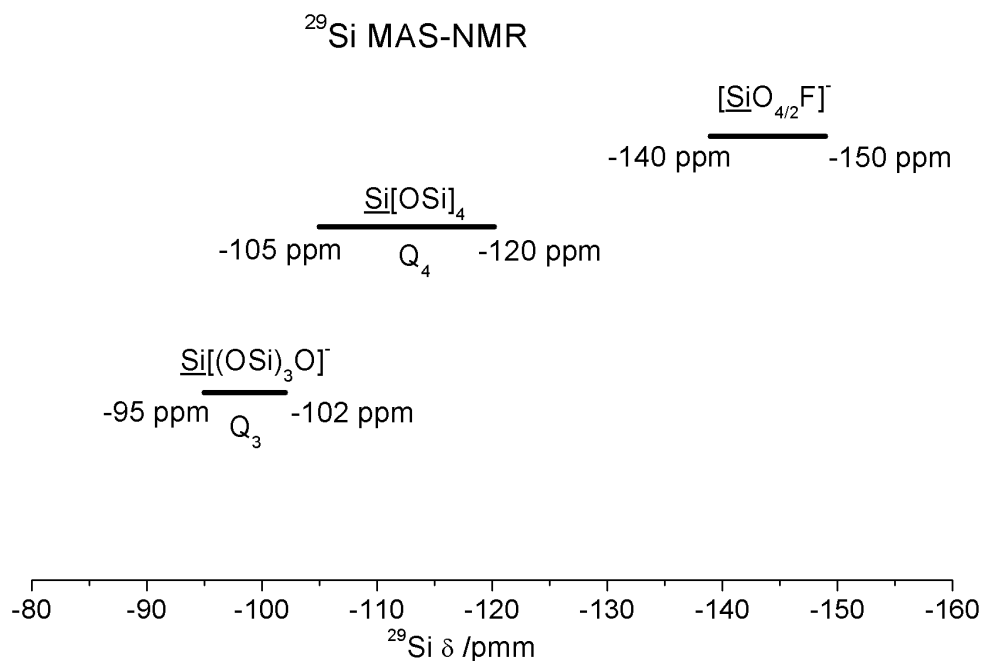


Figura 3.16. Desplazamientos químicos de los diferentes entornos de silicio en zeolitas SiO_2

Espectroscopia de ^{19}F MAS-RMN.

La espectroscopia de ^{19}F nos permite obtener información del entorno de este anión en la red, ya que los aniones fluoruro suelen quedar ocluidos en pequeñas cavidades de la zeolita dando lugar a resonancias en el rango -35 a -80 ppm. Resonancias de F a campos más altos suelen ser indicativas de la existencia de impurezas (por ejemplo, F en especies de Si hexacoordinado, entre -90 y -160 ppm).²⁹ La presencia de una resonancia en torno a -37/-40 ppm es indicativa de F ocluido en dobles anillos de cuatro miembros (D4R) completamente silíceos.²⁸

3.2.7. Adsorción y desorción de N_2 .

La caracterización de adsorción del N_2 es muy útil en el estudio de zeolitas, ya que nos da información sobre microporosidad y superficie específica.

El modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) fue utilizado para determinar la superficie específica.³⁰

Este modelo es la extensión de la teoría de adsorción en monocapas de Langmuir³¹ al caso de adsorción en múltiples capas. El modelo BET se basa en dos hipótesis:

-A la presión de saturación del gas, sus moléculas pueden adsorberse sobre una superficie sólida en infinitas capas.

-Las moléculas de gas se adsorben en capas sucesivas, despreciándose las interacciones laterales entre las moléculas de cada capa.

En nuestro caso la primera hipótesis no se cumpliría, ya que las zeolitas son materiales porosos, por lo que, los valores obtenidos mediante el formalismo BET serán en el caso de las zeolitas útiles sólo a efectos comparativos.

Siguiendo estas condiciones se deduce la ecuación BET para describir una isoterma de adsorción:

$$\frac{P}{v[P_0 - P]} = \left(\frac{c-1}{v_m c} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) + \left(\frac{1}{v_m c} \right) \quad \text{Ecuación 3.4.}$$

Donde:

v es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión P .

v_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa.

P es la presión de equilibrio.

P_0 es la presión de saturación.

c es la constante de equilibrio de adsorción.

Al graficar la ecuación 3.3, $P/v(P_0-P)$ contra P/P_0 , debería resultar un línea recta, donde la intersección sería $1/v_m c$ y cuya pendiente sería $(c-1)/v_m c$, conociendo de esta forma las dos constantes v_m y c .

La constante de equilibrio correspondiente es

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 3.5.}$$

E_1 Es el calor adsorción en la primera capa.

E_L Es el calor adsorción para las capas superiores (que se asume igual al calor de licuefacción a la temperatura de trabajo).

Por último, el método BET permite determinar una superficie específica según

$$S_{BET} = \frac{(v_m N_s)}{V * a} \quad \text{Ecuación 3.6. Donde:}$$

N : es el número de Avogadro

V : es el volumen molar del gas absorbido.

s : es la sección transversal de la especie adsorbida.

a : es la masa de adsorbente.

El área superficial, y el volumen de microporo se calcula aplicando el método *t*-*plot*,^{32, 33} que consiste en representar el volumen adsorbido de nitrógeno, contra el parámetro *t* (Å), el cual representa el espesor de la capa adsorbida en una superficie no porosa, y se obtiene a partir de la ecuación de Harkins y Jura.³⁴

$$t = [13,99 / (0,034 - \log(P/P_0))]^{1/2} \quad \text{Ecuación 3.7.}$$

Para el estudio de todas estas variables se realizaron medidas de isothermas de adsorción-desorción de N₂, utilizando como gas de medida nitrógeno a la temperatura de licuefacción (77 K), en un equipo MICROMERITICS, modelo ASAP 2010. Las muestras, antes de ser analizadas, fueron preparadas en el sistema de vacío del propio equipo y se desgasificaron a 150 °C.

3.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. M.E. Davis, S.I. Zones, *Synthesis of Porous Materials*, M.L. Occelli and H. Kessler (Eds), Marcel Dekker, New York, **1997**, 1-34.
2. M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Top. in Catal.*, **1999**, 9, 59-76.
3. L.A. Villaescusa, M.A. Cambor, *Recent Res. Devel. Chem.*, **2003**, 1, 93-141.
4. <http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/xrd.xsl>
5. M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, R. von Ballmoos, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 3rd Revised Edition, Elsevier, **1996**, Amsterdam.
6. H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **1967**, 22, 151.
7. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65-71.
8. J. A. Kaduk, *Powder Diffr.*, **2007**, 22, 3, 268-278.
9. L. B. McCsker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, **32**, **1999**, 36-50.
10. A. Altomare, R. Caliendo, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, *EXPO2004*, v. 2.1, *A program for automatic solution and refinement of cristal structure*, Istituto di Cristallografia, Bari, Italia, **2004**.
11. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gugliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, **32**, **1998**, 115-119.
12. A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gugliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.*, **32**, **1998**, 339-340.
13. A. Altomare, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 109, **2004**, 125-132.
14. A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.*, 23, **1988**, 447-452.
15. A. Le Bail, *Powder Diffraction*, 20, **2005**, 316-326.
16. P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, **1985**, 18, 367.
17. J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, **1969**, 2, 89.
18. B. H. Toby, *J. Appl. Cryst.*, **2005**, 38, 1040.
19. A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR, **1994**, 86-748.
20. B. H. Toby, *J. Appl. Cryst.* **2001**, 34, 210.

-
21. R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge, *Powder Diffraction. Theory and Practice*, RSC Publishing, Londres, **2008**.
 22. E. M. Flanigen, H. Khatami, *Adv. Chem. Ser.*, **1971**, 201, 101.
 23. L. A. Villaescusa, F. M. Márquez, C. M. Zicovich-Wilson, M. A. Cambor, *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 2796-2800.
 24. C. M. Zicovich-Wilson, M. L. San-Roman, M. A. Cambor, F. Pascale, J. S. Durand-Niconoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11512-11523.
 25. H. Knözinger, S. Huber. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, 94, 2047-2059.
 26. J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 102, , 158-162.
 27. H. Koller, A. Wölker, L. A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, S. Valencia, M.A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3368-3376.
 28. M. A. Cambor, P. A. Barret, M. J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 48, 11-22.
 29. R. K. Harris, P. Jackson, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1427-1440.
 30. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
 31. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, 2221-95.
 32. B.C. Lippens, B. G. Linesen, J. H. de Boer, *J. Catal.*, **1964**, 3, 32-37.
 33. J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linesen, J. C. P. Brokhoff, A. van den Heuvel, Th. J. Osinga, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1966**, 21, 405-414.
 34. W. D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66,1366-1373.

4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO CATIONES POLIMETILEN-BIS(N-METILIMIDAZOLIO) Y 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO (1E3MI) COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (SDA)

4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO CATIONES POLIMETILEN-BIS(N-METILIMIDAZOLIO) Y 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO (1E3MI) COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (SDA).¹

4.1. INTRODUCCIÓN.

El rol que desempeñan especies orgánicas como directores de estructura se ha convertido en un punto central en el desarrollo de nuevas estructuras zeolíticas, o en el descubrimiento de las condiciones óptimas para controlar una cristalización de la misma. Numerosos estudios se han reportado utilizando especies catiónicas orgánicas multicargadas como agentes directores de estructura (SDA), en las cuales los grupos que soportan las cargas pueden presentar cierta voluminosidad, y están conectados por puentes flexibles de longitud variable que actúan a su vez como separadores entre las cargas. Daniels y colaboradores² fueron los pioneros de este tipo de estudio utilizando polímeros de amonio cuaternarios basados en 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano con alcanos lineales como puentes variando su longitud. Más tarde varios trabajos se centraron en otros compuestos di-cuaternarios, también llamados “*diquats*”, del tipo polimetilen-bis(trimetilamonio) $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, reportando la formación de la estructura zeolítica **EUO**^{3, 4} para $n=5,6$ y **NEI** para $n=10$.⁵ Moyni y colaboradores estudiaron el efecto que causaba la variación sistemática de la longitud de los separadores en esta serie de “*diquats*”⁶ bajo condiciones de síntesis particulares: en este caso con $n=5-14$ tendían a producir zeolitas unidimensionales, tales como **MTT** ($n=7, 8, 11, 12$) o **MTW** ($n=9, 14$), excepto para valores específicos de n que tendían a producir zeolitas bidimensionales (**NES**, $n=10$) o cuasibidimensionales (**EUO**, $n=5,6$). Los autores proponían que este efecto se debía a una correlación entre el sistema de poros bidimensional y la longitud del *diquat* correspondiente.

Estos y otros ejemplo más,^{7, 8, 9, 10, 11, 12,13} utilizando SDA con doble carga, se refieren primordialmente a la síntesis en medio hidróxido, y la racionalización de los resultados obtenidos se basan principalmente en consideraciones de llenado de cavidades de la zeolita. Estos materiales sintetizados por vía hidróxido presentan cargas aniónicas en la red, la cual puede ser generada por la presencia de átomos T (III) (Al, Ga...), o por defectos de conectividad que pueden localizarse en muy diversas posiciones de la red. Para compensar tal carga, los cationes orgánicos poseen por lo tanto, distintos sitios posibles donde localizarse, no mostrando en este caso en general, preferencias para posiciones específicas en la estructura zeolítica.

Sin embargo, en las zeolitas puramente silíceas sintetizadas por la vía fluoruro, la carga catiónica del SDA es compensada por los aniones F^- que se encuentran ocluidos preferentemente en pequeñas cavidades,¹⁴ como por ejemplo cavidades de doble anillos de cuatro tetraedros (D4R).¹⁵ A su vez, esta preferencia del F^- por cavidades pequeñas debe ir acompañada por la ubicación del catión orgánico en cavidades mayores (vecinas a los F^-) e incluso puede imponer cierto orden en la conformación del SDA.¹⁶ Por lo tanto, nos planteamos la hipótesis de que el emparejamiento catión-anión entre las cargas positivas de cationes doblemente cargados y fluoruros ocluidos en pequeñas cavidades de la red silícea podría dar lugar a efectos específicos de dirección de estructura cuando las cargas están separadas por una longitud conmensurable con la distancia entre cavidades.

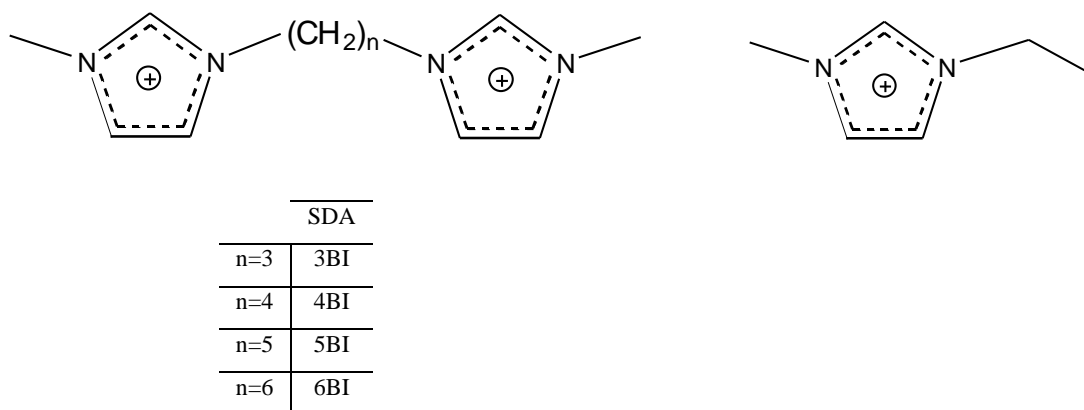


Figura 4.1. Cationes utilizados en la síntesis de zeolitas puramente silíceas. Polimetilen-bis(*N*-metilimidazolios) (nBI-izquierda), 1-etil-3-metilimidazolio (1E3MI, derecha).

Este capítulo se ha centrado en el estudio del comportamiento de agentes directores de estructura tipo polimetilen-bis(*N*-metilimidazolio) que denominaremos bis(metilimidazolios), en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro. Una vez obtenidos y caracterizados esta serie de cationes (Capítulo: 3, sección: 3.1.1.3) y el catión 1-etil-3-metilimidazolio (1E3MI, capítulo 3, sección: 3.1.1.2), se han utilizado como agentes directores de estructura en síntesis de zeolitas puramente silíceas. El motivo de incluir el catión 1E3MI es debido a que este catión puede ser considerado formalmente como el “monómero” del tetrametilen-bis(metilimidazolio), o sea, el catión 4BI (Figura. 4.1). Este capítulo tiene como principal objetivo estudiar y evaluar el efecto y la selectividad de un grupo de agentes directores de estructura doblemente cargados y con distinta longitud en la separación de cargas.

4.2. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO FLUORURO.

Para la preparación del gel de síntesis utilizando los cationes bis(metilimidazolio) y 1E3MI, se siguió el procedimiento descrito en el capítulo 3, sección 3.1.3.

La composición final del gel de síntesis fue la siguiente:



donde SDA, es un equivalente del catión orgánico y x es la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, la cual se varió entre 3,5 y 8,5, a una temperatura de cristalización de 150° C. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resumen de resultados en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro utilizando los distintos cationes bis(metilimidazolio) y 1E3MI como agentes directores de estructura.

<i>Experimento</i>	<i>SDA</i>	<i>H₂O/SiO₂</i>	<i>Tiempo (Días)</i>	<i>Fase obtenida</i>
AZ031		8.5	3	TON
			6	TON
			18	TON
AZ033	<i>1E-3MI</i>	3.5	5	Amorfo
			7	MFI
			17	TON + MFI
			19	TON
AZ241		7.1	3	Amorfo
			6	TON + amorfo
			13	Fase densa ^a
AZ246	<i>3BI</i>	4.3	1	Amorfo
			3	TON
			9	TON
AZ070		6.9	2	TON
			5	TON
			26	TON
AZ076	<i>4BI</i>	4.8	1	MFI
			5	TON
AZ200		6.4	4	TON
			8	TON
AZ217	<i>5BI</i>	4.3	1	Amorfo
			8	Amorfo
			15	TON
AZ242		6.0	3	TON + amorfo
			6	TON
			12	TON
AZ245	<i>6BI</i>	4.3	2	Amorfo + TON
			13	TON

^aFase densa tipo tridimita.

En la Tabla 4.1 podemos observar que todos los SDA permiten la cristalización de la zeolita **TON**, considerada como una estructura por defecto,⁶ siendo los efectos directores de estructura muy inespecíficos y cristalizando esta fase con diferentes tipos

de SDA, en un amplio rango de condiciones. Pero a su vez se observa, entre toda la serie de bis(metilimidazolio), que el 4BI también es capaz de cristalizar la zeolita **MFI**, en condiciones de muy alta concentración ($H_2O/SiO_2=4,8$), y tiempos de cristalización muy cortos. Con respecto al catión con una sola carga, 1E3MI, que se considera formalmente monómero de 4BI, muestra el mismo efecto director de estructura que 4BI, ya que generalmente cristaliza **TON**, pero cuando se trabaja a concentraciones altas ($H_2O/SiO_2=3,5$) se obtiene la zeolita **MFI**. En ambos casos, la zeolita **MFI** resulta una fase metaestable transformándose en **TON**, a tiempos de cristalización largos, siguiendo la regla de Ostwald. También se observa que los cationes 4BI y 1E3MI pueden producir tanto las zeolitas **TON** ($FD = 19,7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$) como **MFI** ($FD = 17,9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$) dependiendo del grado de concentración del gel de síntesis y siguiendo la regla de Villaescusa,¹⁷ según la cual las zeolitas puramente silíceas con una baja densidad de red se ven favorecidas a concentraciones altas, es decir, a relación H_2O/SiO_2 bajas, en medio fluoruro.¹⁸ Además, como se puede apreciar, los cationes 3BI, 5BI y 6BI, no presentan indicios de cristalización hacia la fase **MFI**, a pesar de haber probado a concentraciones tan altas y tiempos de cristalización tan cortos, como con los cationes 4BI y 1E3MI.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.

4.3.1. DRX.

A continuación se muestran (Figura 4.2) los patrones de difracción de rayos X, de la zeolita **MFI** obtenida con el catión 1E3MI, y la zeolita **TON** obtenida con el catión 5BI. Esta última fase fue obtenida con todos los cationes orgánicos utilizados, bajo distintas condiciones de síntesis. Sin embargo, los cationes 4BI y 1E3MI fueron capaces de cristalizar otra fase, en este caso la zeolita **MFI**, evidenciando para el catión 4BI una cristalización mucho más rápida (1 día) en comparación con el catión 1E3MI (7 días). En los difractogramas de rayos X de ambas zeolitas **MFI** y **TON** obtenidas en este estudio no se aprecian reflexiones que pertenezcan a otras fases.

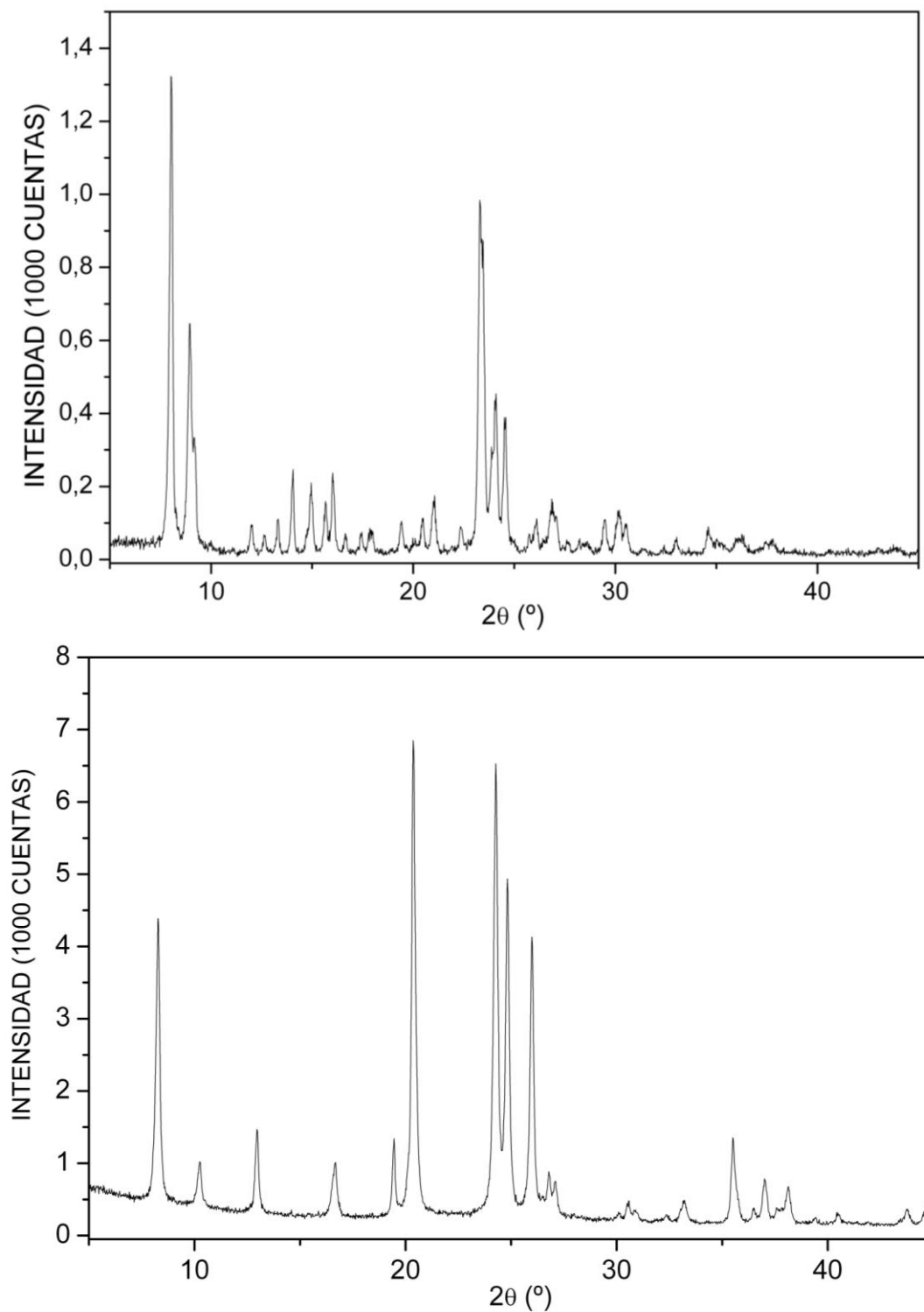


Figura. 4.2. Difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en la síntesis de zeolitas. Zeolita **MFI** usando el catión 1E3MI, a 7 días de cristalización y una relación $H_2O/SiO_2 = 3,5$ (arriba), zeolita **TON** usando el catión 5BI, a 8 días de cristalización y una relación $H_2O/SiO_2 = 6,4$ (abajo).

4.3.2. Análisis térmico y químico.

El contenido de material orgánico ocluido en los diferentes sólidos, se estudió por análisis termogravimétrico y químico, y los registros de este análisis térmico se muestran en las Figuras 4.3 y 4.4.

En la Figura 4.3, se observan los análisis térmicos de la fase zeolítica **TON**, obtenida con los distintos cationes orgánicos. La primera gran pérdida de peso se debe a la combustión/descomposición térmica del catión ocluido y desorción de los restos originados (incluido F), lo cual ocurre a una temperatura relativamente alta, entre 300-450°C. La segunda pérdida de peso puede ser debida a restos producidos por una combustión incompleta en el primer proceso. La pérdida de peso total en todos los casos fue alrededor del 10% en masa.

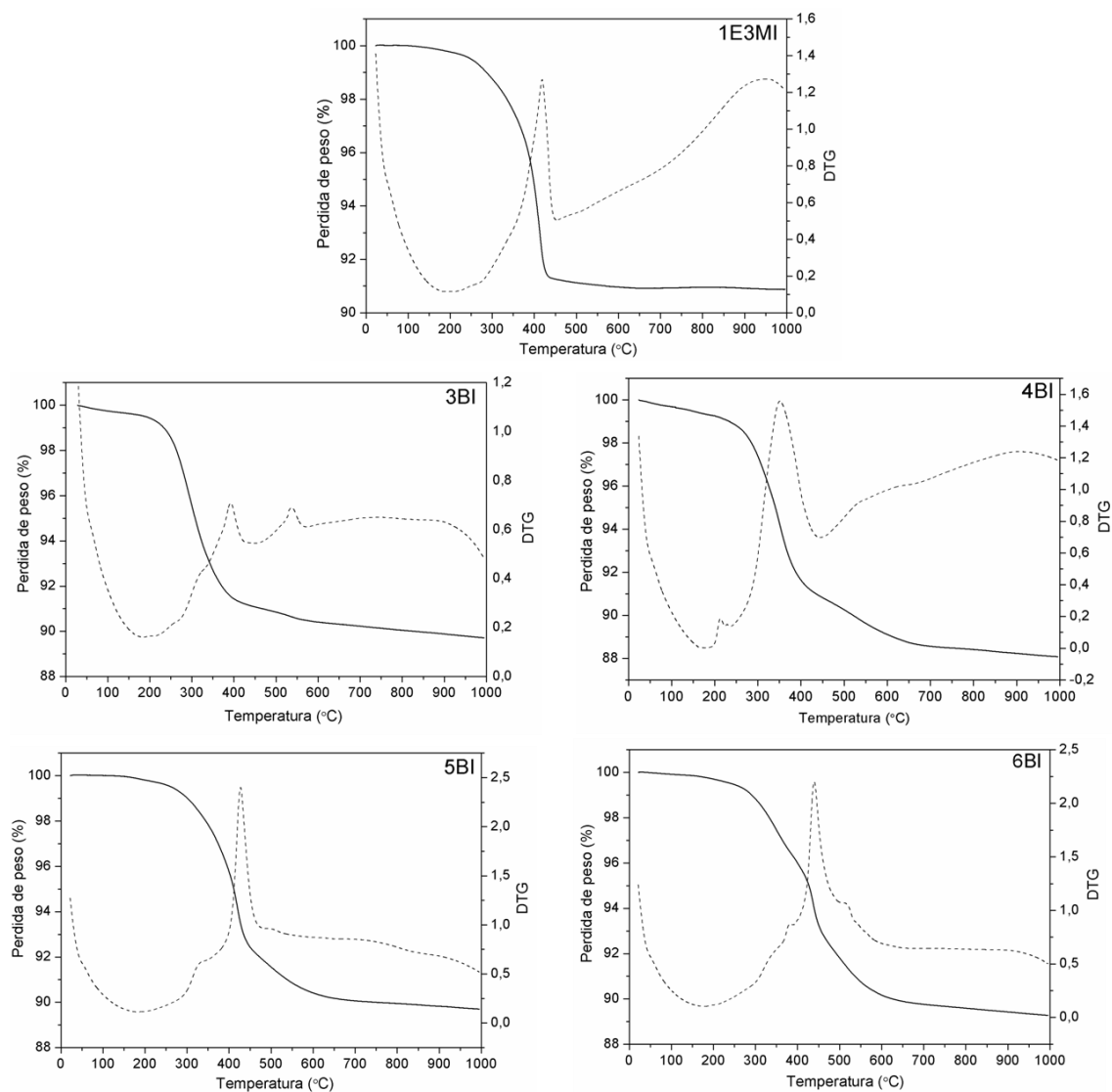


Figura. 4.3. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha), de los sólidos obtenidos (fase **TON**) con los distintos cationes orgánicos.

En la Figura 4.4, se muestran los análisis térmicos referentes a la zeolita **MFI**, sintetizada con los cationes 1E3MI y 4BI, en donde en ambos casos se aprecia una pérdida de masa entre aproximadamente 250 y 400 °C, debida también a la combustión/descomposición térmica del catión ocluido y desorción de los restos originados. Se ha evidenciado una pérdida total de aproximadamente 11,3% y 17% para el caso del material 1E3MI-**MFI** y 4BI-**MFI** respectivamente.

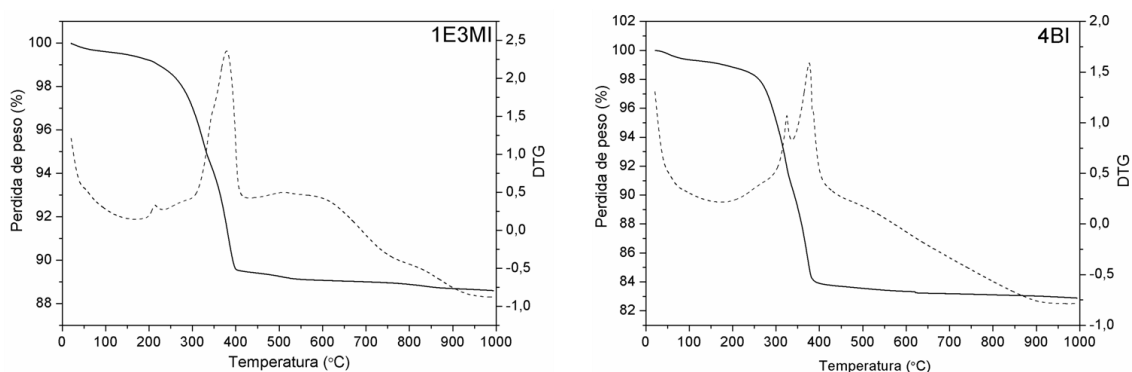


Figura. 4.4. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha), de los sólidos obtenidos (fase **MFI**) con los distintos cationes orgánicos.

Los datos obtenidos a partir del análisis químico se resumen en la Tabla 4.2. Esta misma Tabla muestra también los valores teóricos esperados, observándose que la relación molar C/N experimental es muy cercana a la esperada, lo que nos sugiere que efectivamente los cationes orgánicos se han incorporado principalmente intactos dentro de las cavidades de la red zeolítica. En algunos casos existe cierta desviación con respecto al valor teórico lo que podría deberse a la degradación del catión, terminando de igual forma ocluido en los poros de la zeolita.

Tabla 4.2. Análisis químico de los sólidos obtenidos

SDA	Fase	%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	TG ^b	Formula empírica ^c
1E3MI	MFI	5,1	0,9	1,9	3,1 (3,0)	6,6 (5,5)	88,6 (89,6)	$ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{F} _{4,4}[\text{SiO}_2]_{96};5,30\text{H}_2\text{O}$
4BI	MFI	7,5	1,3	3,2	2,7 (3,0)	5,6 (5,0)	82,8 (84,7)	$[(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4)_{3,9}\text{F}_{3,2} \text{Si}_{96}\text{O}_{185,45}\text{O}^{\cdot}_{4,6}(\text{OH})_{8,5}] \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$
1E3MI	TON	4,2	0,8	1,7	2,9 (3,0)	6,5 (5,5)	90,8 (90,9)	$ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{F}_x _{0,96}[\text{SiO}_2]_{24};1,00\text{H}_2\text{O}$
3BI	TON	4,6	0,8	2,2	2,4 (2,7)	5,1 (4,5)	89,7 (89,7)	$ \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{F}_x _{0,62}[\text{SiO}_2]_{24};0,70\text{H}_2\text{O}$
4BI	TON	5,4	1,0	2,2	2,9 (3,0)	6,3 (5,0)	88,1 (88,0)	$ \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{F}_x _{0,64}[\text{SiO}_2]_{24};1,69\text{H}_2\text{O}$
5BI	TON	4,5	0,9	1,9	2,7 (3,2)	6,6 (5,5)	89,7 (89,5)	$ \text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{F}_x _{0,54}[\text{SiO}_2]_{24};1,18\text{H}_2\text{O}$
6BI	TON	4,6	0,9	1,7	3,1 (3,5)	7,4 (6,0)	89,2 (89,8)	$ \text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{F}_x _{0,49}[\text{SiO}_2]_{24};1,28\text{H}_2\text{O}$

^a Relación molar. El valor teórico viene dado entre paréntesis.

^b Porcentaje en peso de residuo a 1000°C, por TG (entre paréntesis porcentaje para la formula dada en la última columna).

^c SDA calculado a partir del análisis de N, asumiendo que el SDA está intacto y tomando el residuo en TG como SiO₂. La cantidad de aniones F en el material 4BI-MFI se ha derivado de la intensidad relativa de la resonancia de RMN de ²⁹Si alrededor de -145 ppm, correspondiente a unidades [SiO₄/2F]⁻ y el balance de cargas se completa con defectos de conectividad Si-O⁻ (la fórmula expresada se explicará con más detalle en la sección 4.3.4). En el caso de las zeolitas TON obtenidas con todos los cationes orgánicos utilizados en este capítulo, se observa por MAS RMN de ²⁹Si (ver sección 4.3.4) especies Q³ (defectos de conectividad de tipo SiO⁻ o SiOH) y la cantidad de F que compensa las cargas catiónicas queda indeterminada (para el cálculo de %TG se ha considerado x=1). La cantidad de agua expresada, que se calculó a partir del exceso de H sobre N encontrado, puede corresponder a agua libre o a defectos de conectividad, excepto en el caso de 4BI-MFI, para la cual se determinó contenido en F y defectos por RMN.

4.3.3. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).

En la Figura 4.5 se observan las imágenes de FE-SEM de algunas de las distintas fases obtenidas, observando para el material 4BI-MFI una morfología regular de cristales maclados, sin que se observe alguna impureza. Para el caso de 5BI-TON se observa una morfología muy peculiar, formada por cristales de gran relación de aspecto que crecen en forma de gavillas que se abren y curvan, aparentemente por formarse nuevos haces de cristales, hasta tocarse los extremos.

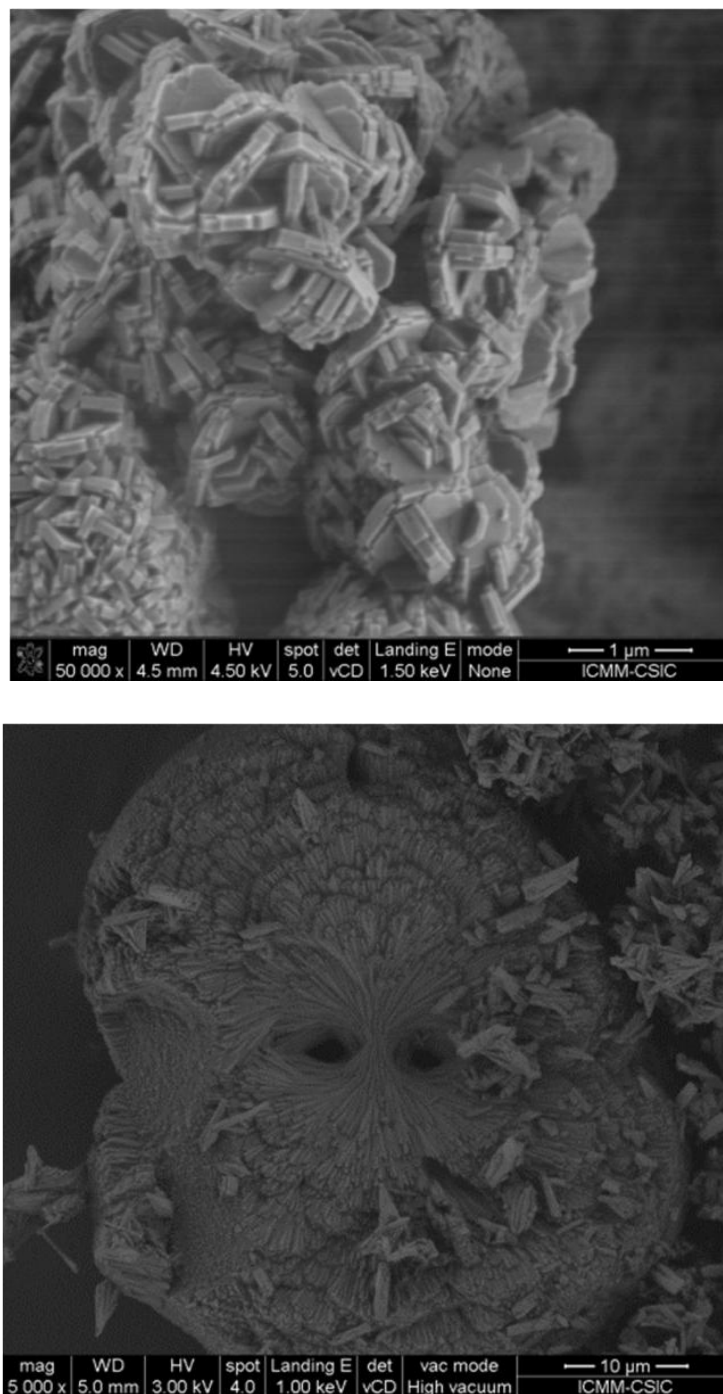


Figura. 4.5. Imágenes FE-SEM de dos muestras obtenidas: 4BI-MFI (arriba), 5BI-TON (abajo).

4.3.4. Resonancia magnética nuclear (MAS RMN).

a) MAS RMN de ^{13}C .

La integridad de las moléculas orgánicas ocluidas en el interior de la estructura TON se estudió con la espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{13}C CP MAS RMN (Figura 4.6). Se puede observar las resonancias características

del anillo aromático (140-120 ppm), al igual que las resonancias correspondientes a los grupos alquilo (50-0 ppm). Al menos en el espectro de 3BI-TON, con 3 y 9 días de cristalización, se puede apreciar resonancias adicionales, aun más notables para el tiempo de cristalización más largo (señaladas con flechas, Figura 4.6), muy probablemente debidas a productos degradados. Esto podría estar relacionado con la corta longitud de la cadena alquímica, posiblemente por la mayor probabilidad de una eliminación (similar a la eliminación Hofmann de alquilamonios cuaternarios)¹⁹ al estar el C central de la cadena en posición β respecto de dos N del imidazolio. Se ha observado una menor estabilidad en otros cationes doblemente cargados en los que el separador es una cadena alquímica de 3 metilos.⁸

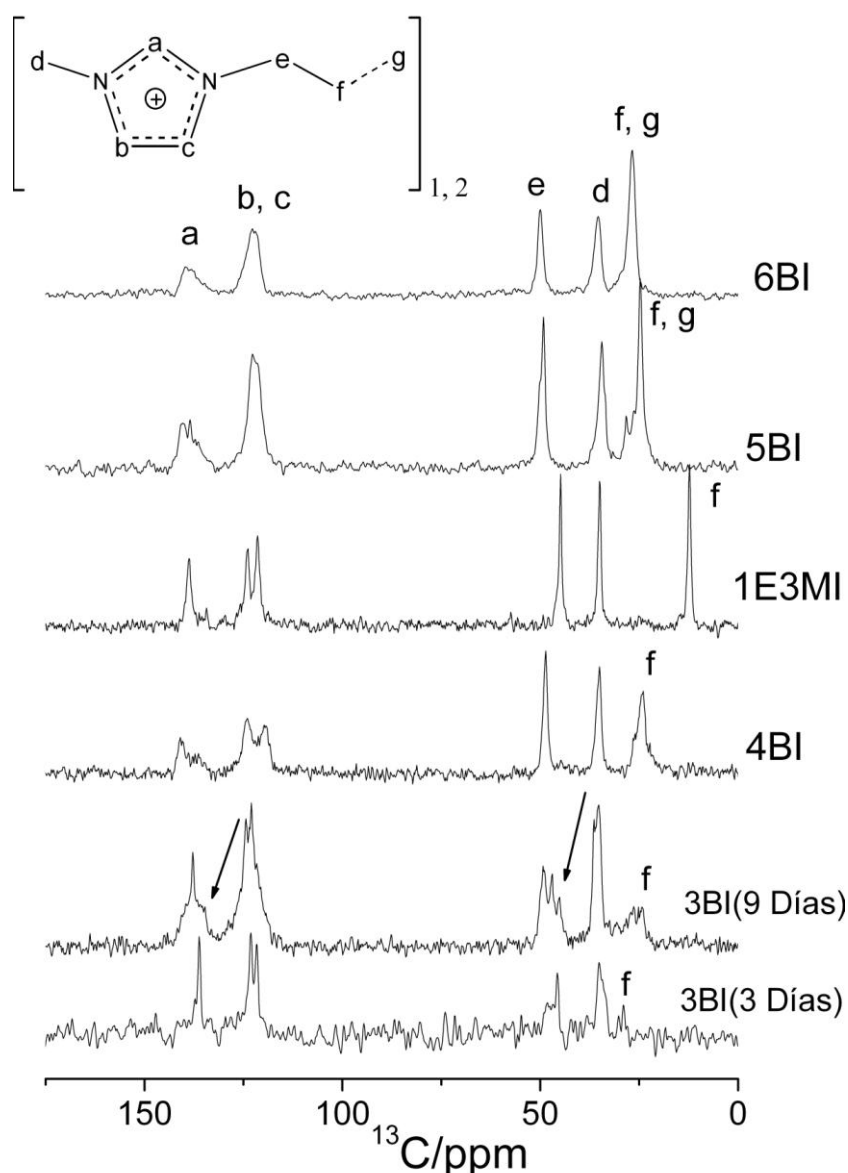


Figura. 4.6. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP MAS RMN de la zeolita TON, obtenida con los cationes orgánicos nBI y 1E3MI. Posibles productos degradados señalados con flechas.

Los espectros de ^{13}C de 4BI y 1E3MI en **MFI**, muestran resonancias parecidas entre sí, debido a su estructura similar (Figura 4.7). Ambos espectros muestran sus correspondientes resonancias características, tanto del anillo aromático entre 140-120 ppm, como de los grupos alquilo de 50-0 ppm. Para ambos cationes, los carbonos del anillo aromático en posición 4 y 5 (marcados como b y c en la Figura 4.6) presentan una mejor resolución para la zeolita **TON** (Figura 4.6) que para la zeolita **MFI** (Figura 4.7), lo que podría sugerir que este último caso podría presentar diferentes entornos para el anillo imidazolio.

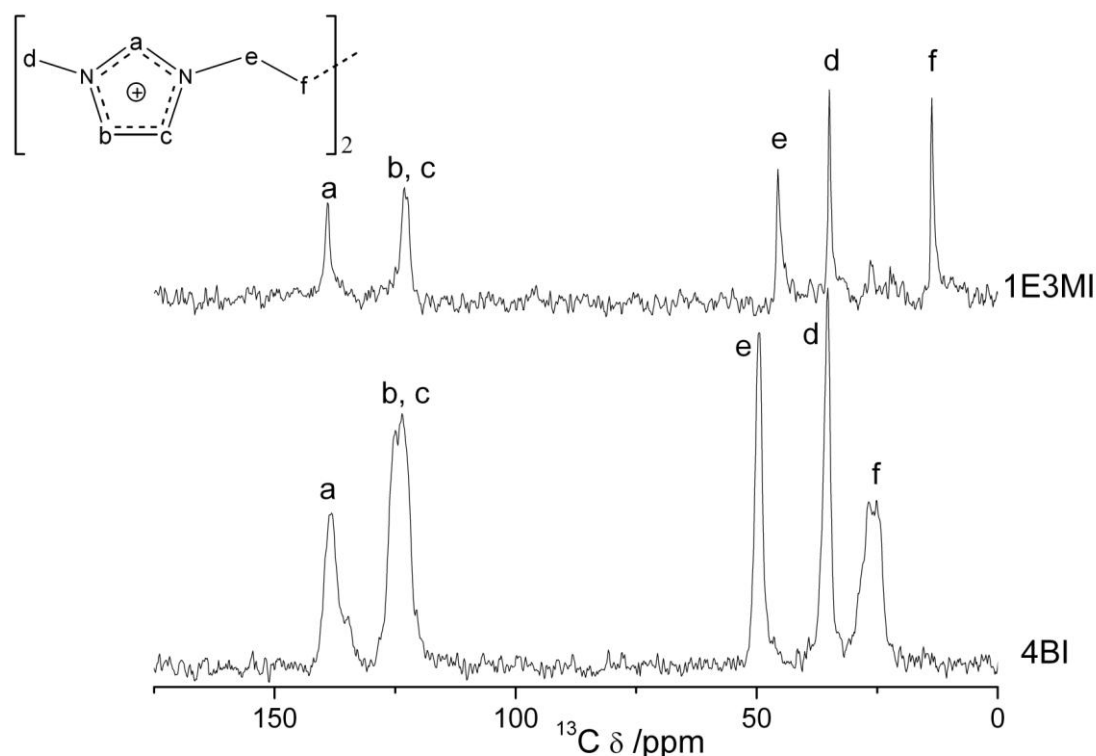


Figura 4.7. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP MAS RMN de la zeolita **MFI**, obtenida con los cationes orgánicos 4BI y 1E3MI.

b) MAS RMN de ^{29}Si y CPMAS RMN $^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}$.

Los espectros de resonancia magnética nuclear para las zeolitas **MFI** se muestran en las Figuras 4.8. Se observan diferentes tipos de interacción Si-F en los materiales sintetizados con los cationes 1E3MI y 4BI. En ambos casos las resonancias de mayor intensidad están en el rango entre -108 a -120 ppm, que son características de núcleos de Si en entornos $\text{Si}[\text{OSi}]_4$, es decir, especies Q^4 en entornos completamente silíceos. Ahora bien, en el caso del catión 1E3MI se observa una resonancia muy ancha alrededor de -135 ppm característica de procesos dinámicos de cambio de coordinación

del Si, cambiando entre 4 y 5 (presumiblemente $[\text{SiO}_{4/2}]$ y $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]$, respectivamente)²⁰. Una situación similar fue descrita anteriormente por Koller y colaboradores para la zeolita TPA-MFI sintetizada en medio fluoruro con tetrapropilamonio como SDA.²¹ En cuanto a los espectros de 4BI-MFI, esa resonancia no aparece y hay en cambio dos de poca intensidad alrededor de -145 ppm, cuya intensidad relativa aumenta en el espectro $^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}$ CP MAS RMN (Figura 4.8). Estas resonancias indican la existencia de unidades pentacoordinadas $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ en la red, las cuales para TPA-MFI sólo han sido observadas a 140 K.²⁰ La deconvolución del espectro MAS RMN de ^{29}Si de 4BI-MFI indica un 3,3% de átomos de Si (3,2 Si/cu de 96 Si) en unidades $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$. Asimismo de acuerdo con el análisis químico de C, H y N, habría alrededor de 4 cationes doblemente cargados por celda unidad, lo que sugiere que sólo la mitad de la carga del catión orgánico está compensada por unidades $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$. Este material presenta, además, una resonancia ancha alrededor de -102 ppm, correspondiente a especies Q^3 , es decir, Si en entornos $\underline{\text{Si}}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\underline{\text{Si}}[(\text{OSi})_3\text{O}]$ (13,6%, o 13,1 SiO^- o SiOH por celda unidad), que evidencia defectos de conectividad. Esto sugiere que el equilibrio de las cargas del catión 4BI-MFI implican tanto F^- como SiO^- aproximadamente en igual proporción, y que la cantidad total de Q^3 es varias veces superior a la de SiO^- , siendo esto último característico de zeolitas silíceas preparadas por la vía del hidróxido, donde cada SiO^- está involucrado en enlaces de hidrógeno relativamente fuertes con tres SiOH vecinos.²² Finalmente, en el material obtenido con 1E3MI-MFI no se observan defectos de conectividad, que es el típico caso de zeolitas puramente silíceas preparadas en medio fluoruro.²³

La cuantificación de F y defectos en 4BI-MFI permite afinar la fórmula empírica de su celda unidad, tal y como se ha expresado en la Tabla 4.2: $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4)_{3,9}\text{F}_{3,2}[\text{Si}_{96}\text{O}_{185,45}\text{O}'_{4,6}(\text{OH})_{8,5}]\cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$. Aproximadamente la mitad de las cargas catiónicas se compensan por F^- , y el resto por defectos SiO^- (expresados en la fórmula como O'). El total de defectos se completa con SiOH (expresados como (OH)) y el exceso de H respecto al contenido en el SDA está en forma de Si-OH o H_2O . La fórmula no pretende ser exacta, especialmente debido al error que se puede cometer en la determinación de las intensidades relativas de las resonancias en el espectro de RMN de ^{29}Si . Sin embargo, es eléctricamente neutra, estequiométricamente correcta y da cuenta razonablemente bien tanto del análisis químico y térmico como del espectro de ^{29}Si MAS RMN.

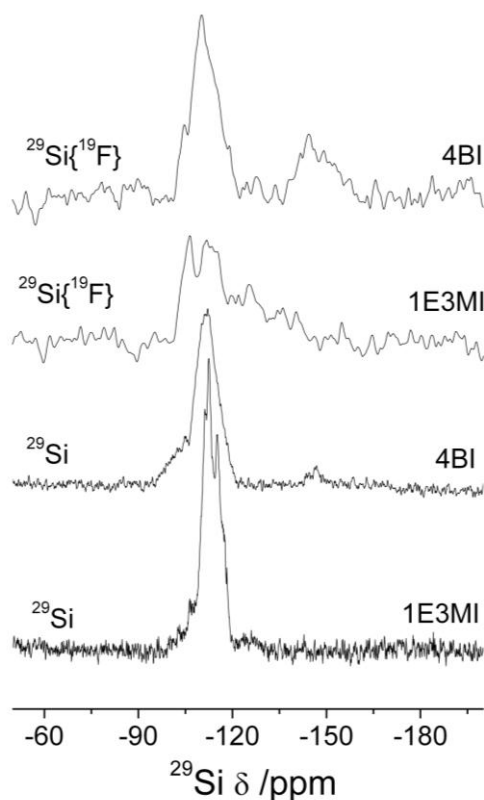


Figura 4.8. Espectros de ^{29}Si MAS RMN y $^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}$ CPMAS RMN de la zeolita **MFI**, obtenida con los cationes orgánicos 4BI y 1E3MI.

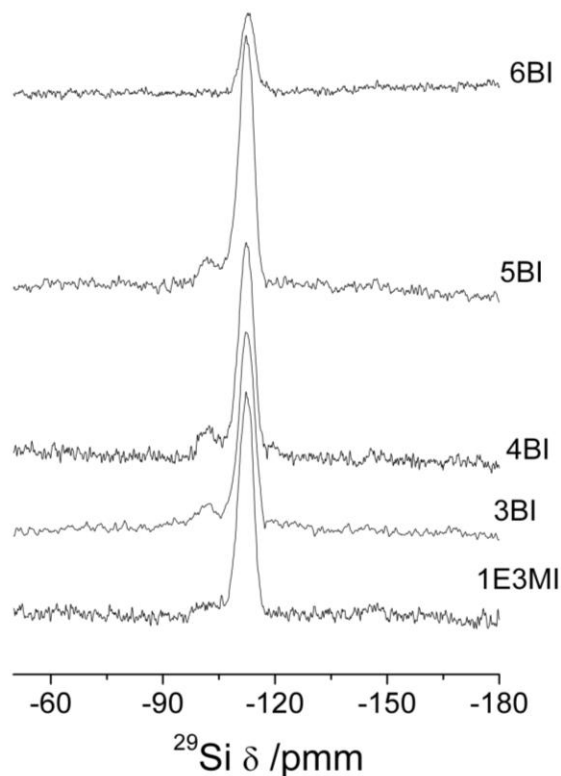


Figura 4.9. Espectros de ^{29}Si MAS RMN de la zeolita **TON**, obtenida con los cationes orgánicos nBI y 1E3MI.

En el caso de los espectros de ^{29}Si de las zeolitas **TON** (Figura 4.9) no se observan con claridad coordinaciones distintas a 4, sólo resonancias debidas a Q^4 , mostrando una señal de gran intensidad alrededor de -112 ppm, y Q^3 (defectos tipo Si-O $^-$ o Si-OH), esta última más notable para 4BI y 5BI.

c) MAS RMN de ^{19}F .

Los espectros de MAS RMN de ^{19}F de 1E3MI-**MFI** y 4BI-**MFI** (Figura 4.10, izquierda), muestran en ambos casos dos señales: una alrededor de -66 o -68 ppm (1E3MI-**MFI** y 4BI-**MFI**, respectivamente), y la otra alrededor de -79 ppm para ambos casos. En 4BI-**MFI** las dos señales son anchas y tienen intensidades similares (1:1,1), en tanto que en 1E3MI-**MFI** las señales son más finas y es mucho más intensa la de -66 ppm (aproximadamente 10:1). Las dos resonancias ^{19}F que aparecen para los materiales **MFI**, indican dos entornos distintos para el F^- , contrastando con la situación observada en la zeolita TPA-**MFI** sintetizada en medio fluoruro, en la cual se observa una única

resonancia a -64 ppm^{20} y el F se ha localizado con técnicas de RMN²⁴ y de difracción de Rayos X²⁵ en la cavidad puramente silíceo [4¹5²6²] interaccionando con el Si en la posición cristalográfica Si9.

En nuestro caso no es posible aplicar ninguna de esas técnicas para localizar el F en 4BI-MFI. El trabajo de RMN de Fyfe y colaboradores²⁴ requiere que haya una muy buena resolución de sitios cristalográficos en el espectro de ²⁹Si {¹H}, que no se observa en nuestro caso, posiblemente debido a la existencia de una concentración relativamente alta de defectos de conectividad.

Tampoco es posible un análisis estructural por difracción de rayos X de monocristal debido al pequeño tamaño de los cristales (en el rango de la micra o inferior, Figura 4.5-arriba). Por último, nuestros intentos de analizar la estructura usando datos de laboratorio de difracción de polvo fallaron debido a la enorme complejidad del sistema: el modelo que se describirá más adelante (sección 4.4.2) contendría, en la máxima simetría posible (*Pnma*) 106 átomos en la celda asimétrica (Si, O, F, C y N), incluyendo átomos con una ocupación fraccional de 1/8 (F, C y N), sin contar con la complejidad de tratar con defectos de conectividad. Por esta razón, la localización del F en 4BI-MFI se estudiará mediante cálculos de DFT (sección 4.4.2).

En el caso de los espectros de las zeolitas **TON** sintetizadas con los distintos cationes (Figura 4.10, derecha), en todos los casos se observa una resonancia relativamente ancha alrededor de -76 ppm característica de flúor en cavidades de zeolitas de red silíceo (-38 a -80 ppm).²⁶

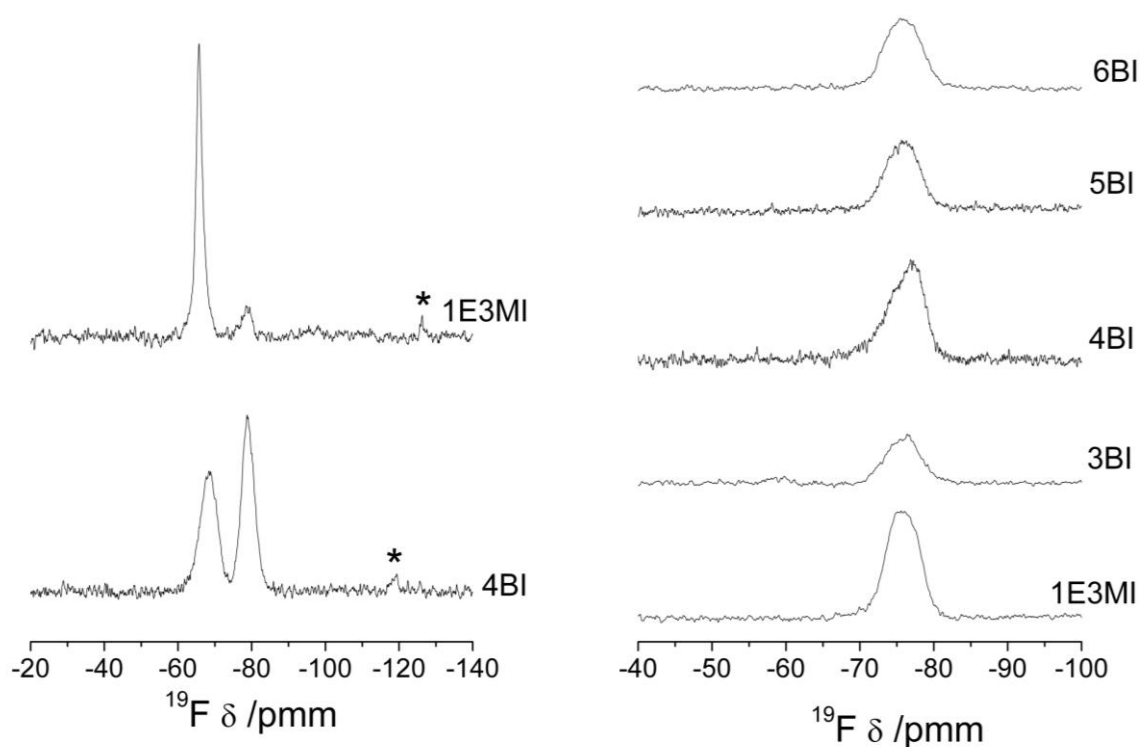


Figura 4.10. Espectros de ^{19}F MAS RMN de la zeolita **MFI** (izquierda), y de la zeolita **TON** (derecha). Posibles impurezas marcadas con asteriscos.

d) MAS RMN de ^1H .

La presencia de defectos de conectividad tipo SiOH en 4BI-MFI, es apreciada también en la espectroscopia MAS RMN de ^1H (Figura 4.11), en donde se evidencia una resonancia alrededor de 10,2 ppm (Figura 4.11, señalada con una flecha), asignadas a grupos SiOH involucrados en enlaces hidrógeno con grupos SiO $^-$.²² Ese desplazamiento químico sugiere una distancia O \cdots O de unos 2.70Å.²⁷ La resonancia que se observa alrededor de 5,1 ppm es debida a H $_2$ O y/o SiOH en enlaces de H más débiles.

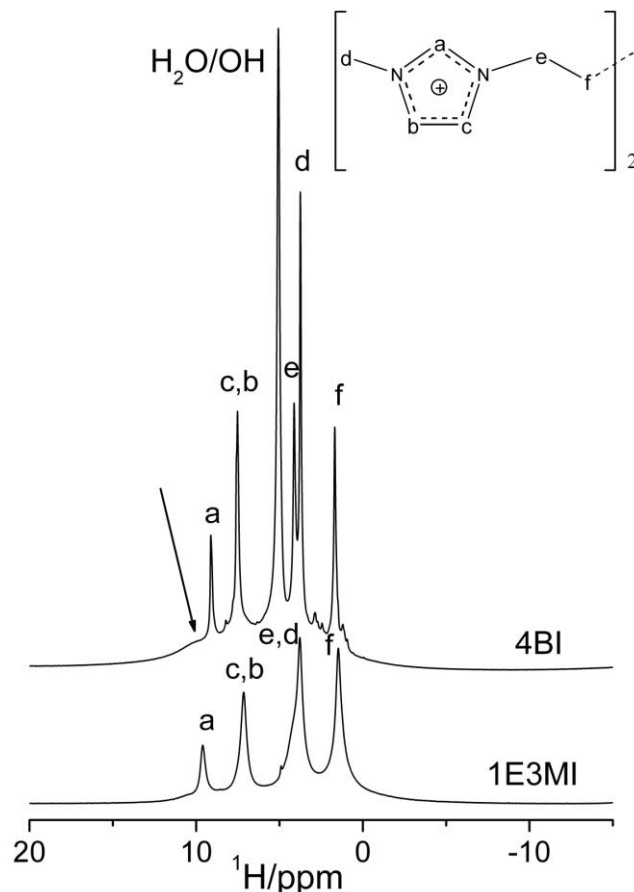


Figura. 4.11. Espectroscopia de MAS RMN de ^1H , de la zeolita **MFI** obtenida con los cationes orgánicos 4BI (arriba) y 1E3MI (abajo).

4.4. ESTUDIOS COMPUTACIONALES.

Para intentar entender los fenómenos descritos, tanto los efectos de dirección de estructura como el RMN de ^{19}F en las dos **MFI** sintetizadas, hemos planteado un estudio de las mismas por métodos computacionales que se basan en simulaciones por mecánica molecular y por cálculos mediante Teoría del Funcional de Densidad (DFT). Tales estudios se han realizado en colaboración con el Dr. Luis Gomez-Hortigüela, del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC (ICP-CSIC).

4.4.1. Estudios por mecánica molecular

Dada la complejidad de los materiales estudiados aquí y la dificultad para estudiarlos por difracción (a falta de datos de sincrotrón o de cristales de suficiente tamaño y calidad para estudios de monocristal), la localización y las energías de interacción de los distintos cationes en el interior de las estructuras **MFI** y **TON** fueron

estudiadas por métodos de simulación computacional basados en potenciales interatómicos (mecánica molecular).

El procedimiento computacional consistió primeramente en optimizar las geometrías de conformación de los distintos cationes en vacío. Los cationes se representan como un conjunto de esferas de diferentes tamaños y masas conectadas entre sí por muelles de diferente longitud, comportándose el sistema de una manera elástica (siguiendo la ley de Hooke), interactuando entre sí mediante fuerzas armónicas y a su vez interaccionando con átomos no enlazados mediante interacciones por van der Waals y electrostáticas. Para las optimizaciones de las geometrías de los distintos cationes al vacío se ha utilizado campos de fuerzas (*force-fields*), los cuales definirán las propiedades y parámetros ajustables (distancias, ángulos de enlace, etc.) del sistema que se está estudiando. En este caso cada *force-field* está definido para cada tipo de átomos (*atom types*), los cuales dependen del tipo de elemento y su entorno químico (tipos de enlace, carga atómica).²⁸

Para estos estudios, se empleó el módulo *Forcite*, implementado dentro del software Materials Studio,²⁹ y usando el campo de fuerza cvff (*consistent valence force-field*).³⁰ Este campo de fuerza es efectivo para la simulación de compuestos orgánicos, pero no es capaz de modelar con precisión la topología de las redes zeolíticas, y por tanto las posiciones de los átomos de éstas se mantuvieron fijas durante las simulaciones con mecánica molecular.

Debido a que las interacciones por van der Waals y electrostáticas de todos los átomos entre sí en un sistema finito implican un enorme coste computacional, se ha empleado el método de la suma de Ewald para el cálculo de éstas.³¹ Las cargas atómicas de los distintos cationes orgánicos fueron calculadas por el método de equilibrado de carga (*Charge equilibration method*),³² fijando la carga total a +1 para el catión 1E3MI o +2 para los cationes 3BI, 4BI, 5BI y 6BI. Las cargas positivas de los distintos cationes orgánicos han de ser compensadas por la red inorgánica, es decir, por los aniones F^- o por la presencia de defectos de conectividad en el sólido real. Sin embargo, estos defectos de conectividad no pueden ser debidamente simulados empleando estos potenciales interatómicos. Así, para compensar las cargas se ha empleado el método de compensación de carga uniforme (*uniform charge background*),³³ donde la carga atómica de cada átomo de silicio de la red zeolítica fue reducido desde 0,6 hasta conseguir la neutralidad, mientras que los átomos de oxígeno

se mantuvieron fijos con una carga de -0,3. La periodicidad del cristal se representó aplicando condiciones periódicas de contorno (*PBC*, de sus siglas en inglés).

Inicialmente, se introdujeron los cationes manualmente en la red microporosa. Las localizaciones más estables de los distintos cationes orgánicos ocluidos en la red zeolítica fueron obtenidas por cálculos de “templado simulado” (“*simulated annealing*”), que es un método muy efectivo de búsqueda de mínimos globales.²⁸ El proceso computacional del *simulated annealing* consistió en un incremento de la temperatura del sistema desde 300K, con incrementos de 10°, hasta 700K, para después enfriar con la misma rampa de temperatura hasta 300K; en cada uno de los pasos se simularon 0,5 ps de dinámica molecular; estas simulaciones se realizaron en el colectivo canónico (NVT), manteniendo constante el número de partículas (N), el volumen (V), y la temperatura (T). Este ciclo se repitió 10 veces, y al final de cada ciclo se optimizó la geometría del sistema, tomando finalmente aquel en el que se observara la mayor estabilidad. La energía de interacción de los cationes con las redes zeolíticas se calcularon por diferencia entre la energía total del sistema y la de los cationes en vacío. La energía final resultante fue normalizada por celda unidad y por átomo de silicio, y se expresa en Kcal/mol.

4.4.1.1. Localización y energía de interacción de los cationes orgánicos con la red zeolítica.

Con el objetivo de comprender el comportamiento de los diferentes agentes directores de estructura que se han empleado en este capítulo para la síntesis de las estructuras zeolíticas **MFI** y **TON**, se ha utilizado el estudio computacional basado en mecánica molecular para determinar tanto la localización de los distintos cationes como sus energías de interacción con la red.

Para este estudio, los valores utilizados en el empaquetamiento de los cationes orgánicos por celda unidad en la red fueron los obtenidos experimentalmente por análisis químico elemental (Tabla 4.2). En el caso de la estructura **MFI**, la celda unidad primitiva es lo suficientemente grande como para ocluir la cantidad de cationes observada experimentalmente, sin necesidad de modificar sus parámetros. Para la estructura **TON**, generalmente con menos de un catión por celda, se hicieron algunas modificaciones: la celda ortorrómbica original, grupo espacial $Cmc2_1$,³⁴ se transformó en una celda triclinica, grupo espacial $P1$, con la mitad de volumen y la mitad de SiO_2

que la original y conteniendo un único canal por celda. A partir de esa celda se crearon superceldas de diferentes tamaños a lo largo del canal, con la finalidad de cumplir con el empaquetamiento de los cationes observado experimentalmente.

4.4.1.2. Efecto del agente director de estructura 4BI en la síntesis de zeolita MFI.

Se ha estudiado la ubicación y energía de interacción del catión 4BI en la estructura zeolítica MFI mediante mecánica molecular. La Tabla 4.3 muestra el contenido teórico del catión orgánico empleado, en diversas simulaciones, sus diferentes distribuciones en los canales de la zeolita, así como las energías de interacción SDA/red obtenidas. Inicialmente se ha estudiado la interacción de 2 cationes ocluidos tanto en el canal sinusoidal [100], como en el canal recto [010], ambos canales constituidos por anillos de 10 miembros (10MR). Se han empleado dos localizaciones diferentes de los cationes dentro del sistema de canales, i) con los anillos imidazolios situados en las intersecciones de los dos sistemas de canales; ii) con los anillos imidazolios entre las intersecciones, es decir, con la cadena alquílica situada en la intersección del canal (Tabla 4.3, pruebas 1-4).

Tabla 4.3. Empaquetamiento, distribución, localización y energías de interacción del catión 4BI en la estructura zeolítica MFI

<i>Prueba</i>	<i>Número de cationes 4BI/cu^a</i>	<i>Distribución del catión 4BI</i>	<i>Localización del catión 4BI</i>	<i>Energía de interacción kcal/mol por cu</i>
1	2	[010] canal recto	Intersección	-356
2			Fuera de la intersección	-347
3	2	[100] canal sinusoidal	Intersección	-349
4			Fuera de la intersección	-345
5	4	2x[010] + 2x[100]	2 intersección + 2 Fuera de la intersección	-650
6			Fuera de la intersección	-686

^aEl empaquetamiento encontrado experimentalmente fue de 3,9 moléculas por celda unidad.

Como se puede observar en los resultados (Tabla 4.3, pruebas 1-4), cuando se utilizan únicamente dos cationes por celda, el catión 4BI presenta una mayor energía de interacción cuando se coloca en las intersecciones de canales, en donde se encuentra el mayor volumen vacío en la estructura, por lo que probablemente los anillos imidazolios, que son algo voluminosos, tengan así un mejor acomodo dentro de la red. Además, la ubicación del catión 4BI en el canal recto es energéticamente más favorable que en el canal sinusoidal.

Por otro lado para cumplir con los resultados experimentales, la cantidad de materia orgánica se aumentó a 4 cationes por celda unidad, lo que correspondería al contenido orgánico encontrado experimentalmente para 4BI-MFI (3,9 SDA/cu). En este caso se tiene 8 anillos imidazolios cargados (2 por cada catión), y solo se tiene 4 intersecciones por celda unidad. Por lo tanto, encontramos dos distintos arreglos posibles, iii) con dos cationes ocluidos en las intersecciones y los otros 2 ocluidos fuera de las intersecciones (Tabla 4.3, prueba 5); iv) con todos los anillos imidazolios situados fuera de las intersecciones y con la cadena alquílica en las intersecciones (Tabla 4.3, prueba 6, figura 4.12).

Al aumentar la cantidad de orgánico ocluido en la red (4 cationes por celda unidad), se observa que ahora el empaquetamiento energéticamente más favorable se produce cuando las intersecciones son ocupadas por la cadena alquílica y no por los anillos imidazolios (Tabla 4.3, prueba 6) con una diferencia de 36 Kcal/mol por celda unidad. La conformación final de los cationes 4BI dentro de la estructura MFI, así como el volumen libre vacío del sistema de canales (color azul transparente), se muestra en la Figura 4.12.

Se puede apreciar con más detalle en la Figura 4.13 el empaquetamiento del catión 4BI, su localización y la conformación que adoptan los cationes (4 cationes por celda unidad) en la red zeolítica: dos cationes se localizan a largo de los canales rectos [010], mientras que los otros dos cationes se localizan en los canales sinusoidales [100]. El tamaño de 4BI parece así adecuado para lograr este alto empaquetamiento en MFI sin provocar repulsiones estéricas entre cationes. Se observa (Figura 4.13), que el catión 4BI adopta una curiosa conformación en el canal sinusoidal, ya que los dos anillos imidazolios se colocan perpendiculares entre sí, y la cadena alquílica (4C) se coloca en la intersección con el canal recto, justo en medio de los dos cationes que están localizados en ese canal. En cambio, para los dos cationes ubicados en el canal recto, se observa que los dos anillos imidazolios se colocan casi paralelos entre sí.

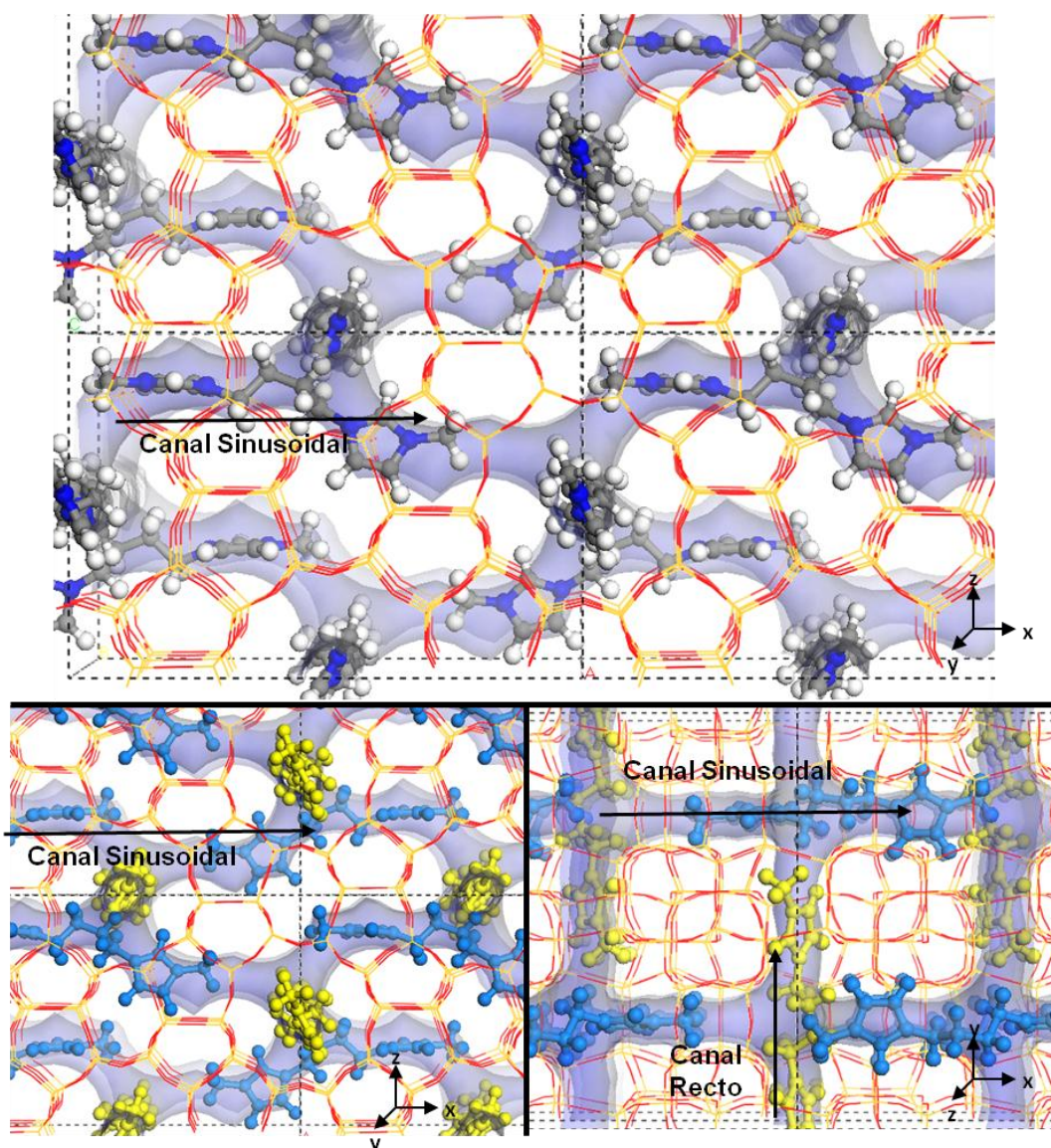


Figura 4.12. Localización calculada del catión 4BI (4 cationes por celda unidad) ocluida en la red zeolítica **MFI**. El volumen libre de la estructura **MFI** se muestra de color azul transparente. Abajo: la localización de los cationes en los dos tipos de canales se muestra en color amarillo (canal recto) y azul (canal sinusoidal).

En la Figura 4.14 se puede observar como el catión orgánico 4BI cambia su conformación molecular al estar ocluida en los canales sinusoidales, en comparación a su conformación en vacío. La situación descrita, en la que los centros cargados se sitúan en el canal y la cadena alquílica se sitúa en las intersecciones, es inusual para **MFI**, donde típicamente se ha reportado la localización del centro cargado (típicamente más voluminoso que en nuestro caso) en las intersecciones.³⁵

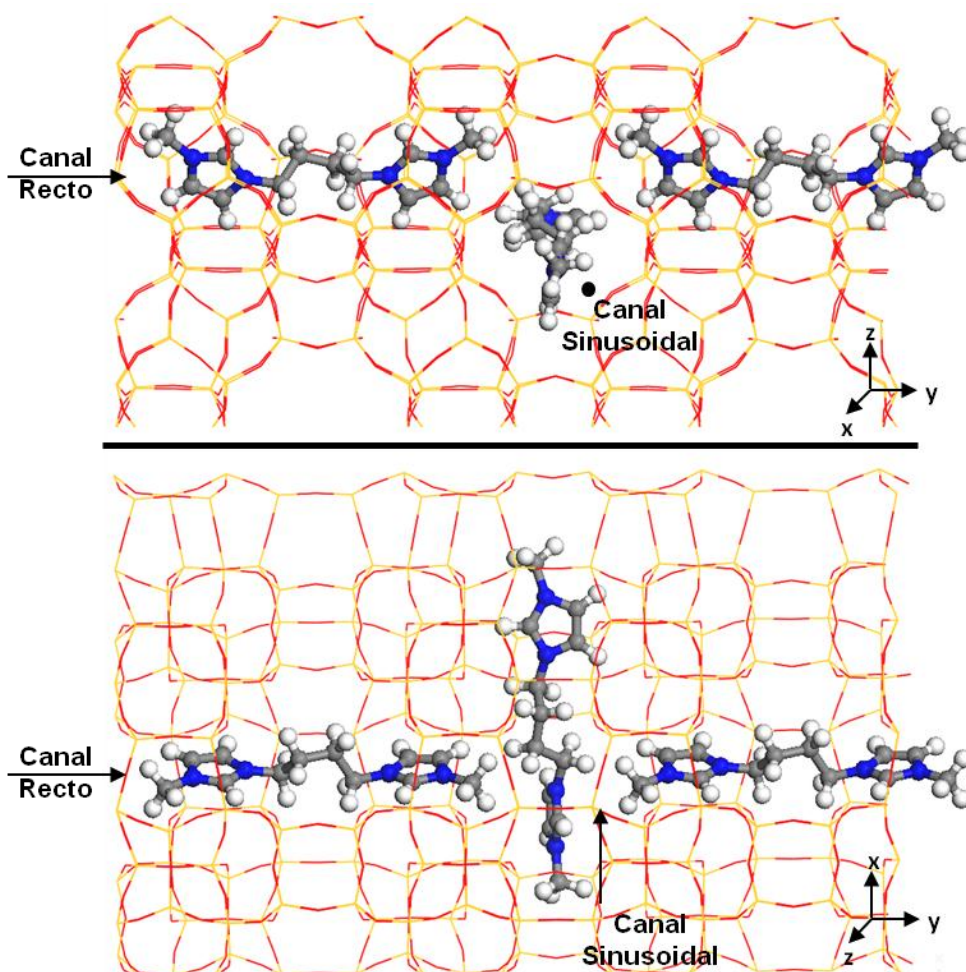


Figura 4.13. Detalle del empaquetamiento de los cationes 4BI dentro de la estructura MFI.

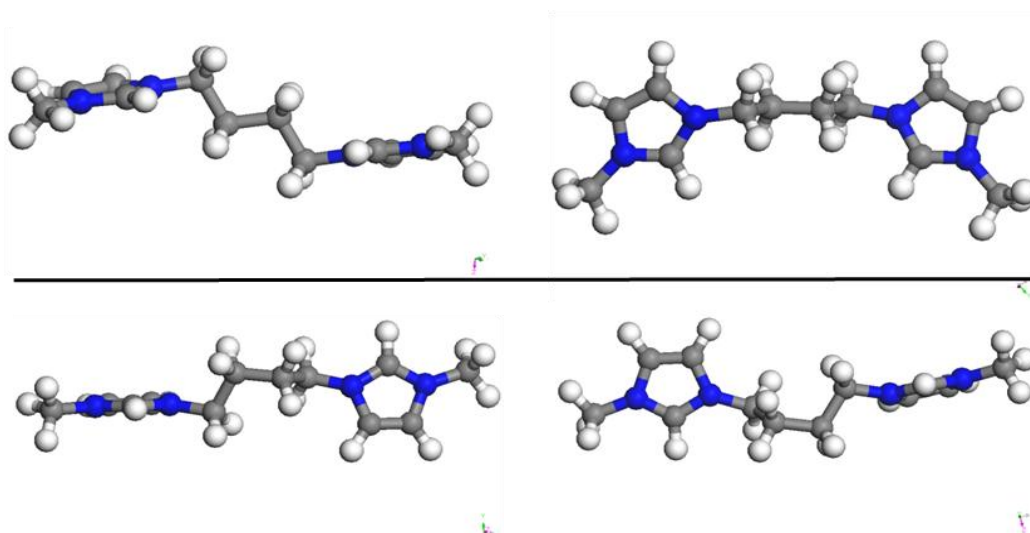


Figura 4.14. Conformación del catión orgánico 4BI en vacío (arriba) y dentro de los canales sinusoidales de la estructura MFI (bajo un empaquetamiento de 4 cationes /c.u.) (abajo).

4.4.1.3. Efecto director de estructura hacia MFI de los cationes bis(imidazolios) en función de la separación de cargas.

Una vez hecho el análisis del comportamiento del catión 4BI como agente director de estructura hacia la estructura **MFI**, se estudió la habilidad de este tipo de cationes como directores de estructuras, variando la longitud de la cadena alquílica (puente entre los anillos imidazolios).

Cabe mencionar que el procedimiento de simulación para la ubicación y la energía de interacción de los cationes orgánicos que a continuación se presenta, fue similar al utilizado para el catión 4BI, es decir, se estudió distintos empaquetamientos en el sistema de canales de la zeolita **MFI**, con la finalidad de encontrar la mejor conformación SDA/red.

En la siguiente Tabla 4.4, se muestra el empaquetamiento utilizado, tanto teórico como experimental, así como los resultados de los cálculos de energía de interacción, y el volumen libre final al ocluir los cationes en la red.

Tabla 4.4. Empaquetamientos y energías de interacción de los distintos cationes orgánicos por celda unidad en la red zeolítica **MFI**.

<i>SDA</i>	<i>Empaquetamiento experimental</i>	<i>Empaquetamiento teórico</i>	<i>Energía de interacción^a.</i>	<i>Volumen libre^b</i>
<i>1E3MI</i>	4,4	4	-302(-3,15)	57,3
		5	-368(-3,84)	30,5
		8	-566(-5,90)	0
<i>3BI</i>	----	4	-669(-6,97)	4,5
<i>4BI</i>	3,9	2	-356(-3,71)	145,9
		4	-686(-7,14)	1,6
<i>5BI</i>	----	4	-641(-6,68)	0
<i>6BI</i>	----	4	-639(-6,66)	0

^a La energía de interacción está dada en kcal/mol por celda unidad y por Si entre paréntesis.

^b El volumen libre vacío viene dado en Å³

Los anteriores resultados experimentales de este trabajo, nos indican que solo dos de los agentes directores de estructura utilizados producen la estructura zeolítica **MFI**, 4BI y 1E-3MI. Como se puede observar el número de cationes 4BI por celda unidad son 3,9, por lo que para cada uno de los cationes una de las situaciones estudiadas contenía 4 cationes por celda.

En la Tabla 4.4, se aprecia que el catión 4BI muestra la energía de interacción más alta (-686 Kcal/mol por celda unidad) en comparación a los otros cationes orgánicos, lo que concuerda con los resultados experimentales obtenidos.

Se observa que este catión tiene el tamaño perfecto para colocarse entre los poros de la red, llenando el volumen vacío casi en su totalidad, ya que el volumen libre calculado es de sólo 1,6 Å³. A pesar de que tanto los cationes 5BI y 6BI también llenan en su totalidad las cavidades de la zeolita (Tabla 4.3), éstos podrían estar muy compactos y cercanos entre sí ocasionando repulsiones que hacen disminuir la energía de interacción respecto a la encontrada para 4BI (Figura 4.15).

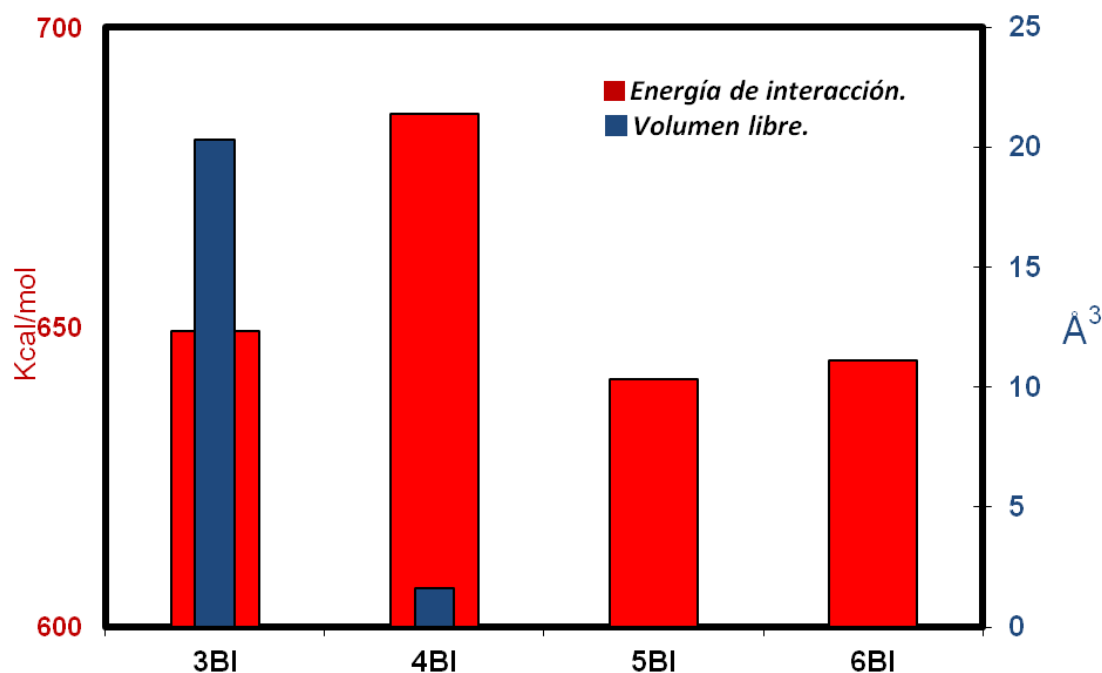


Figura 4.15. Energía de interacción de los cationes orgánicos y volumen libre vacío en función de los cationes utilizados.

Por otro lado, si comparamos los resultados de todos los cationes polimetilen-bis(*N*-metilimidazolios), podemos observar que el catión menos eficiente en cuanto al llenado de los poros de la zeolita (volumen final libre 4,5 Å³) fue el catión 3BI. Aparentemente, las dimensiones del catión no permiten un buen empaquetamiento en los canales de la zeolita. Además, se observa un decrecimiento de la energía de interacción SDA/red (-669 kcal/mol por celda unidad), sugiriendo que el catión 3BI posee una menor capacidad de dirección de estructura hacia la zeolita **MFI**. Esta menor capacidad podría además empeorar como consecuencia de la menor estabilidad del propio catión en el medio de síntesis, como sugieren los resultados de ¹³C MAS RMN.

La ubicación del catión 3BI se puede observar en la Figura 4.16-arriba. Este catión no adopta la configuración con los imidazolios perpendiculares entre sí en el canal sinusoidal, observado anteriormente con el catión 4BI.

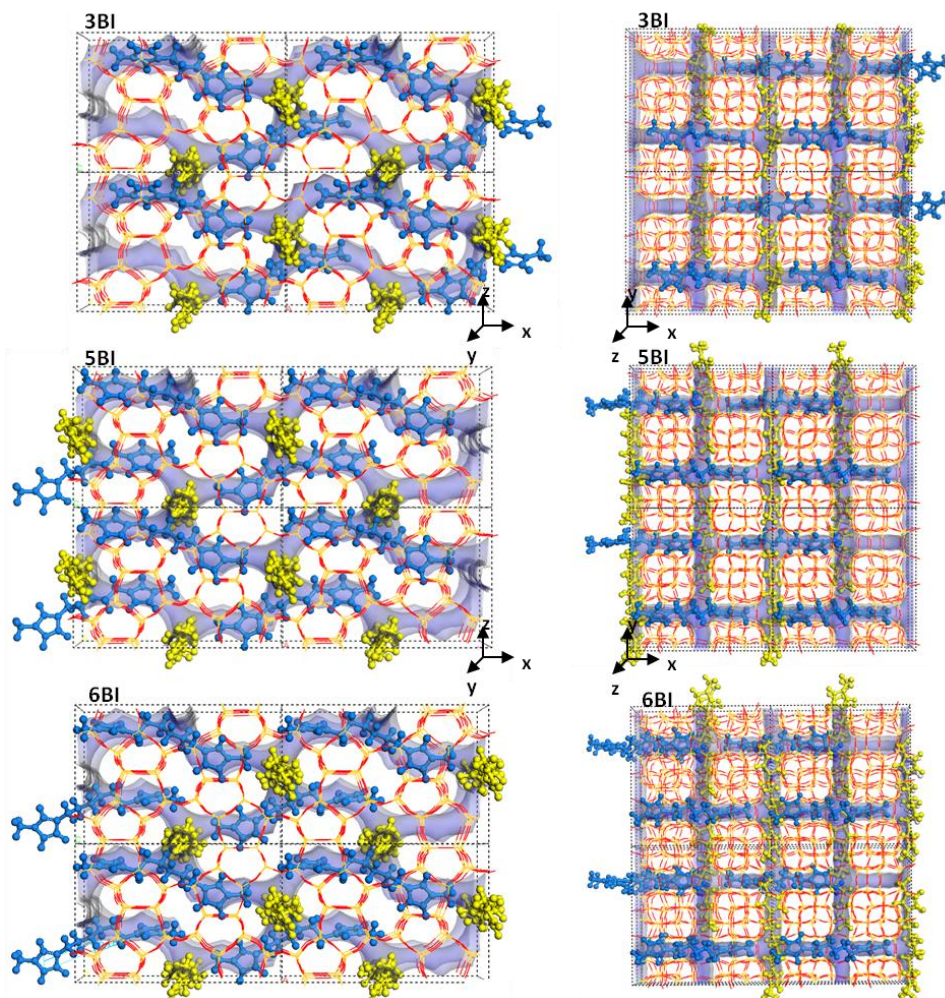


Figura 4.16. Localización de los cationes 3BI (arriba), 5BI (centro), 6BI (abajo), ocluidos en la red zeolítica **MFI**. Los cationes localizados en el canal sinusoidal y recto están identificados con color azul y amarillo respectivamente.

El catión orgánico 5BI al tener una cadena más larga (5 C) y ser un poco más voluminoso, logra un llenado perfecto de las cavidades zeolíticas (Figura 4.16, 0 Å de volumen final libre), sin embargo su energía de interacción disminuye (-641 kcal/mol por celda). Esto probablemente se debe a la cercanía de los cationes entre ellos mismos ocasionando desestabilizaciones por repulsiones de van der Waals. A pesar de que el catión 5BI tiene un mayor número de átomos y se esperaría que existiera una mayor interacción con la red, esto no ocurre, indicando que la cadena de grupos alquilo es demasiado larga e impidió al catión un buen acomodo en la estructura. En la Figura 4.16-centro se puede observar la posición que adopta el catión dentro de las cavidades de la zeolita, mostrando que los anillos imidazolios del catión 5BI se colocan en el canal

sinusoidal de una forma similar al catión 3BI, sin llegar a adoptar la posición perpendicular vista con el catión 4BI.

Finalmente el catión 6BI, fue energéticamente menos favorable que los demás cationes polimetilen-bis(N-metilimidazolios) al presentar la energía de interacción más baja (-631 kcal/mol por celda). Esto es debido, al igual que ocurría con 5BI, a que es un catión demasiado voluminoso para ocluirse en los canales de la zeolita **MFI**, en tan alta densidad (4 cationes/cu). Por ello, el catión 6BI se podría considerar que posee muy poca capacidad de director de estructura hacia la zeolita **MFI**, corroborando nuestros resultados experimentales.

En la Figura 4.16-abajo se observa la ubicación y conformación que adopta el catión 6BI en los canales de zeolita **MFI**, en donde se aprecia una vez más que la orientación de los anillos imidazolios de los cationes situados en el canal sinusoidal son diferentes a la del catión 4BI.

En resumen, los resultados computacionales nos indican que el catión polimetilen-bis(N-metilimidazolios) con mayor capacidad de dirección de estructura hacia la zeolita **MFI** es el catión 4BI presentando la mayor interacción SDA/red. Por otro lado los cationes 3BI, 5BI y 6BI, presentan una energía de interacción menor a la observada con 4BI, probablemente debido a que sus cadenas alquílicas eran demasiado cortas (3BI) o demasiado largas (6BI y 5BI).

4.4.1.4. Efecto director de estructura de los cationes 4BI y 1E3MI en la síntesis de **MFI**.

A continuación se estudia el agente director de estructura 1E3MI, que contiene una sola carga, se puede considerar formalmente como monómero del catión 4BI, y como éste dirige la cristalización, bajo ciertas condiciones, hacia la estructura **MFI**. En este caso los resultados experimentales mostraron una menor cantidad de orgánico ocluido en las cavidades de la zeolita, (4,4 cationes con una sola carga por celda unidad). Para realizar el estudio de empaquetamiento se ha considerado 4, 5, y 8 cationes, ésta última para efectos comparativos, ya que en el caso de los cationes polimetilen-bis(N-metilimidazolios) se utilizaron cuatro cationes, es decir, se introdujeron 8 cargas en la red, y experimentalmente se encontró también este valor con el “dímero” 4BI.

Cuando el contenido orgánico fue de 4 cationes por celda unidad, se estudiaron dos conformaciones, con los cationes situados: i) en los canales rectilíneos, o ii) en los

canales sinusoidales (Figura 4.17, abajo y arriba, respectivamente). La primera conformación (para el sistema con los cationes en los canales rectos) resultó ser la más estable ya que al realizar estudios de “templado simulado” (“simulated annealing”) la situación ii revertía a la i, con una diferencia de energía entre ambas de unos 25 Kcal/mol. La energía de interacción SDA/red en esta conformación fue de -302 kcal/mol por celda. La localización del catión 1E3MI se representa en la Figura 4.17-abajo, observándose que el catión se sitúa en el cruce de canales con el sustituyente etilo apuntando en dirección al canal sinusoidal.

Con la finalidad de explicar el diferente contenido orgánico en la estructura zeolítica **MFI** con ambos cationes se estudió el caso de ocluir 8 cationes 1E3MI por celda unidad, lo que equivaldría al caso de 4BI-**MFI** (4 cationes 4BI/cu), al ocluir el mismo número de cargas dentro de la red, 8 en total para ambos casos. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 4.4.

Incrementando desde 4 anillos imidazolio (4 1E3MI o 2 4BI) hasta 8 (8 1E3MI o 4 4BI) por celda unidad, obviamente se observará un incremento de energía de interacción (hasta 264 y 330 kcal/mol por cu, para 1E3MI y 4BI respectivamente), siendo para 4BI mucho más alto este incremento. Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de 4 cationes 4BI en la red implica tener 8 cargas, las cuales de algún modo deben de estar compensadas. En este caso, y basándonos en los resultados experimentales de MAS RMN de ^{29}Si para 4BI-**MFI**, existen defectos de conectividad, los cuales equilibrarían, junto con el F^- , las cargas catiónicas del catión 4BI, desarrollando de esta forma una fuerte interacción SDA/red. Por otro lado esta generación de defectos implicaría un gasto energético, lo que podría ser compensado por la mayor energía de interacción de 4BI pero aparentemente no para 1E3MI.

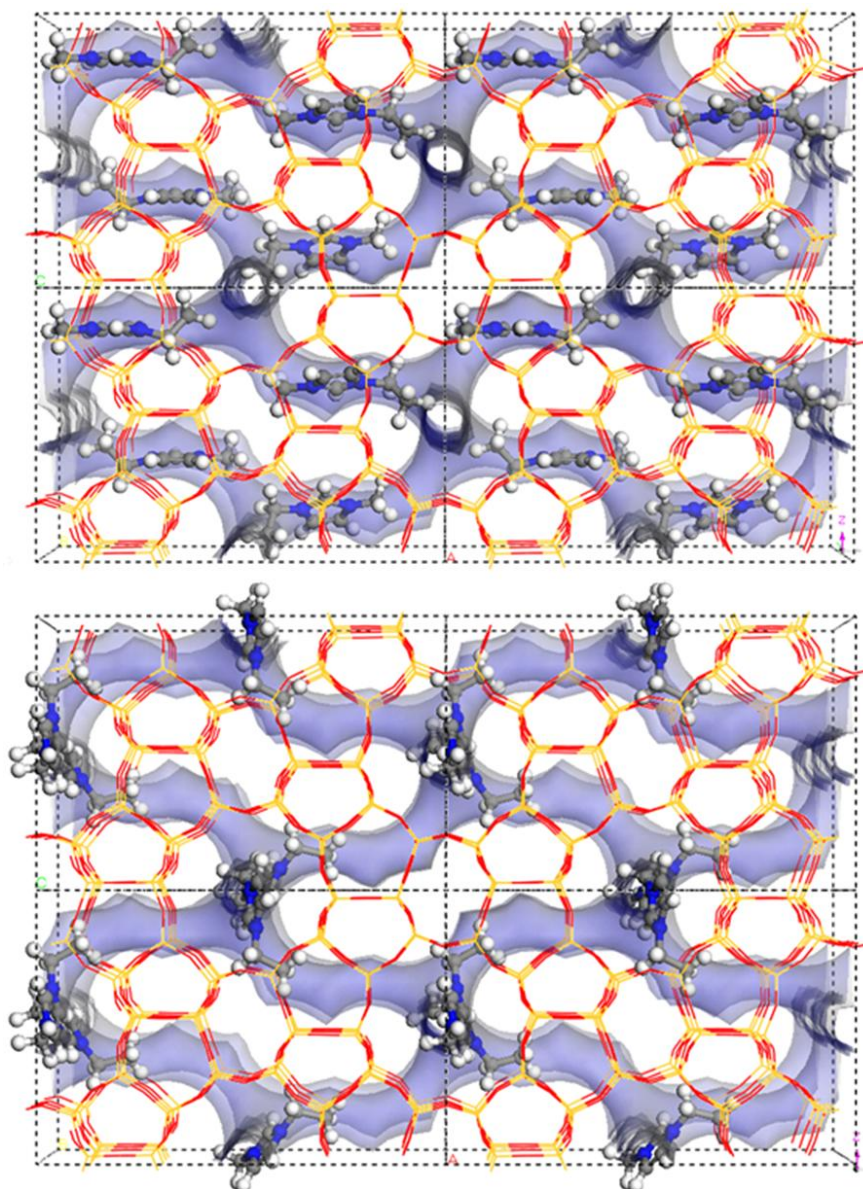


Figura 4.17. Localización del catión orgánico 1E3MI en la red **MFI**, dentro de los canales sinusoidales (arriba) y dentro de los canales rectos (abajo). La configuración de arriba revierte a la de abajo por templado simulado.

En el caso de 1E3MI-**MFI**, la conformación más estable corresponde a 4 cationes por celda unidad, localizados en los canales rectos, evitando la necesidad de generar defectos de conectividad para compensar sus cargas, de acuerdo con los resultados de MAS-RMN de ^{29}Si de 1E3MI-**MFI**. Esto sucede a pesar de que el empaquetamiento de 1E3MI en **MFI** no es muy efectivo, dejando sin llenar un volumen de $57,3 \text{ \AA}^3$ por celda.

4.4.1.5. Efecto de los agentes directores de estructura en la síntesis de TON.

A continuación en la Tabla 4.5 se muestran los resultados de las energías de interacción de los distintos SDA ocluidos en la zeolita TON.

Como se ha mencionado anteriormente, para realizar este estudio fue necesario la modificación de la celda unidad de la zeolita TON, para que la celda contuviera un solo canal y construyendo sistemas de super-celdas con la finalidad de alcanzar los valores de empaquetamiento observados experimentalmente. Debido a la forma alargada de los cationes, todos los cationes fueron localizados alineados a lo largo del eje del canal. En la Figura 4.18 se muestra un ejemplo de la localización de los cationes orgánicos ocluidos en las cavidades de la zeolita TON.

Tabla 4.5. Resultados de la energía de interacción de los diferentes cationes orgánicos (SDA), ocluidos en la red zeolítica TON

SDA	Empaquetamiento Experimental ^a	Empaquetamiento Teórico ^b	SDA/cu ^b	Energía de interacción ^c .
1E3MI	0,96	0,5	2 SDA/4 cu	-161,71 (-3,36)
3BI	0,62	0,33	2 SDA/6 cu	-350,15 (-4,86)
4BI	0,64	0,33		-330,55 (-4,59)
5BI	0,54	0,28	2 SDA/7cu	-325,86 (-3,88)
6BI	0,49	0,25	2 SDA/8 cu	-364,33 (-3,79)

^a El empaquetamiento experimental está referido a la estructura ortorrómbica Cmc2₁, que contiene 24 Si por celda unidad.

^b El empaquetamiento teórico, y el número de celdas unidades utilizadas, están referidas a la estructura P1, que contiene 12 Si por celda unidad.

^c La energía de interacción está dada en kcal/mol por celda unidad y por Si entre paréntesis.

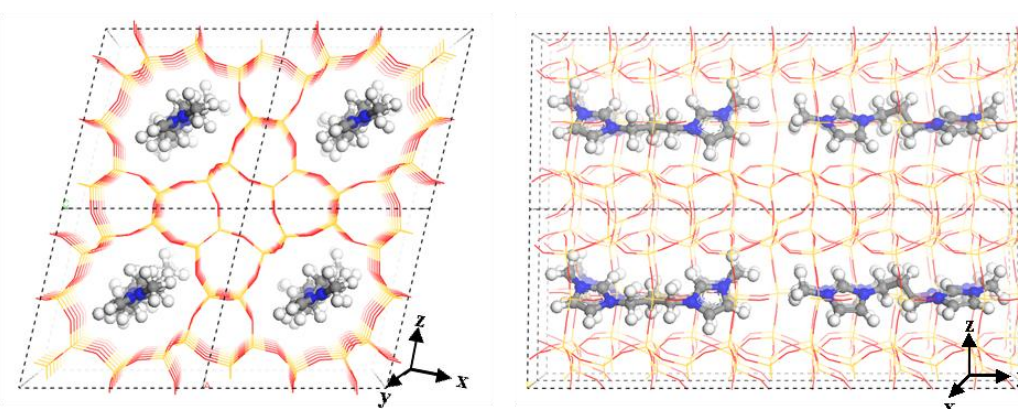


Figura 4.18. Ejemplo de la localización del catión orgánico (3BI) ocluido en la zeolita TON.

Al comparar entre los distintos cationes orgánicos podemos observar que el catión 3BI tiene la energía de interacción más alta (-4,86 kcal/mol por Si), lo que

sugiere que presenta una buena dirección de estructura hacia la zeolita **TON** corroborando nuestros resultados experimentales al no obtenerse la zeolita **MFI** con este catión orgánico.

4.4.2. Cálculo de desplazamiento químico de ^{19}F en **MFI** por Teoría del funcional de la densidad, DFT (*Density Functional Theory*).

4.4.2.1. Métodos.

Con el objetivo de entender las señales observadas experimentalmente en los espectros de RMN de ^{19}F para la zeolita **MFI**, se ha llevado a cabo un estudio complementario basado en mecánica cuántica. Para estos cálculos se ha empleado la metodología basada en la teoría del funcional de la densidad, DFT (*Density Functional Theory*), que es uno de los métodos más utilizados en química cuántica de estado sólido. Para estos cálculos, se han usado ondas planas (*plane waves*) como conjunto de funciones de base (con un *cut-off* de 500 eV), y un funcional de gradiente corregido (GGA), la aproximación de PBE.³⁶ El cálculo de los parámetros de RMN se realizó por el método GIPAW (*gauge-including projector augmented-wave method*) desarrollado por Pickard y Mauri,³⁷ implementado en el módulo de CASTEP³⁸ del Materials Studio. Se ha demostrado que esta metodología es capaz de predecir con precisión las propiedades de RMN en materiales zeolíticos.³⁹ Las fuerzas de dispersión del sistema, que no son debidamente modeladas en la metodología DFT, se incluyeron a través del método propuesto por Grimme.⁴⁰ El desplazamiento químico de un núcleo en una posición determinada ($\delta(\text{r})$) se define como:

$$\delta(\text{r}) = \sigma_{\text{ref}} - \sigma(\text{r}) \quad \text{eq (4.1)}$$

donde $\sigma(\text{r})$ es el apantallamiento isotrópico, valor obtenido en los cálculos. Con el fin de comparar los desplazamientos químicos observados en los espectros de ^{19}F RMN experimentales, se escogió un valor de referencia de $\sigma_{\text{ref}} = 137$ ppm, de manera que el desplazamiento químico teórico y experimental de los átomos más apantallados de F coincida a aproximadamente -80 ppm. Ese valor es precisamente el que se ha usado anteriormente en un estudio de derivados orgánicos fluorados ocluidos en zeolitas.⁴¹

4.4.2.2. Cálculo de ^{19}F en 4BI-**MFI**.

La estructura **MFI** inicial con el F^- fue obtenida de la referencia²⁵ donde el anión F^- se encuentra localizado en la caja $[4^15^26^2]$ coordinándose con el Si9, que pertenece al anillo de 4 miembros (4MR) que forma parte de la cavidad, encontrándose 4 de estas cajas por celda unidad y por lo tanto 4 F^- por celda unidad, compensando las cargas introducidas por los cationes ocluidos en la red. En el modelo estudiado para el catión 4BI-**MFI**, de las 8 cargas introducidas por los cuatro cationes, las cuatro cargas introducidas por los cationes localizados en el canal sinusoidal serán compensadas por los 4 aniones F^- , mientras que las 4 cargas introducidas por los dos cationes localizados en los canales rectos estarán compensadas por la red inorgánica para mantener la neutralidad empleando el método de compensación de carga uniforme (*uniform charge background*).³³ En el material real 4BI-**MFI** (experimental), esas 4 cargas adicionales estarían compensadas por la presencia de defectos de conectividad (espectro de RMN de ^{29}Si de 4BI-**MFI** experimental, Figura 4.8). Para corroborar de alguna manera que este enfoque teórico (compensación de cargas mediante F^- en el canal sinusoidal y mediante una compensación de carga uniforme en el canal recto) tiene sentido se realizó el mismo cálculo de energías de interacción por mecánica molecular mostrado en la sección 4.4.1.3, pero en este caso usando el mismo sistema mixto, es decir, la mitad de la carga del catión orgánico fue compensada por la presencia de F^- , mientras que la otra mitad de la carga fue compensada por el método de compensación de carga uniforme (*uniform charge background*), que correspondería a defectos de conectividad de tipo SiO^- , obteniendo como resultado la misma tendencia de las energías de interacción comentada anteriormente (sección 4.4.1.3): -653 (3BI), -670 (4BI), -630 (5BI) y -627 (6BI).

En primer lugar se determinó la geometría óptima del sistema por DFT encontrándose que la orientación y localización de los cationes era muy similar a la calculada por mecánica molecular, como se puede observar en la Figura 4.19.

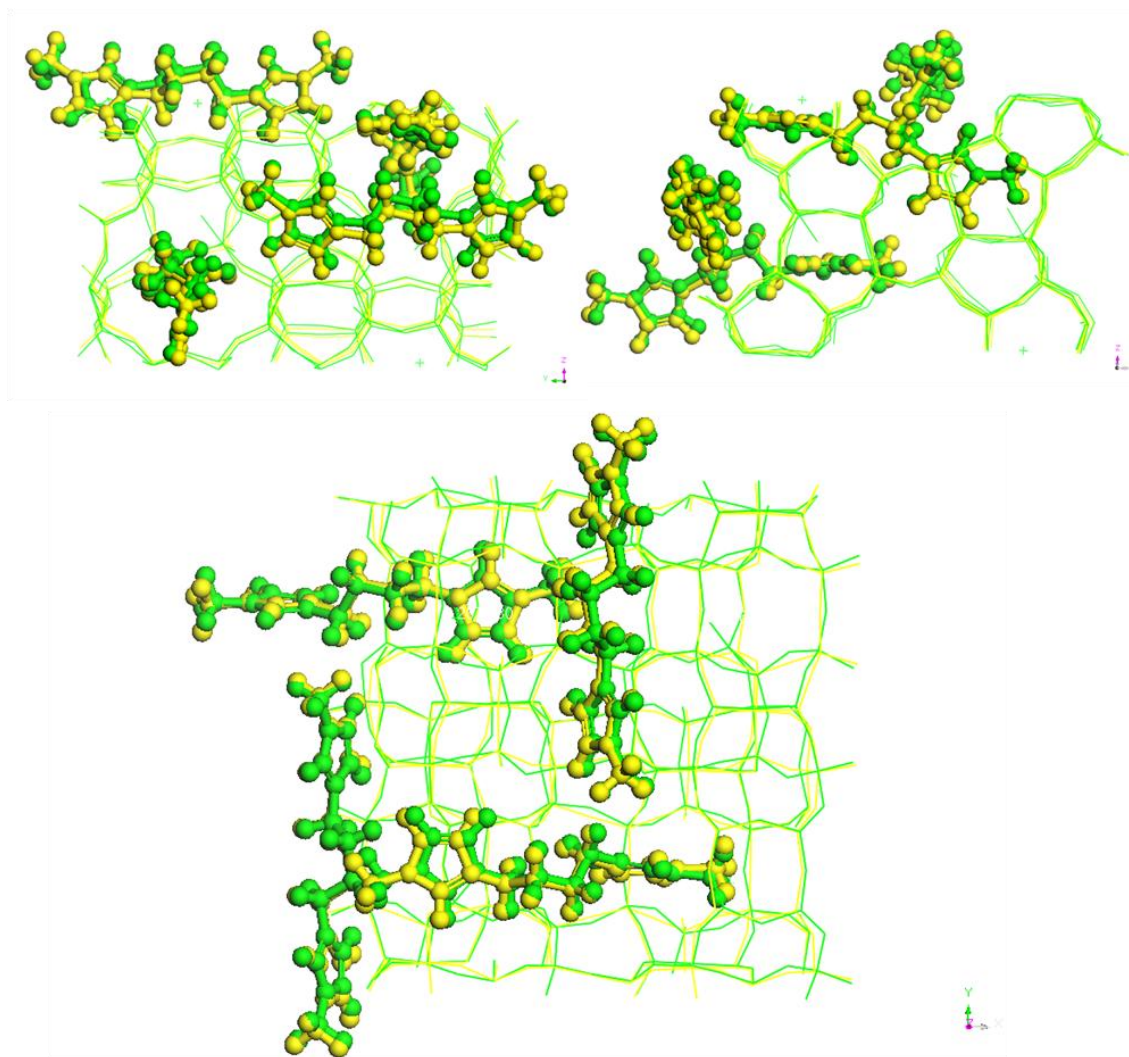


Figura 4.19. Tres distintas vistas de la localización del catión 4BI dentro de las cavidades de la zeolita **MFI** calculadas por mecánica molecular (amarillo) y DFT (verde).

A continuación se calculó el desplazamiento químico del F en RMN de ^{19}F con la conformación final de la estructura **MFI**, con los aniones fluoruro unidos a Si9 y los 4 cationes 4BI ocluidos en la red.

Un cuidadoso examen permitió reconocer dos diferentes entornos de los aniones F^- , en los canales sinusoidales, que presentan diferentes desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F , dependiendo de su situación con respecto al catión 4BI:

i) Un primer entorno en el que el anillo imidazolio se orienta paralelo al anillo de 4 miembros (paralelo al plano *ab*, Figura 4.20-recuadro azul).

ii) Un segundo entorno con el F^- interactuando con el sustituyente metilo del anillo imidazolio del catión 4BI, con el anillo orientado perpendicularmente al plano 4MR (perpendicular aleje $[010]$, Figura 4.20-recuadro rojo).

Para ambos casos, que se presentan dos veces y con pequeñas variaciones en cada celda unidad (una vez por cada catión en el canal sinusoidal), nos referiremos a estos dos tipos de orientaciones de los anillos imidazolio con respecto al anillo 4MR, como “paralelo” y “perpendicular”, respectivamente.

Además, se ha calculado el desplazamiento químico de ^{19}F del mismo sistema pero quitando los cationes situados en los canales rectos.

En la Tabla 4.6 se presentan los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F calculados por DFT, los cuales dependen de los entornos de los aniones F^- descritos anteriormente.

Tabla 4.6. Calculo por DFT de los desplazamientos químicos de ^{19}F para el sistema 4BI-MFI.

4 cationes por celda unidad		2 cationes en los canales sinusoidales.	
Paralelo ^a	Perpendicular ^a	Paralelo ^a	Perpendicular ^a
ppm	ppm	ppm	ppm
-64 y -70 (1,79) ^b	-80 y -81 (1,76) ^b	-69 y -72	-80 y -79

^a Respecto al anillo de 4 miembros (4MR)

^b Distancias entre Si9-F, Å.

En la Tabla 4.6 podemos observar los resultados obtenidos de las distintas interacciones para entornos de F dando lugar a cuatro señales de RMN de ^{19}F en dos distintas regiones: dos a campo bajo (-70 y -64 ppm) y otras dos a campo alto (-80 y -81 ppm), correspondiendo a aniones F en entornos $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]$ interaccionando con el anillo aromático (posición en “paralelo”) o con el sustituyente metilo (posición “perpendicular”), respectivamente. Estas cuatro distintas señales calculadas concuerdan cualitativamente con las dos señales anchas a -68 y -79 ppm observadas en el espectro de RMN de ^{19}F experimental para el material 4BI-MFI. Estos resultados proporcionan un fuerte apoyo a la predicción computacional por mecánica molecular sobre la orientación de los cationes 4BI ocluidos en los canales sinusoidales de la estructura MFI.

La existencia de dos señales para cada tipo de orientación del imidazolio es consecuencia de la existencia de dos Si9 en cada anillo de 4MR, que son topológicamente equivalentes pero tienen una orientación ligeramente diferente respecto al anillo imidazolio debido a la existencia de dos localizaciones ligeramente diferentes

de los cationes dentro de los canales sinusoidales. La diferencia es más notable para la orientación paralela.

Por otro lado, los desplazamientos químicos obtenidos con solo dos cationes localizados en los canales sinusoidales y retirando los dos situados en los canales rectos de la red zeolítica, dan resultados similares para los distintos entornos de F^- y desplazamientos químicos (Tabla 4.6). Esto nos confirma que los distintos entornos para el F^- son consecuencia de la orientación de los cationes 4BI situados en los canales sinusoidales, sin influencia notable de los cationes situados en los canales lineales.

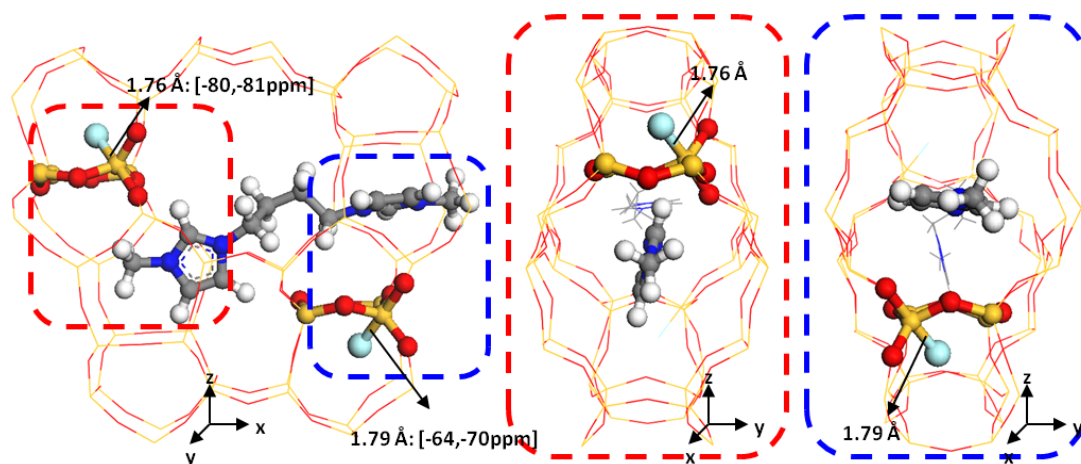


Figura 4.20. Detalle de la interacción entre los aniones F^- y los dos anillos imidazólicos, con las distancias Si-F y desplazamientos químicos de ^{19}F señalados (azul: orientación “paralela”; rojo: orientación “perpendicular”).

Sin embargo, aparte de la posición Si9 que se mencionó anteriormente, existe otra posición para el Si cristalográficamente no equivalente, que también forma parte de la ventana 4MR, Si10 (Figura 4.21). Por lo tanto, se realizó también la optimización geométrica y el cálculo de desplazamiento químico en el sistema 4BI-MFI con el F^- unido a estas dos posiciones.

En el caso de que el F^- estuviera enlazado a Si10, todos los átomos de F mostrarían una resonancia alrededor de -70 ppm (-72, -71, -70 y -67 ppm), y por lo tanto solo se observaría una señal en el espectro de RMN de ^{19}F . Aunque no podemos descartar la presencia de este tipo de entorno mediante RMN de ^{19}F ya que se solaparía con la interacción de Si9-F con el anillo imidazólico en “paralelo”, la observación experimental de otra resonancia igualmente intensa a -80 ppm junto con la menor estabilidad de este entorno de F sugiere que, en caso de existir, la presencia de este tipo de entorno Si10-F es muy minoritaria. La menor estabilidad de este entorno puede deberse a una menor flexibilidad del Si10, enlazado a dos O que forman parte de anillos

de 6MR (los O equivalentes del Si9 están en anillos de 10MR, más fácilmente distorsionables).

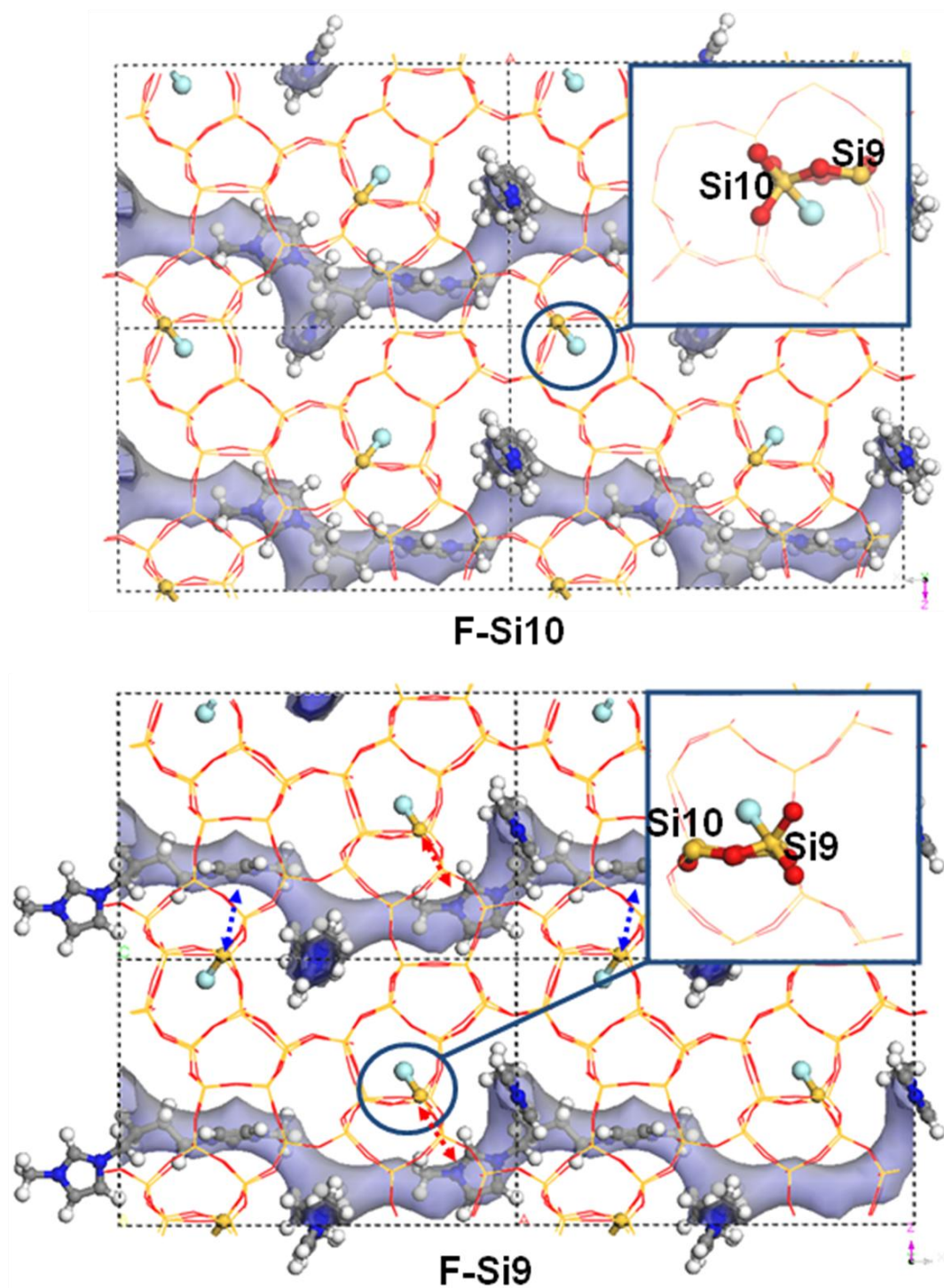


Figura 4.21. Geometría optimizada por DFT de la estructura MFI, con 4 cationes 4BI y 4 aniones F⁻ conectados con los Si9 y Si10 de las cavidades [4¹5²6²].

4.4.2.3. Cálculo del desplazamiento químico de ^{19}F en 1E3MI-MFI

Para el sistema 1E3MI-MFI las cargas del catión 1E3MI situadas en las intersecciones de la estructura estarán compensadas por los 4 aniones fluoruro.

El espectro de RMN de ^{19}F experimental del material 1E3MI-MFI, está dominado por una resonancia a -66 ppm, aunque otra señal de baja intensidad se puede observar también, a -79 ppm (Figura 4.10, izquierda-arriba). La señal a campo bajo (-66 ppm) aparece a un desplazamiento químico distinto del observado en el sistema 4BI-MFI (señal a -68 ppm, Figura 4.10, izquierda-abajo), y además, la forma de ambos espectros es notablemente distinta, siendo casi tres veces más estrechas las resonancias para el caso de 1E3MI-MFI. Esto sugiere que debe haber un entorno diferente para el F en el material 1E3MI-MFI. De hecho, los cálculos previos de mecánica molecular, indicaban una alta estabilidad para el catión 1E3MI cuando el anillo imidazolio se situaba en las intersecciones de los canales, en contraste a la ubicación más estable encontrada para el catión 4BI, que se ha comentado anteriormente. En este caso la existencia de un solo anillo imidazolio en el catión, junto con el gran volumen disponible en las intersecciones de los canales implica la existencia de un gran número de posibles orientaciones para el catión 1E3MI situado en las intersecciones de los canales.

Por lo tanto se ha estudiado por DFT diferentes tipos de orientaciones del catión 1E3MI en la zeolita MFI:

i) con el anillo imidazolio situado en las intersecciones de forma paralela a la dirección del canal recto y con los grupos sustituyentes etilo y metilo localizados en el canal recto o con el grupo etilo localizado en el canal sinusoidal (Figura 4.22, arriba-izquierda y derecha respectivamente).

ii) con el anillo imidazolio situado en las intersecciones de forma perpendicular a la dirección del canal recto con los grupos sustituyentes etilo o metilo localizados en los canales sinusoidales (Figura 4.22, abajo-izquierda y derecha, respectivamente).

La Tabla 4.7 muestra los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F de 1E3MI-MFI obtenidos por DFT.

En la Tabla 4.7 se puede observar que las orientaciones en donde los anillos imidazolios están en paralelo con respecto a los canales rectos dan como resultado un desplazamiento químico de ^{19}F de -76 y -80,9 ppm. Este último desplazamiento (-80,9 ppm) corresponde a orientaciones en donde el catión, incluyendo sus sustituyentes etilo

y metilo, está alineado al canal recto, por lo tanto, dejando el canal sinusoidal completamente libre, y podría explicar la señal de baja intensidad observada experimentalmente a -79 ppm.

Tabla 4.7. Desplazamientos químicos^a de ¹⁹F para el sistema 1E3MI-MFI por DFT.

Anillo imidazolio paralelo al canal recto		Anillo imidazolio perpendicular al canal recto	
Sustituyentes en el canal recto	Sustituyente etilo en el canal sinusoidal	Sustituyente metilo en el canal sinusoidal	Sustituyente etilo en el canal sinusoidal
-80,9	-76	-71,6	-75,7

^aEn ppm.

Por otro lado, la resonancia a campo más bajo que se ha encontrado, y por lo tanto la más cercana a la señal experimental de -66 ppm, correspondió a la orientación en la que el imidazolio es perpendicular al canal recto, el sustituyente metilo se ubicó en el canal sinusoidal, y el grupo etilo alineado al canal recto, dando un desplazamiento químico de -71,6 ppm. Aunque esta señal está más cerca a la señal experimental (-66 ppm), existe todavía una diferencia de 5 ppm entre los desplazamientos químicos experimentales y calculados.

La espectroscopia de MAS RMN de ²⁹Si (Figura 4.8) demuestra que el fluoruro está involucrado en un movimiento dinámico a temperatura ambiente, “saltando” de posición para coordinarse con diferentes átomos de silicio en 1E3MI-MFI (en contraste con el caso de 4BI-MFI). La asignación a este tipo de procesos de una resonancia ancha en la zona intermedia entre las correspondientes a coordinación 4 y 5 se ha demostrado por MAS RMN multinuclear a temperatura variable donde este tipo de movimiento dinámico del fluoruro en TPA-MFI puede ser congelado a baja temperatura (140K). Este proceso que en ²⁹Si se refleja en un estrechamiento y desplazamiento de la resonancia hacia la zona de -140/-150 ppm, va acompañado en ¹⁹F por un cambio de desplazamiento químico de unas 6 ppm a campo más alto (-63,9 ppm a temperatura ambiente, -69,9 ppm a 140 K).²⁰ Un efecto similar, en signo y magnitud, también se encontró para zeolitas IFR y SST, donde el F está involucrado en una situación similar.²⁰ Por lo tanto, proponemos que la orientación principal de 1E3MI en MFI es la mostrada en la Figura 4.22, abajo-derecha, con el anillo imidazolio ubicado en las intersecciones de los canales y los sustituyentes metilo y etilo apuntando hacia el canal sinusoidal y recto, respectivamente, dando lugar a un desplazamiento químico de -71,6 ppm (calculado a 0K) que probablemente cambiaría varias ppm a un campo menor, a

temperatura ambiente (-66 ppm experimental) debido a los efectos dinámicos del anión mencionados. Sin embargo, hacemos notar que, en el caso del catión 1E3MI, debido a las diferencias observadas y el gran número de orientaciones moleculares posibles, la asignación propuesta de la resonancia de F es tentativa.

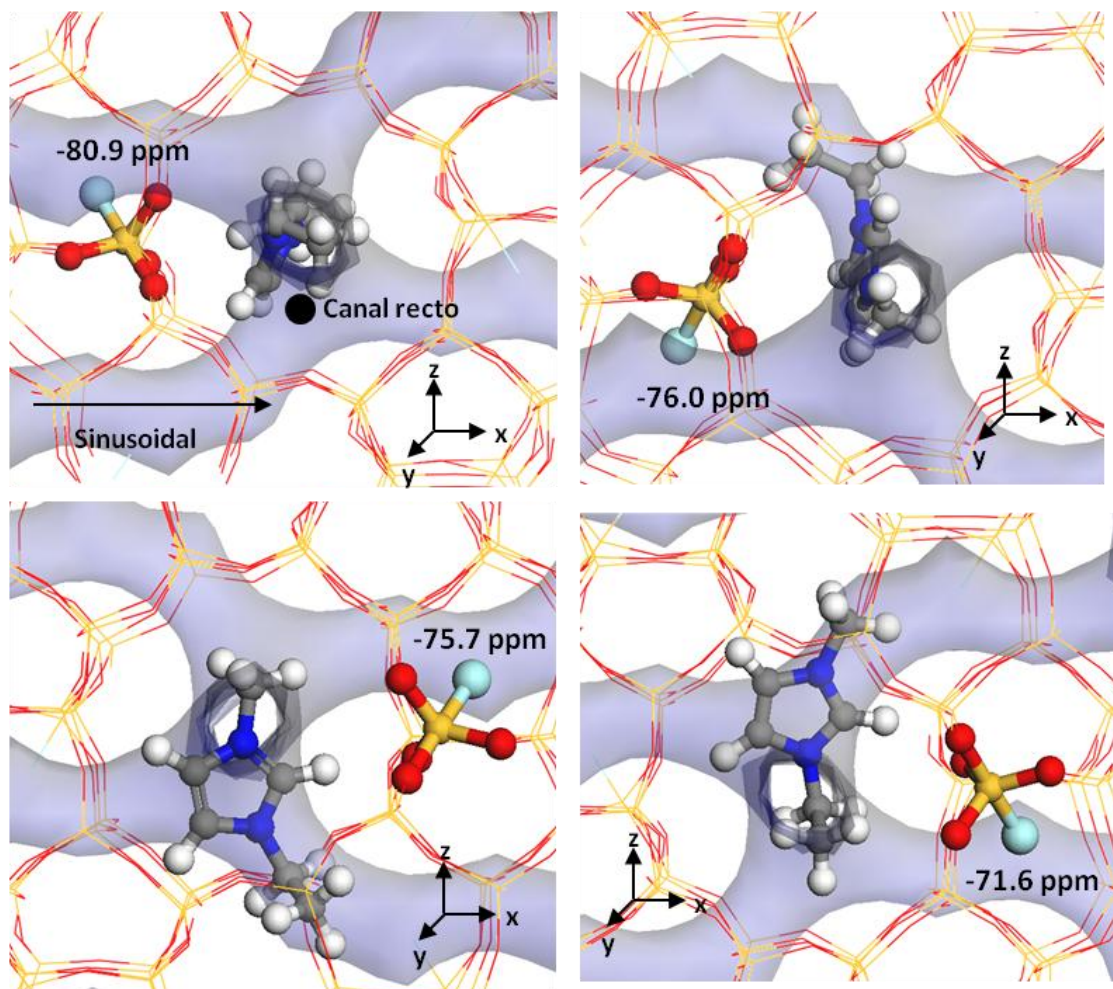


Figura 4.22. Algunas de las diferentes orientaciones ensayadas con el catión 1E3MI ocluido en la zeolita **MFI**. Arriba: con el anillo imidazolio en paralelo al canal recto y los grupos sustituyentes etilo y metilo alineados al canal recto (izquierda) o con el sustituyente etilo localizado en el canal sinusoidal (derecha). Abajo: con el anillo imidazolio en perpendicular al canal recto y el sustituyente etilo (izquierda) o metilo (derecha) localizados en el canal sinusoidal.

4.5. CONCLUSIONES.

La cristalización que predomina en todas las síntesis de zeolitas utilizando este tipo de cationes orgánicos polimetilen-bis-(*N*-metilimidazolio) con 3-6 metilenos como puente, es la estructura **TON** (estructura por defecto, que no requiere de una gran especificidad en el efecto director de estructura), mientras que el catión orgánico con 4 metilenos (4BI) es capaz además de cristalizar otra fase zeolítica (**MFI**). La zeolita **MFI** tampoco requiere un efecto direccionador muy específico, por lo que también puede

considerarse en general una fase por defecto, pero en este caso su campo de cristalización es muy reducido (sólo para uno de los cationes bis(imidazolio), alta concentración, tiempo de cristalización corto) y es metaestable en estas condiciones con respecto a la zeolita **TON**. Considerando todo esto, es sorprendente que al parecer hay un lugar preferente para el alojamiento del anillo imidazolio cargado dentro de la estructura **MFI**, como se deduce de los cálculos de mecánica molecular y del hecho de que esta zeolita sólo cristaliza con 4BI, es decir, cuando el “espaciador” contiene sólo cuatro metilenos y es, por tanto, demasiado corto para que los imidazolios se alojen en las intersecciones de los canales. En nuestra opinión, la cristalización de **MFI** con 4BI es el resultado de un efecto director de estructura sutil proporcionado por la longitud adecuada del catión y el alto contenido en material orgánico ocluido que puede obtenerse en condiciones de alta concentración siguiendo la *regla de Villaescusa*. Dada la muy alta densidad de carga en 4BI-**MFI** y la necesaria existencia de una alta concentración de defectos de conectividad, esto no sería posible sin una bastante fuerte estabilización por interacción *host-guest*. Nuestros cálculos sugieren que la separación de cargas en 4BI permite una fuerte interacción catión-anión para ambos anillos imidazolios de cada catión en el canal sinusoidal con el mismo motivo estructural de la red zeolítica (el anillo 4MR de la cavidad [4¹5²6²] en la que se aloja el anión fluoruro). Al mismo tiempo, esta configuración no bloquea las intersecciones de canales, lo que permite una alta ocupación de los canales rectos por cationes adicionales.

Dejando a un lado el catión 3BI, debido a que presenta la menor estabilidad, el catión orgánico 4BI es el que tiene una mayor densidad de carga entre los cationes examinados, pero esto no conduce a un aumento en la oclusión de aniones fluoruro dentro de la red zeolítica **MFI**. Más bien, los aniones fluoruro se alojan en su ubicación habitual en la zeolita **MFI**, es decir, dentro de las cavidades [4¹5²6²] y enlazado covalentemente al Si9, que presenta una conformación geométrica de bipirámide trigonal. Dado que sólo hay cuatro de estas cavidades por celda unidad en la estructura **MFI**, es necesaria la presencia de defectos de conectividad, SiO⁻, para compensar las cargas introducidas por el catión orgánico. Estos son silanolatos que se acompañan de grupos adicionales SiOH (más abundantes que los SiO⁻) los cuales participan en enlaces de hidrogeno moderadamente fuertes con los silanolatos. Por ello el material 4BI-**MFI** puede ser considerado como una silicalita híbrida entre la que se obtiene normalmente en medio fluoruro, que no contiene defectos, y la preparada por la vía del hidróxido (que contiene una gran cantidad de defectos). De acuerdo con nuestros resultados, los

aniones fluoruro se concentrarían en las paredes silíceas que rodean los canales sinusoidales, los cuales estarían libres de defectos, mientras que los silanoles residirían en los canales rectos. De ser así, esto proporcionaría distintas regiones hidrofóbicas/hidrofílicas dentro del mismo cristal.

Por otro lado, se encontraron dos diferentes configuraciones para cada anillo imidazolio del catión orgánico 4BI en la estructura **MFI** con respecto a la cavidad [4¹5²6²], las cuales a su vez están ocupadas por un anión fluoruro, dando lugar a dos resonancias distintas en los espectros MAS RMN de ¹⁹F, que surgen de las diferentes interacciones de las unidades [SiO_{4/2}F] con la nube aromática y con el sustituyente metilo del anillo imidazolio, respectivamente, como muestra los cálculos por DFT. Las diferentes configuraciones de los anillos imidazolios no son consecuencia de la interacción con el F, pero sí de la óptima conformación adoptada por el catión orgánico, ya que aparecen estas mismas configuraciones en los cálculos por mecánica molecular sin los aniones fluoruro ocluidos.

Aunque el catión 1E3MI puede considerarse medio catión 4BI, es sorprendente que los contenidos de ambos cationes en la zeolita **MFI** son casi los mismos, por lo que la síntesis de 1E3MI-**MFI** ocurre a pesar de un llenado pobre de sus cavidades disponibles y sin necesidad de defectos de conectividad. Además, a pesar de sus similitudes en cuanto a estructura molecular, la ubicación de los dos cationes en la estructura **MFI** es muy diferente: los cationes 1E3MI se localizan con el anillo imidazolio en las intersecciones de canales, mientras que con el catión 4BI es el puente polimetileno el que ocupa las intersecciones. Por último cabe resaltar la diferente interacción F-Si en 4BI-**MFI** y 1E3MI-**MFI** a temperatura ambiente: en la primera no se observa la situación dinámica del F, saltando de posición para coordinarse a diferentes silícios, que sí se observa en la segunda y también en el material TPA-**MFI** reportado en la literatura. Cabe plantearse si la diferente localización de los cationes en 4BI-**MFI** (canal sinusoidal, con la carga positiva próxima al anillo 4MR) respecto a TPA-**MFI** y 1E3MI-**MFI** (cruce de canales) podría ser responsable de esa diferencia.

4.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. A. Rojas, L. Gómez-Hortigüela, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 3845-3856.
2. R.H. Daniels, G.T. Kerr, L.D. Rollmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3097-3100.
3. G. W. Dodwell, R. P. Denkwicz, L. B. Sand, *Zeolites*, **1985**, 5, 153-157.
4. J. L. Casci, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, 28, 215-222.
5. J. L. Casci, A. Stewart, *Eur. Pat*, **1990**, 37729.
6. A. Moini, K. D. Schmitt, E. W. Vályocsik, R. F. Polomski, *Zeolites*, **1994**, 14, 504-511.
7. S. I. Zones, A. W. Burton, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 4215-422 Lee, S. H.; Shin, C. H.; Hong, S. B. *Chem. Lett.* **2003**, 32, 542.
8. S. B. Hong, H. K. Min, C. H. Shin, P. A. Cox, S. J. Warrender, P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10870.
9. S. B. Hong, E. G. Lear, P. A. Wright, W. Zhou, P. A. Cox, C.-H. Shin, J.-H. Park, I.-S. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5817.
10. S. B. Hong, *Catal. Surv. Asia* **2008**, 12, 131.
11. S. H. Lee, C. H. Shin. D. K. Yang, S. D. Ahn, I. S. Nam, S. B. Hong, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, 68, 97-104.
12. S. H. Lee, D. K. Lee, C. H. Shin, Y. K. Park, P. A. Wright, W. M. Lee, S. B. Hong, *J. Catal.* **2003**, 215, 151.
13. S. H. Lee, C. H. Shin, S. B. Hong, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 542.
14. L. A. Villaescusa, M. A. Cambor, *Recent Res. Devel. Chem.* **2003**, 1, 93-141.
15. P. Caullet, J. L. Guth, J. Hazm, J. M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid Stated Inorg. Chem.*, **1991**, 28, 345.
16. I. Bull, L. A. Villaescusa, S. J. Teat, M. A Cambor, P. A. Wright, P. Lightfoot, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7128-7129.
17. M. A. Cambor, S. B. Hong, in porous Materials (eds D.W. Bruce, D. O'Hare and R. I. Walton), *John Wiley & Sons, Chichester*, **2010**, 265-325.
18. M. A Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas. *Top. Cat.*, **1999**, 9, 59-76.
19. M.B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 5^a Ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 200.
20. H. Koller, A. Wölker, L. A. Villaescusa, M. J. Diaz-Cabañas, S. Valencia, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3368-3376.

21. H.Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2823-2825.
22. H. Koller, R. F. Lobo, S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 12588.
23. J. M. Chézeau, L. Delmotte, J. L. Guth, M. Soulard, *Zeolites*, **1989**, 9, 78.
24. C. A. Fyfe, D. H. Brouwer, A. R. Lewis, J. M. Chézeau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123,6882-6891.
25. E. Aubert, P. Florence, M. Souhassou, V. Petříček, C. Lecomte, *C. J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 1110.
26. M. A Camblor, P. A. Barrett, M. J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, *Micropr. Macropor. Mater.*, **2001**, 48, 11-22.
27. H. Eckert, J.P. Yesinowski, L.A. Silver, E.M. Stolper, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 2055-2064.
28. L. Gómez-Hortigüela, “*Theoretical methods in zeolite science*”, *Zeolites and ordered porous solid: fundamentals and applications*. Ed. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN: 978-84-8363-719-7, **2011**, 117-148.
29. Forcite Module. *Materials Studio 5.5. Accelrys. Inc.*
30. P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A. T. Hagler, *Proteins: Struct, Function Genetics*, **1988**, 4, 31-47.
31. P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **1921**, 64, 253.
32. A. K. Rappe, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 95, 3358.
33. A. De Vita, M. J. Gillan, J. S. Lin, M. C. Payne, I. Stich, J. L. Clarke, *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 12964.
34. C. M. Zicovich-Wilson, F. Gándara, A. Monge, M. A. Camblor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3461-3471.
35. L. W. Beck, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 22, 107.
36. J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
37. C. J. Pickard, F. Mauri, *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, 245101.
38. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Zitschrift fuer Kristallographie*, **2005**, 220, 567.
39. M. Profeta, F. Mauri, C.J. Pickard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 541.
40. S. J. Grimme, *Comput. Chem.*, **2006**, 27, 1787.
41. L. Gómez-Hortigüela, F. López-Arbeloa, J. Pérez-Pariente, en preparación.

**5. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO CATIONES
IMIDAZOLIO PEQUEÑOS: 1,3-DIMETILIMIDAZOLIO
(13DMI), 1,2,3-TRIMETILIMIDAZOLIO (123TMI) Y 1,3,4-
TRIMETILIMIDAZOLIO (134TMI).**

5. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO CATIONES IMIDAZOLIO PEQUEÑOS: 1,3-DIMETILIMIDAZOLIO (13DMI), 1,2,3-TRIMETILIMIDAZOLIO (123TMI) Y 1,3,4-TRIMETILIMIDAZOLIO (134TMI).¹

5.1. INTRODUCCIÓN.

Las zeolitas puramente silíceas se pueden considerar como fases metaestables con respecto al cuarzo, y en general su energía aumenta conforme su densidad disminuye.² Pero recientemente, se ha demostrado que es posible la transformación *in situ* de una zeolita que presenta una densidad de red mayor (**TON**, $FD = 19,75 \text{ Si/nm}^3$) a una de menor densidad (**ITW**, $FD = 18,09 \text{ Si/nm}^3$).³ Esta transformación ocurre a pesar de que cálculos por Teoría de Funcional de Densidad indican que, en ausencia de cationes y aniones alojados en el interior de la red SiO_2 , la zeolita **ITW** es efectivamente menos estable no sólo por su menor densidad sino además por presentar en su estructura dobles anillos de cuatro tetraedros (D4R) poco favorables para composiciones silíceas debido a las tensiones que introduce por sus pequeños ángulos Si-O-Si. La transformación se debe a la gran energía de estabilización proporcionada por los agentes directores de estructura: aniones fluoruro, y el catión orgánico 1,3,4-trimetilimidazolio (134TMI). Los cálculos mencionados evidencian que las interacciones *host-guest* en esa zeolita producen una polarización del enlace Si-O, haciéndolo menos covalente y, por tanto, menos dirigido espacialmente, lo que alivia las tensiones introducidas por las unidades D4R.³

En este capítulo se ha estudiado la cristalización de la zeolita **ITW** con dos cationes imidazolios distintos, 1,2,3-trimetilimidazolio (123TMI) y 1,3-dimetilimidazolio (13DMI), juntamente con el catión reportado anteriormente, 1,3,4-trimetilimidazolio (134TMI)⁴ (Figura 5.1). Investigamos el grado de selectividad de cada uno de los cationes hacia la zeolita **ITW**, bajo distintas condiciones de síntesis, así como las respectivas transformaciones de fase observadas.

Todas las zeolitas reportadas en este capítulo han sido estudiadas mediante teoría del funcional de la densidad periódica, DFT (Density Functional Theory) utilizando funcionales de densidad híbridos, B3LYP^{5,6} implementada en el programa CRYSTAL09⁷ para proporcionarnos las energías de los materiales SDA-**ITW** y SDA-**TON**, así como sus energías relativas para entender nuestras observaciones

experimentales. Estos estudios son el resultado de una colaboración con el grupo de investigación del Dr. Zicovich-Wilson del Departamento de Ciencias de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca (Morelos), México, donde se realizaron los cálculos.

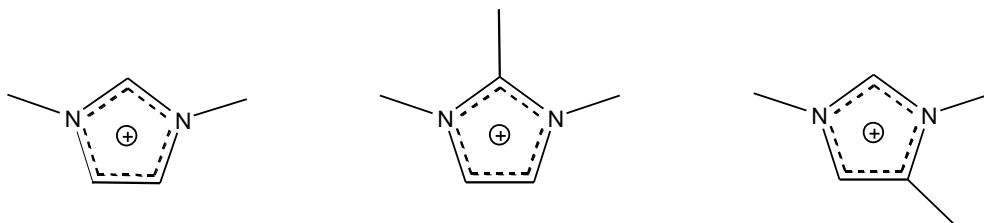


Figura 5.1. Cationes orgánicos utilizados en la síntesis de zeolitas puramente silíceas. 1,3-dimetilimidazolio (13DMI) (izquierda). 1,2,3-trimetilimidazolio (123TMI) (centro). 1,3,4-trimetilimidazolio (134TMI) (derecha).

5.2. RESULTADOS DE LAS SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO FLURURO.

Las reacciones de síntesis se llevaron a cabo según se ha descrito en el apartado correspondiente al procedimiento experimental (capítulo 3, sección 3.1.3).

La composición final del gel de síntesis fue:



Donde SDA es un equivalente del catión orgánico utilizado en este capítulo, x es la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ la cual se varió entre 6,1 y 24,5. Los resultados obtenidos a distintos tiempos de cristalización, se exponen en la Tabla 5.1.

Como se muestra en el sumario de resultados en la Tabla 5.1, el catión 123TMI fue el mejor SDA en términos de especificidad y de velocidad de cristalización para la síntesis de la zeolita **ITW**, ya que con este catión orgánico no solo su cristalización es más rápida en comparación a los otros dos cationes, sino que la fase **ITW** logra cristalizar en todo el rango de relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ estudiado (6,1-24,5), manteniéndose esta fase a lo largo del tiempo ensayado (3-15 días), sin sufrir ninguna transformación.

Por el contrario, la síntesis de **ITW** utilizando el catión reportado originalmente, 134TMI⁴ juntamente con el nuevo 13DMI, reduce su campo de cristalización con respecto a la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y al tiempo de cristalización. Como se observa en la Tabla 5.1 con ambos cationes pueden cristalizar tres fases con densidad creciente en el orden **ITW** < **TON** < fase densa tipo tridimita. En todos los casos se sigue la regla de Villaescusa: las fases menos densas se favorecen a bajas relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (concentraciones altas)⁸. Esta regla no ha sido todavía racionalizada convincentemente

pero aparentemente es típica para la síntesis de zeolitas en medio fluoruro (ver sección 1.5.4).

Tabla 5.1. Resumen de los resultados en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro utilizando los distintos cationes orgánicos 123TMI, 134TMI y 13DMI como agentes directores de estructura.

<i>Experimento^a</i>	<i>SDA</i>	<i>H₂O/Si₂O</i>	<i>Tiempo (días)</i>	<i>Fase obtenida</i>	
AZ142	123TMI	24,5	5	ITW	
			9	ITW	
			14	ITW	
AZ137		15,5	5	ITW	
			14	ITW	
AZ167		134TMI	6,1	3	ITW
				7	ITW
				15	ITW
AZ176			15,5	7	TON
	9			TON + fase densa ^b	
	14			Fase densa	
AZ169	6,1		3	TON + ITW + amorfo	
			7	ITW	
			15	ITW	
AZ148	13DMI	24,5	5	Amorfo	
			14	Fase densa ^b	
AZ173		15,5	5	TON	
			9	TON	
			14	TON + fase densa ^b	
AZ164		6,5	3	TON+ITW	
			7	ITW	
			15	ITW	

^aLa temperatura de cristalización para todas las muestras fue de 150°C.

^bFase densa tipo tridimita.

Un aspecto peculiar en los presentes resultados es que la regla de Villaescusa se mantiene, incluso cuando la fase de menor densidad (**ITW**) es termodinámicamente más estable que la fase más densa (**TON**), como demuestra el hecho de que la segunda se transforma en la primera (regla de Ostwald). Así, mientras que hasta ahora en las observaciones típicas para la regla de Villaescusa las transformaciones de fases ocurren desde la fase favorecida a altas concentraciones hasta la favorecida a bajas concentraciones, en este caso la transformación es desde la fase favorecida a bajas concentraciones (**TON**) hasta la que es favorecida a altas concentraciones (**ITW**).

Esto es, en nuestro punto de vista, un hallazgo importante en relación con la regla de Villaescusa ya que previamente se argumentaba que a altas concentraciones podría producirse mayor sobresaturación que favorecería fases metaestables, mientras que a bajas concentraciones la fase termodinámicamente más estable estaría favorecida.⁸ Esta explicación ya no se podría sostener, pues al menos el sistema que se ha estudiado aquí, el cual sigue la regla de Villaescusa, cuestiona la hipótesis de sobresaturación

descrita anteriormente: para altas concentraciones la fase favorecida es la que tiene una menor densidad de red pero es termodinámicamente la más estable.

La síntesis de la zeolita **ITW** con los cationes 123TMI y 13DMI en medio fluoruro contrasta con los resultados previamente reportados usando hidróxido como mineralizante, donde estos SDA han mostrado una alta selectividad a zeolitas **MTW**, (1D de poro grande), y **TON** (1D de poro de tamaño medio).⁹ De hecho, en síntesis con un alto contenido de sílice en medio hidróxido probando una variedad de derivados de imidazolios como SDA, se reportó que solo eran capaces de dirigir la cristalización preferentemente hacia “zeolitas con sistema de poros unidimensionales” conteniendo en poca o nula proporción anillos de 4MR.¹⁰ Por el contrario la zeolita **ITW** tiene una gran densidad de anillos 4MR que conforman las cavidades D4R y un sistema de poros bidimensional que puede ser descrito como cajas $[4^4 5^4 6^4 8^4]$ conectadas a través de anillos de 8 miembros (8MR). Esta diferencia en la selectividad de fase de los cationes orgánicos 123TMI y 13DMI en medio fluoruro e hidróxido esta probablemente relacionado al efecto como agente director estructural de los aniones fluoruro ya que estos favorecen a zeolitas que contienen anillos de 4 miembros (4MR) y cavidades D4R. Tal efecto se había propuesto hace tiempo,^{11,12} pero carecía de una justificación convincente, hasta hace poco, cuando Zicovich-Wilson y colaboradores demostraron los efectos de transferencia de carga en la zeolita **ITW**, la cual muestra una ionización de los enlaces Si-O, que relaja la tensión estructural, por lo que su cristalización se vuelve posible (incluso presentando una mayor estabilidad que la de la zeolita **TON**).³ También, en contraste con nuestros resultados, el catión 13DMI ha sido reportado como un SDA que solo puede producir la estructura **TON** en medio fluoruro a 150°C en condiciones estáticas probando una amplio rango de relaciones H₂O/SiO₂ (3,5 a 14,5), las cuales son similares a las usadas en este trabajo.¹³ Mientras que estas diferencias podrían ser consecuencia de la síntesis en estático, la falta de información sobre los tiempos de cristalización y la composición del gel de síntesis en ese trabajo¹³ impide una adecuada comparación.

Otro importante punto derivado de los resultados mostrados en la Tabla 5.1 es que la transformación de la fase **TON** a **ITW**³ no es un caso extremadamente raro sujeto a condiciones muy específicas: ocurre no solo para el catión 134TMI sino también para el catión 13DMI y no solo en condiciones estáticas a alta temperatura (175 °C)³ sino también bajo rotación a menores temperaturas (150 °C), es decir, en condiciones bastantes típicas en la síntesis de zeolitas puramente silíceas.

Por otro lado, si comparamos los cationes 134TMI y 13DMI usados como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas, se puede concluir que actúan de forma similar, aunque parece ser que el catión 13DMI tiende a favorecer un poco más la estructura **ITW**. En cambio, el catión 123TMI tiene un gran efecto director de estructura hacia la zeolita **ITW**, cristalizando únicamente esta fase bajo diferentes condiciones de síntesis (concentración, tiempo de cristalización). Cualitativamente el desempeño de los tres cationes orgánicos imidazolios en dirigir la cristalización hacia la zeolita **ITW** se resume como $123TMI \gg 12DMI \approx \geq 134TMI$.

Generalmente, se entiende que el rendimiento de un catión orgánico utilizado como agente director de estructura depende de su forma, tamaño, rigidez conformacional,¹⁴ y de su hidrofobicidad.¹⁵ Cationes grandes, rígidos y de hidrofobicidad intermedia suelen ser agentes directores de estructura más específicos hacia zeolitas de alto contenido en Si que los cationes pequeños o muy flexibles y de hidrofobicidad o muy baja o tan alta que son poco solubles en el medio acuoso. No obstante, cuando estos cationes son isómeros, como es el caso de los cationes 123TMI y 134TMI que presentan aproximadamente el mismo volumen y rigidez conformacional, la diferencia en su comportamiento puede ser por su forma, ligeramente distinta o por diferencias químicas más sutiles. De acuerdo con estas premisas, se ha evaluado la transferencia de agua a cloroformo de los tres cationes utilizados en este capítulo siguiendo el procedimiento experimental de Kubota y colaboradores:¹⁵ 1 a 2 mmol de sal del SDA (en nuestro caso en forma yoduro) se disuelve en una mezcla de agua (35 ml) y cloroformo (35 ml), colocándola en un embudo separador durante 24 horas. Después el cloroformo se separa de la mezcla, el cual se encuentra en la parte inferior del embudo, recuperándolo en un matraz previamente pesado. La disolución se rotaevapora, se pesa el matraz, y se calcula el porcentaje de sal que se ha transferido a la fase orgánica. De acuerdo con estos autores, esta medida permite distinguir la hidrofobicidad de cada catión, que a su vez está relacionada al comportamiento como agente director de estructura en la síntesis de zeolitas puramente silíceas en condiciones alcalinas.¹⁵ En la Tabla 5.2 se muestran los resultados de transferencia de agua a cloroformo de los tres agentes directores de estructura en forma yoduro junto con algunos ejemplos del estudio de Kubota y colaboradores, donde $(C+N)/q$ es la relación entre el número de átomos de carbono y nitrógeno (C+N) para el número total de cargas catiónicas (q). Los resultados presentados en esta Tabla 5.2, indican que estos cationes imidazolios se comportan de forma diferente con respecto a la gran serie de cationes

organoamonio considerados en el reporte original, que contienen la carga sobre un N que forma parte de un fragmento orgánico lineal, cíclico o policíclico, pero nunca en un anillo aromático. En ese reporte, la hidrofobicidad (o, más propiamente dicho, la partición entre agua y cloroformo), se encontró que era en gran medida independiente de la geometría molecular, forma o naturaleza (lineal, cíclico o policíclico), y tamaño de los radicales enlazados al N, sino que, principalmente depende de la relación C/N^+ (la relación entre el número total de átomos de C y el N cargado en cada catión).

Tabla 5.2. Transferencia de agua hacia cloroformo.

<i>SDA</i> ^a	$(C+N)/q$ ^b	Transferencia (%)	
<i>123TMI</i>	8	16,55	
<i>134TMI</i>	8	28,78	Este trabajo
<i>13DMI</i>	7	22,50	
<i>TMA</i>	5	0	
<i>TEA</i>	9	0	Kubota y col.
<i>TPenA</i>	21	100	

^aTodos los SDA están en forma de yoduro.

^bRelación de C más N por la carga del catión (q)

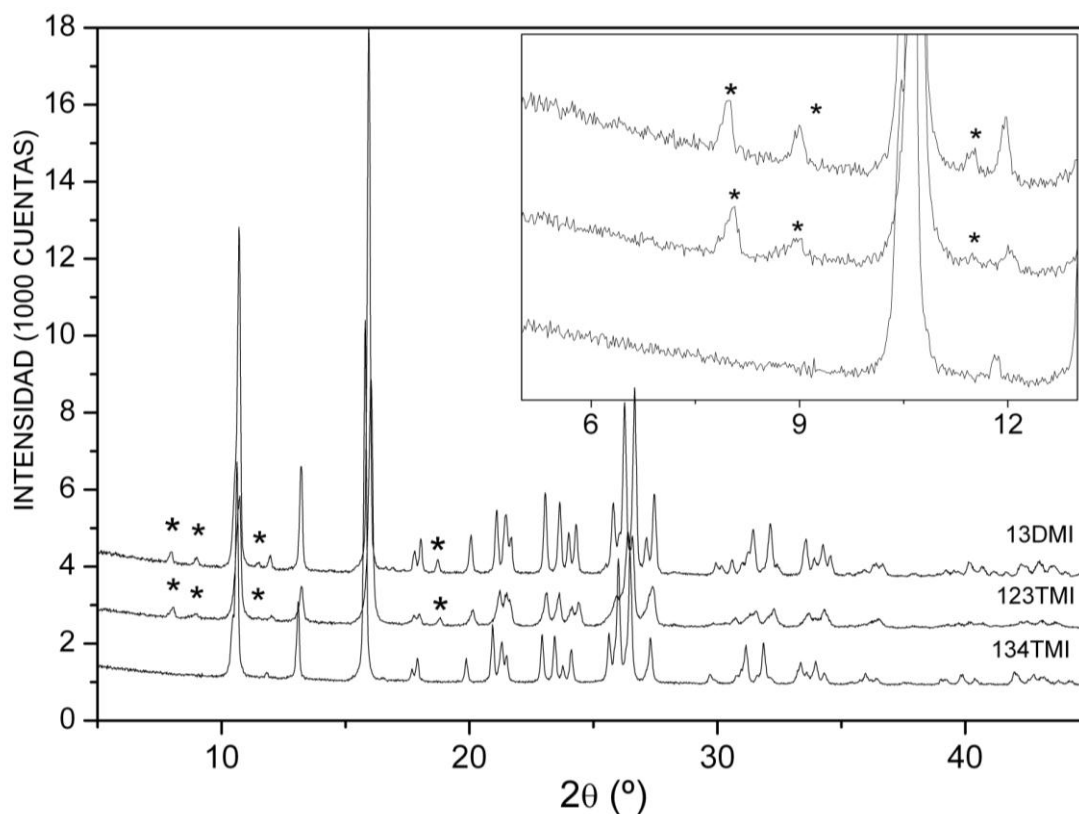
Esta misma Tabla 5.2 muestra que la geometría molecular tiene una notable influencia en la hidrofobicidad de los cationes orgánicos, ya que a pesar de que los cationes 123TMI y 134TMI son isómeros ($(C+N)/q=8$), presentan una gran diferencia en el porcentaje de transferencia a cloroformo. Quizás sorprendentemente, el único catión que no posee un H ácido en C2 (es decir, en el C que se sitúa entre los dos N del imidazolio) es el catión más hidrófilo (123TMI). Adicionalmente, se evidencia que nuestra serie de cationes orgánicos muestran un gran porcentaje de transferencia a cloroformo, en comparación a los organoamonio cuaternarios de igual tamaño reportados en la publicación original,¹⁵ ya que en ese caso el TMA y TEA ($(C+N)/q=5$ y 9 respectivamente) no muestran transferencia (0%). Estos resultados nos indican que nuestra serie de agentes directores de estructura se comportan de una forma distinta a los cationes orgánicos reportados por Kubota y col.,¹⁵ muy probablemente porque en nuestro caso, la carga que contiene los distintos cationes orgánicos se localiza en el anillo aromático, pero nunca en fragmentos con forma lineal o en ciclos o policiclos alquílicos. Finalmente, observamos que a medida que aumenta la hidrofobicidad, la eficiencia de los cationes orgánicos imidazolios en la dirección estructural hacia la zeolita ITW disminuye.

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.

5.3.1. Difracción de rayos X.

En la figura 5.2 se muestran los patrones de difracción de rayos X (obtenidos en un difractómetro convencional), de la zeolita **ITW** utilizando los tres cationes orgánicos imidazolios. Se puede observar que los tres materiales muestran el patrón de difracción correspondiente a la zeolita **ITW**. Sin embargo, es posible evidenciar en esta misma figura que los materiales 123TMI-**ITW** y 13DMI-**ITW** presentan reflexiones adicionales de baja intensidad (señaladas con asteriscos) que no pertenecen al indexado reportado por Yang y colaboradores para el material 134TMI-**ITW** ($a=10,4478$, $b=14,9854$ y $c=8,8366$ Å, $\beta=105,935^\circ$, grupo espacial Cm).¹⁶ Ambos patrones de difracción de las zeolitas 123TMI-**ITW** y 13DMI-**ITW** fueron indexados usando el programa N-TREOR¹⁷ implementado en el software CMPR,¹⁸ los cuales han revelado una duplicación de la celda unidad a lo largo del eje c , y extinciones sistemáticas consistentes con los grupos espaciales $I2$, Im e $I2/m$, ($a=10,43748$, $b=14,80768$, $c=17,50255$ Å, $\beta=106,0895^\circ$, para 123TMI-**ITW**, $a=10,42127$, $b=14,8998$, $c=17,5897$ Å, $\beta=105,8066^\circ$, para 13DMI-**ITW**).

Este doblado de la celda unidad no es debido a la presencia del catión orgánico o de los aniones fluoruro, ambos ocluidos en la estructura zeolítica, porque tras la calcinación, estos materiales igualmente evidenciaron estas reflexiones adicionales, manteniendo siempre la misma intensidad relativa débil que en el material original. Estas observaciones pueden ser apreciadas en la Figura 5.3 donde se presenta los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas.



5.2. Difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en la síntesis de la zeolita **ITW**, con los cationes 134TMI, 123TMI, 13DMI. Las reflexiones adicionales, no pertenecientes al indexado original en el grupo espacial Cm , se señalan con asteriscos.

En la Figura 5.3 se puede observar las pequeñas reflexiones adicionales, las cuales también pueden ser detectadas ocasionalmente en la zeolita **ITW** calcinada sintetizada usando el catión 134TMI, y que un principio fueron confundidas como impurezas de **MTT**.¹⁶ Aparentemente, efectos de orientación preferente, diferencias en el tamaño o forma del cristal (ver abajo) y de preparación de la muestra para realizar la difracción de rayos X, pueden ser la causa de cierta variabilidad con respecto a la intensidad y detección de las reflexiones adicionales.

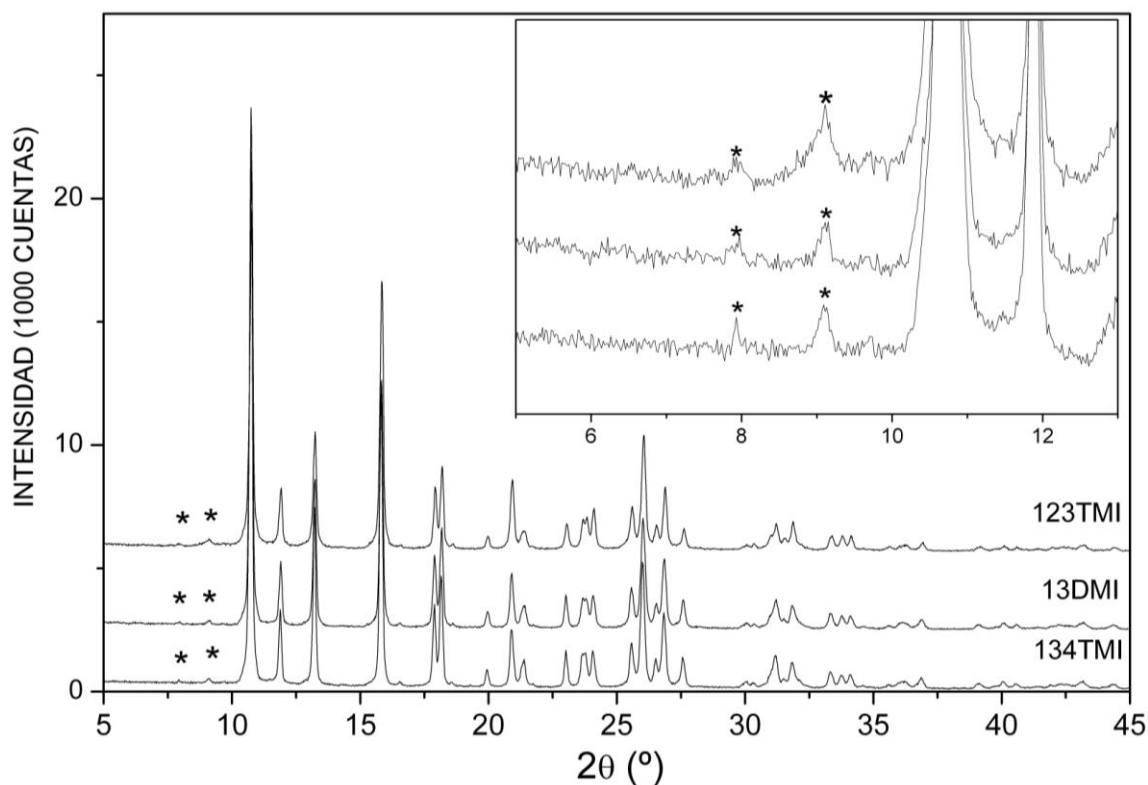


Figura 5.3. Difracción de rayos X de la zeolita **ITW** calcinada, obtenida previamente con los cationes 123TMI, 134TMI y 13DMI. Las reflexiones adicionales, no pertenecientes al indexado original en el grupo espacial Cm , se señalan con asteriscos.

5.3.2. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).

Las imágenes de FE-SEM (Figura 5.4) de la zeolita **ITW** sintetizada con los distintos cationes muestran cristales con hábitos muy distintos: en forma de agujas largas y delgadas de gran relación de aspecto para la muestra 123TMI-**ITW**, mientras que para el material 134TMI-**ITW** muestra generalmente cristales altamente interpenetrados mostrando a su vez tamaños más similares en las tres dimensiones. En el caso de 13DMI-**ITW** muestra una morfología de cristales con dos dimensiones más grandes que la tercera, así como agregados orientados. Esto apoya la idea de que los efectos de orientación preferente pueden ser más intensos en 123TMI-**ITW** y 13DMI-**ITW** que en 134TMI-**ITW**.

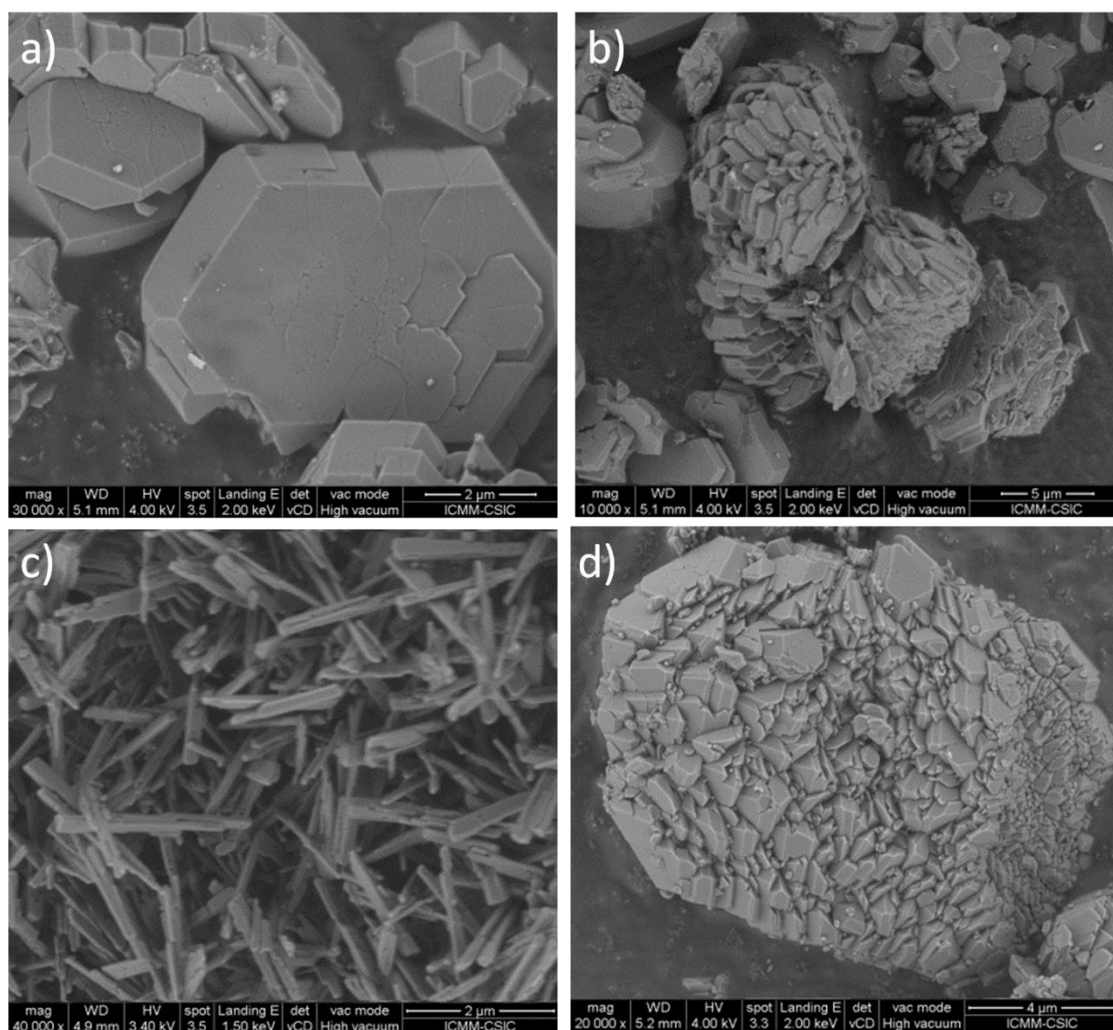


Figura 5.4. Imágenes FE-SEM de la zeolita **ITW** obtenida con los tres distintos cationes orgánicos: a), b) 13DMI-**ITW**; c) 123TMI-**ITW**; d) 134TMI-**ITW**.

5.3.3. Análisis térmico y químico elemental.

En la Figura 5.5 se pueden observar los análisis térmicos de las zeolitas **ITW** y **TON** sintetizada con los tres distintos cationes orgánicos. Para el caso de las tres zeolitas **ITW**, la pérdida del material orgánico debida a la combustión/descomposición térmica empieza alrededor de poco más de 500°C, observándose una pérdida total de peso de alrededor del 15 %. Mientras que, para el material 13DMI-**TON** y 134TMI-**TON**, la pérdida de peso empieza alrededor de 200 °C en ambos casos, y con una pérdida total de masa de 7,5% y 6,2%, respectivamente.

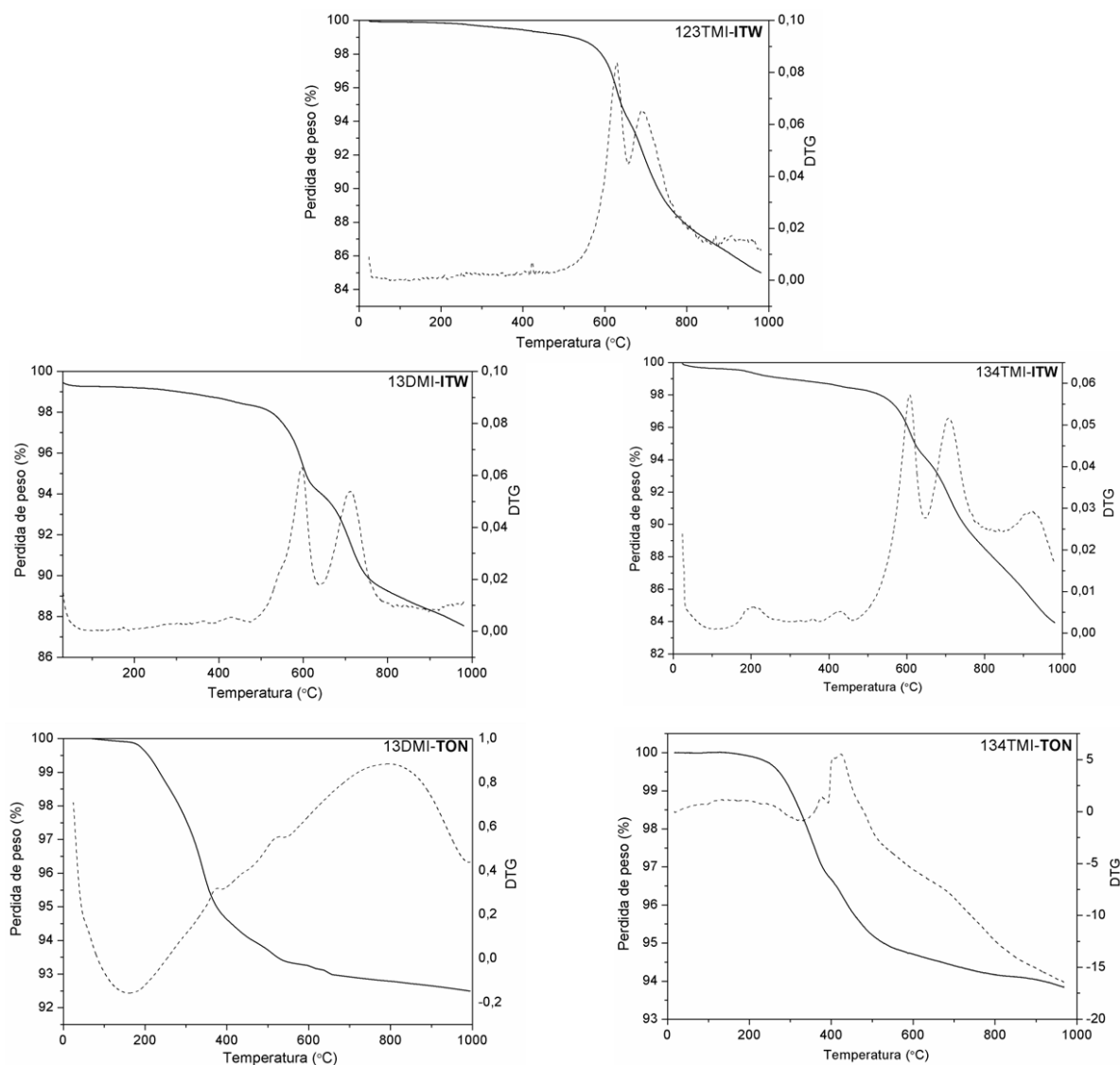


Figura 5.5. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha), de las zeolitas **ITW** y **TON** obtenidas con los distintos cationes orgánicos.

En la Tabla 5.3 se resumen los resultados del análisis químico de los sólidos obtenidos así como el porcentaje de residuo en TG. Se puede observar también los valores teóricos esperados, evidenciando que la relación C/N es muy cercana a la esperada, lo que nos indica que las moléculas han quedado ocluidas intactas dentro de los poros de la zeolita. Por otro lado, se recoge en esta misma Tabla 5.3 el valor experimental y teórico del porcentaje de residuo en TG, donde se evidencia un buen acuerdo entre ambos valores (menos de 2% de diferencia). También se puede observar que las zeolitas **ITW** obtenidas con los tres cationes orgánicos, ocluyen en sus cavidades cuatro moléculas y cuatro aniones fluoruros, por 48 SiO_2 , es decir por celda unidad $I2/m$.

Tabla 5.3. Análisis químico de los sólidos obtenidos.

<i>SDA</i>	<i>Fase</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>	<i>C/N^a</i>	<i>H/N^a</i>	<i>%TG</i>	<i>Formula empírica^b</i>
13DMI	TON	3,00	0,57	1,31	2,66 (2,5)	6,08 (4,5)	92,49 (93,18)	$ \text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{F} _{0,73}[\text{SiO}_2]_{24}:1.15\text{H}_2\text{O}$
13DMI	ITW	7,14	1,25	3,40	2,45 (2,5)	5,12 (4,5)	87,54 (86.12)	$ \text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{F} _4[\text{SiO}_2]_{48}:2.48\text{H}_2\text{O}$
134TMI	ITW	8,27	1,43	3,41	2,81 (3,0)	5,79 (5,5)	83,94 (84,19)	$ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{F} _2[\text{SiO}_2]_{24}:0.58\text{H}_2\text{O}$
123TMI	ITW	8,08	1,36	3,32	2,84 (3,0)	5,67 (5,5)	85,00 (84.40)	$ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{F} _4[\text{SiO}_2]_{48}:0.68\text{H}_2\text{O}$

^aRelación molar. Los valores teóricos, calculados según la fórmula empírica, vienen dados entre paréntesis.

^bSDA calculado a partir del análisis químico de N y el resto en TG (%TG, considerado como SiO₂), asumiendo que el SDA está intacto, y su carga se compensa con F. El H₂O se ha calculado a partir del exceso de H analizado respecto al del SDA. Si el H₂O se calcula como pérdida de peso hasta 150°C, el contenido por celda es algo menor¹.

5.3.4. Resonancia magnética nuclear (MAS RMN).

a) CP MAS RMN de ¹³C.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹³C CP MAS RMN de los sólidos 123TMI-ITW, 134-TMI- ITW, 13DMI-ITW y 13DMI-TON (Figura 5.6), nos confirman que los cationes orgánicos quedan esencialmente intactos dentro de la estructura zeolítica, mostrando las resonancias típicas en 120-150 ppm y ~30-40 ppm, asignadas al anillo aromático y a los grupos metilo en posición 1 y 3 (C-N), respectivamente. Además se aprecia una señal adicional alrededor de 13 ppm (indicada con la letra “d” en el espectro) para los materiales 123TMI-ITW y 134TMI-ITW, correspondientes a los metilos en posición 2 y 4, respectivamente. Por otro lado, las intensidades absolutas de los diferentes espectros de materiales ITW muestran una gran diferencia para los 3 cationes (134TMI >> 123TMI > 13DMI), a pesar de contener la misma concentración de cationes por mol de sílice. Esa es una observación general para todos los espectros de RMN de estos tres materiales, y se discutirá más adelante.

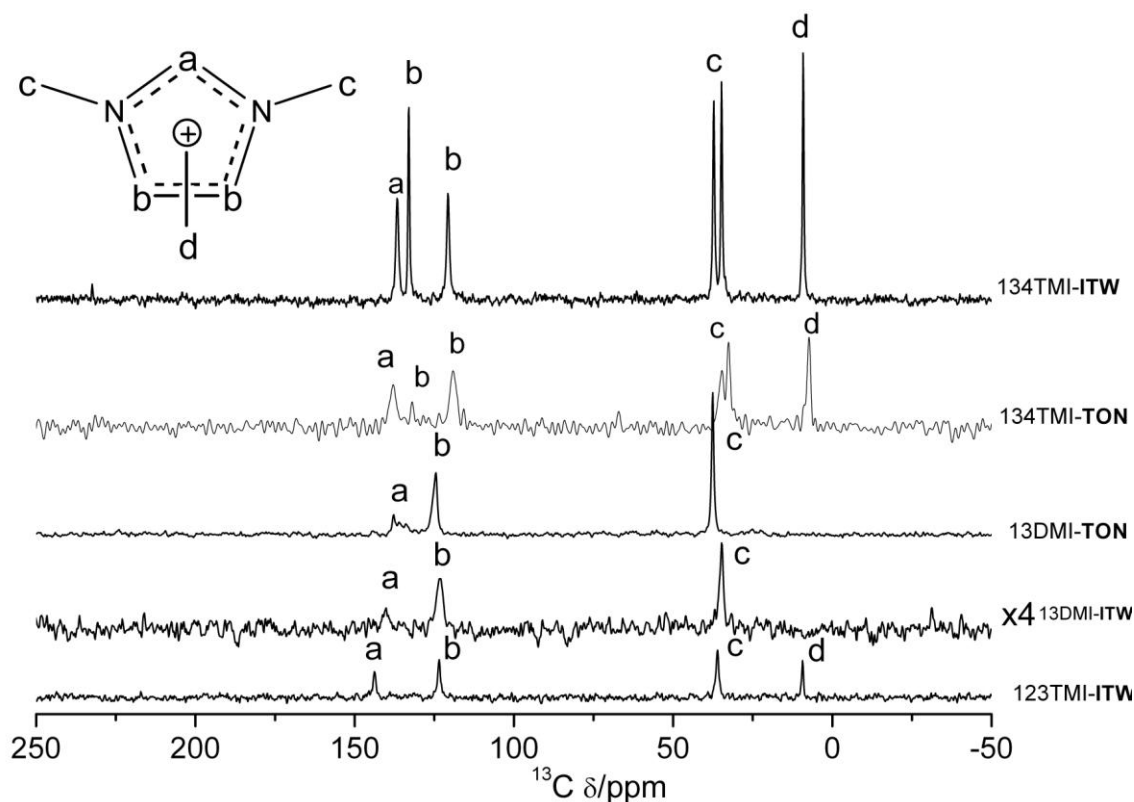


Figura 5.6. Espectro de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CPMAS RMN de las zeolitas **ITW** y **TON**, obtenidas con los distintos cationes orgánicos.

b) MAS RMN de ^{29}Si .

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si de la zeolita **ITW** utilizando los tres distintos cationes imidazolios se observan en la Figura 5.7-izquierda. En el material 134TMI-**ITW** se aprecia las dos resonancias características, alrededor de -108 y -115 ppm asignadas a especies $\text{Si}[\text{OSi}]_4$, descritas previamente por Barrett y colaboradores para este material.⁴ En cambio, los espectros de los materiales 123TMI-**ITW** y 13DMI-**ITW**, presentan una mayor resolución de sitios cristalográficos, con no menos de 5 resonancias en el rango de -105 a -117 ppm, correspondientes por tanto a Si en entornos $\text{Si}[\text{OSi}]_4$. Se observa también que los espectros de esos dos materiales tienen una menor intensidad total que el de 134TMI-**ITW**. Por otro lado, los tres materiales **ITW** revelan la muy baja concentración de defectos de conectividad (región alrededor de -101 ppm), correspondientes a especies Q^3 , que evidencien entornos para el Si tipo: $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}^-]$, y ninguna resonancia significativa que nos indique la presencia de Si pentacoordinados en unidades $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ (alrededor de -145 ppm), o cambios de coordinación para Si entre 4 y 5 (región entre -120 y -150 ppm).¹⁹

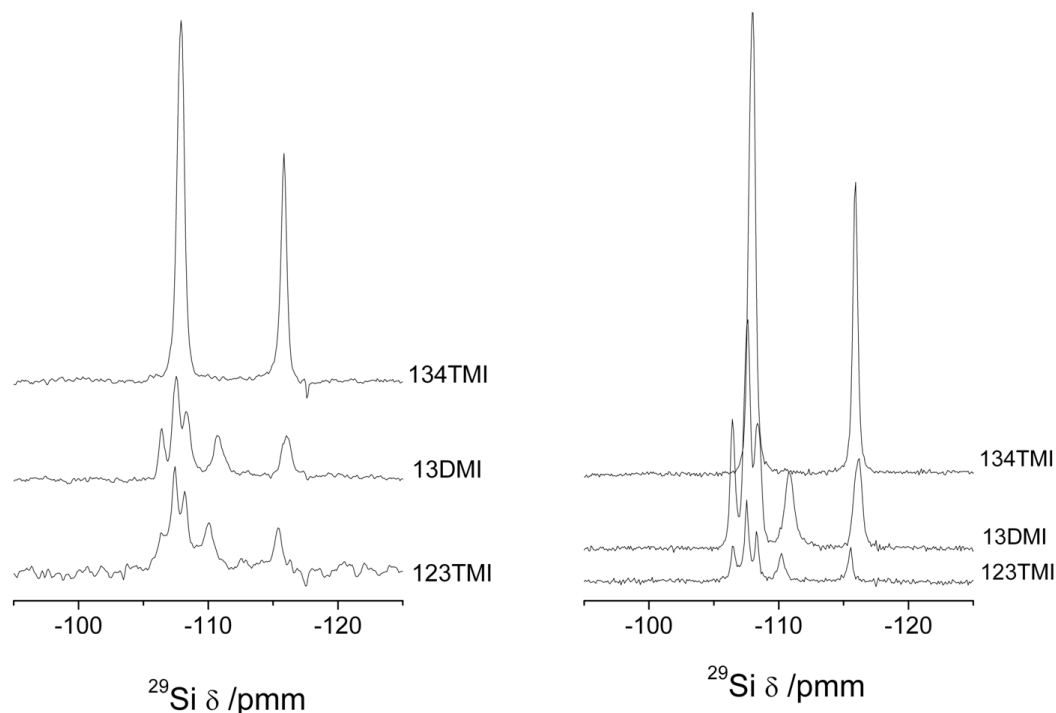


Figura 5.7. Espectros de MAS RMN de ^{29}Si de la zeolita **ITW**, obtenida con los tres distintitos cationes orgánicos a distintos tiempos de retraso: 60 y 180 s, figura izquierda y derecha, respectivamente.

Por otro lado, al aumentar el tiempo de retraso entre adquisiciones (*delay time*) de 60 a 180 s, se puede apreciar que no hubo un cambio significativo en las intensidades relativas de las diferentes resonancias dentro de cada espectro, manteniéndose sin embargo las diferencias en la intensidad absoluta entre las muestras (Figura 5.7-derecha). De este modo se puede concluir que ni el diferente número de sitios cristalográficos observado para 134TMI-**ITW** ni las diferencias en la intensidad absoluta entre los tres espectros se deben a problemas de relajación

Las diferencias absolutas de intensidades, que se observaron también en los espectros de ^{13}C CP MAS RMN (ver arriba) y de ^{19}F (ver abajo), son por lo tanto mucho más probable que se deban a distinto empaquetamiento de los cristales en el interior del rotor, probablemente ocasionado por el distinto tamaño y morfología de los cristales de cada material (Figura 5.4).

Por otro lado, los materiales calcinados muestran espectros muy parecidos entre ellos en términos de desplazamiento químico e intensidades relativas, independientemente de la molécula utilizada, debido a que todos ellos son SiO_2 -**ITW**, es decir, tiene la misma composición y estructura cristalina. Sin embargo, siguen mostrando las mismas grandes diferencias entre ellos con respecto a la intensidad total

(Figura 5.8-izquierda). Por último, en los espectros de MAS RMN de ^{29}Si de 13DMI-TON y 134TMI-TON³ (Figura 5.8-derecha), se puede apreciar en general para ambos espectros una resonancia ancha de gran intensidad, alrededor de -113 ppm, que evidencia especies Q⁴. En el caso del material 13DMI-TON (Figura 5.8-derecha/abajo) no se observan con claridad otras coordinaciones diferentes, aunque no se puede descartar que exista una banda ancha y poco intensa entre -120 y -140 ppm característica de cambio de coordinación del Si entre 4 y 5. Mientras que en el espectro del material 134TMI-TON (Figura 5.8-derecha/arriba, obtenida de la referencia)³ se puede observar dos resonancias de poca intensidad alrededor de -149 y -176 ppm lo que nos sugiere la presencia de Si pentacoordinado en unidades $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ y una pequeña proporción de F unido a Si hexacoordinado atribuido a impurezas, respectivamente.³

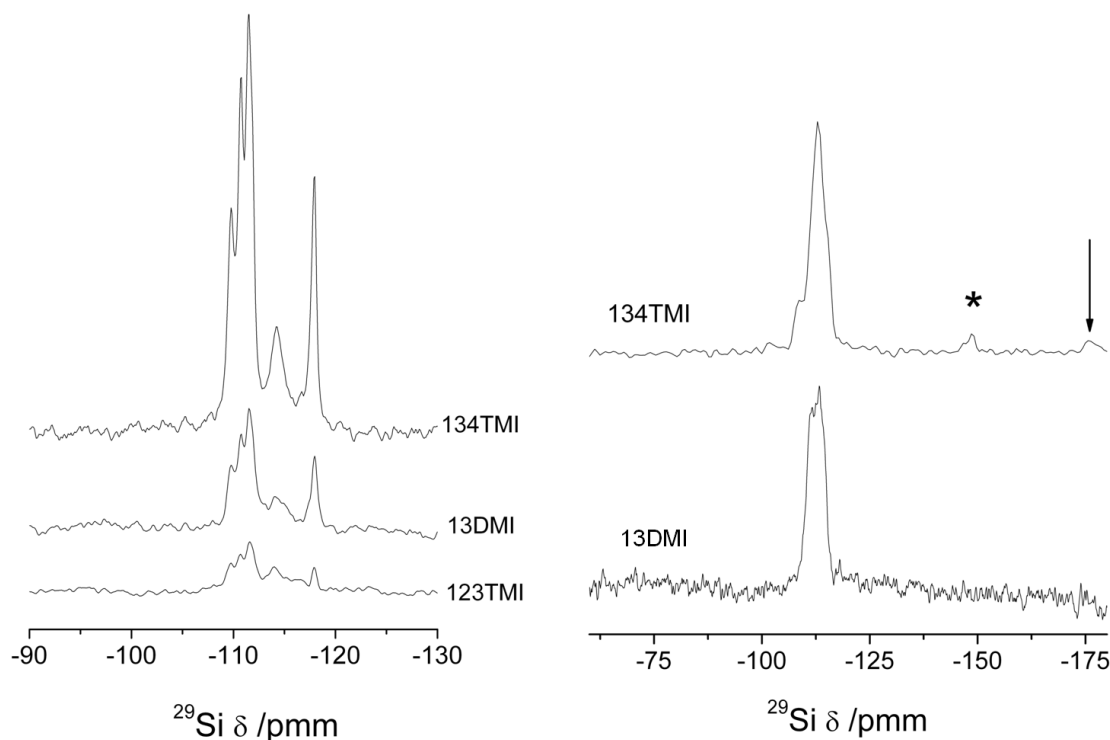


Figura 5.8. Espectros de MAS RMN de ^{29}Si de la zeolita **ITW** calcinada (izquierda) y de la zeolita: 13DMI-TON (derecha/abajo) y 134-TON (derecha/arriba). Los Si pentacoordinado y hexacoordinado son señalados con asterisco y flecha, respectivamente. El espectro del material 134TMI-TON se obtuvo de la referencia 3.

c) MAS RMN de ^{19}F .

Los espectros de MAS RMN de ^{19}F de las tres muestras **ITW** utilizando los tres cationes orgánicos se muestran en la Figura 5.9-izquierda, evidenciando en todos los

casos una única señal, alrededor de -40 ppm, indicando claramente que el F⁻ se localiza exclusivamente ocluido en las pequeñas cavidades de doble anillos de cuatro tetraedros de la estructura zeolítica ITW.²⁰ De nuevo observamos las diferencias de intensidad en los espectros de los tres materiales, debido a las diferencias de empaquetamiento en el rotor de RMN comentadas arriba.

En el caso de los espectros de MAS RMN de ¹⁹F de los materiales 13DMI-TON (Figura 5.9-derecha/abajo) y 134TMI-TON (Figura 5.9-derecha/arriba, obtenida de la referencia 3) en ambos casos se observa una banda ancha alrededor de -76 ppm que está en el rango de desplazamientos químicos típicos de aniones fluoruro ocluidos en otras cavidades zeolíticas mayores. Mientras que en el caso de 134TMI-TON se aprecia una señal de baja intensidad alrededor de -120 ppm, que probablemente corresponda a fluoruro enlazado a Si hexacoordinado en impurezas.³

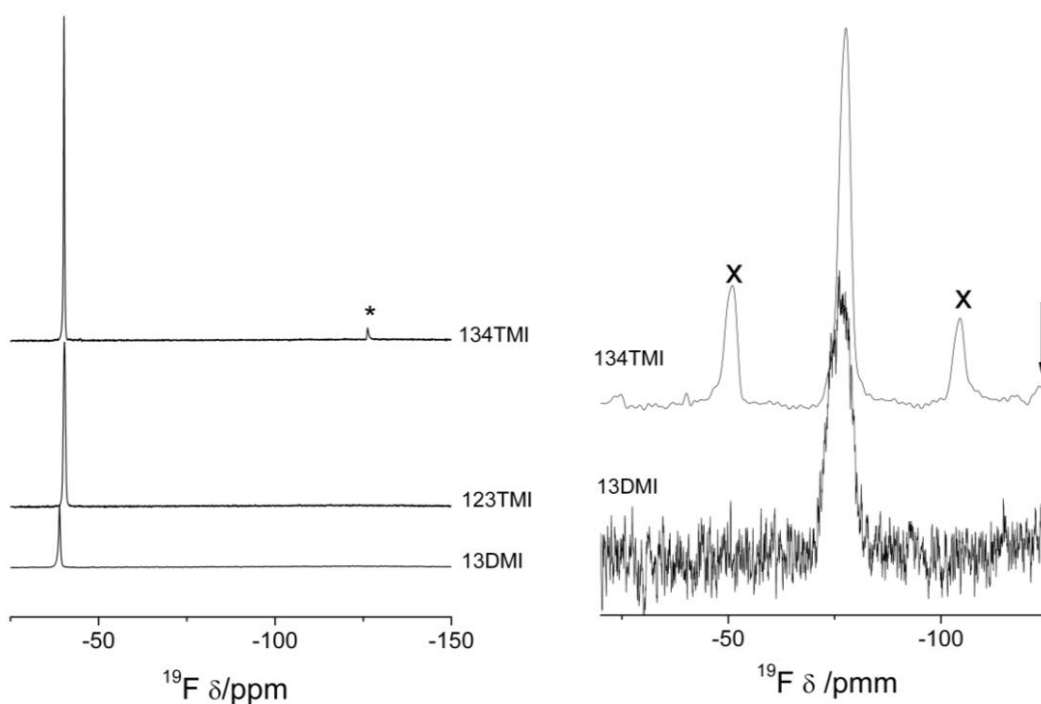


Figura 5.9. Espectros de MAS RMN de ¹⁹F de las zeolita ITW obtenida con los tres cationes (izquierda, la pequeña impureza del material 134TMI-ITW se señala con asterisco) y la zeolita TON, 13DMI-TON (derecha/abajo), 134TMI-TON (derecha/arriba). Las bandas de rotación y la señal correspondiente a F⁻ unido a Si hexacoordinado se señalan con X y con flechas, respectivamente. El espectro de MAS RMN de ¹⁹F de 134TMI-TON se obtuvo de la referencia 3.

5.4. ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LA ZEOLITA ITW.

Debido a los resultados obtenidos en este trabajo que evidencian una doble celda unidad para los materiales 123TMI-ITW y 13DMI-ITW, las diferencias vistas en los espectros de MAS RMN ^{29}Si de estos dos materiales con respecto a 134TMI-ITW, y el interés en determinar aproximadamente la localización y orientación de los cationes orgánicos y tener una mayor comprensión en la relación *host/guest* decidimos investigar estructuralmente estos materiales. El material calcinado 123TMI-ITW, que siempre muestra la presencia de las reflexiones adicionales se ha incluido también en este estudio.

5.4.1. Refinamiento Rietveld de los materiales 123TMI-ITW (calcinado y sin calcinar) y 13DMI-ITW.

a) $[\text{SiO}]_{48}$ -ITW calcinada.

Los datos de difracción de rayos X se obtuvieron usando radiación monocromática sincrotrón (Pohang Acceleration Laboratory, Pohang, Corea)

Los modelos estructurales iniciales (ya sea *Im* o *I2/m*), conteniendo solo átomos de Si y O, se derivaron de los resultados reportados (*Cm* o *C2/m*),¹⁶ pero en este caso duplicando la celda a largo del eje c, y por lo tanto, duplicando también todos los átomos (las coordenadas fraccionarias a lo largo del eje z fueron $z'/2$ o $z'/2 + 0,5$, donde z' es la coordenada fraccionaria correspondiente a la celda unidad original). Los parámetros de la celda unidad utilizadas fueron los obtenidos por el indexado de los datos de DRX. De entre los tres grupos espaciales posibles se eligió el de mayor simetría (*I2/m*) dado que no se tiene evidencias de una menor simetría (*Im* o *I2*) y un modelo *Im* se mostró inestable durante el refinamiento. El fondo resultó un tanto complejo y difícil de modelar, por lo que inicialmente se ajustó gráficamente utilizando una función de Chebyshev con 36 coeficientes que se mantuvieron fijos y sólo se dejaron variar libremente en las últimas etapas del refinamiento.

Para la muestra calcinada se refinó sucesivamente la escala, los parámetros de la celda unidad, la forma de los picos (función pseudo-Voigt)^{21,22} y el desplazamiento de punto cero. A continuación se refinaron las coordenadas fraccionarias, permitiéndoles moverse bajo restricciones suaves (*soft constrains*) (24 distancias Si-O, distancias restringidas a 1,610, esd: 0,001, con un peso inicial de 1). Después, se añadió el fondo

al refinamiento, y se introdujo una corrección tipo March-Dollase²³ para la orientación preferente a lo largo de la dirección [001]. Los parámetros de desplazamiento isotrópicos se refinaron de forma conjunta para cada especie atómica (Si u O). En este punto, los residuos que se obtuvieron fueron, $R_{wp}=5,94\%$, $R_p=4,54\%$. A su vez se calculó los desplazamientos químicos del RMN de ^{29}Si usando la ecuación de Thomas y col.,²⁴ a partir de los ángulos Si-O-Si promedio para cada sitio cristalográfico, revelándose una desviación de más de 3 ppm en comparación al experimental, por lo que las restricciones en las distancias Si-O se redujeron gradualmente hasta eliminarlas. Por último, la función Chebyshev refinada mostró algunas desviaciones con respecto al fondo experimental en el rango de 15-20° (2 θ), las cuales fueron descritas por un conjunto de puntos fijos en el *background*. El gráfico de Rietveld final se muestra en el grafico de la Figura 5.10, mientras que la información sobre las posiciones atómicas y desplazamientos isotrópicos se muestran en la Tabla 5.4 y en la Tabla 5.5 se resumen tanto los ángulos como las distancias Si-O.

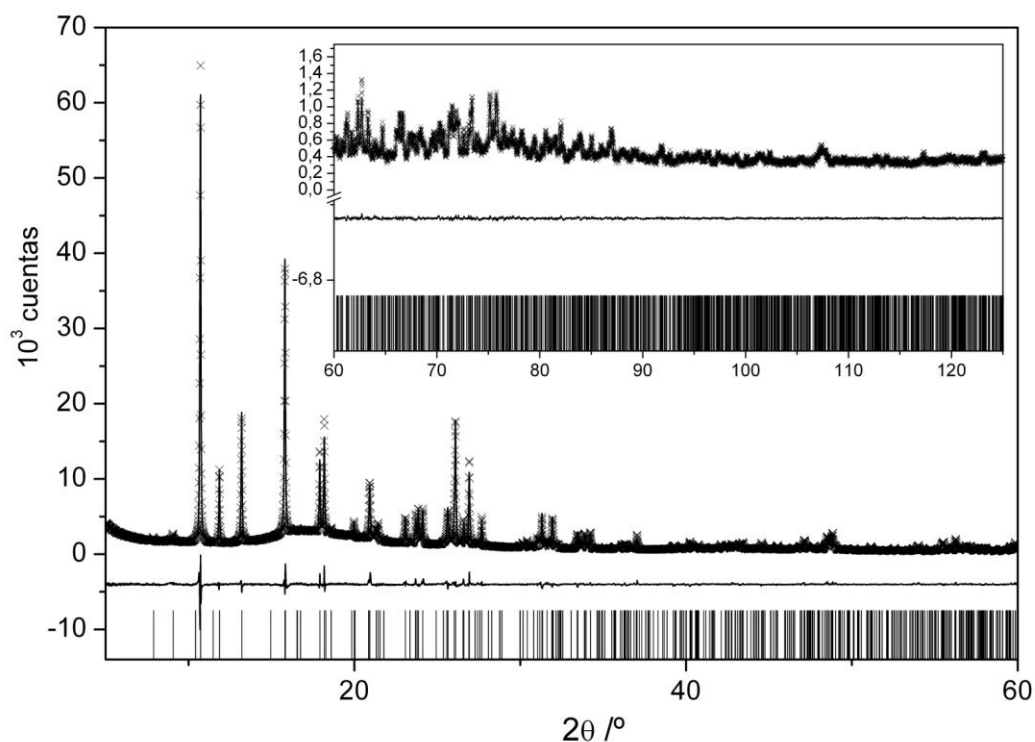


Figura 5.10. Difractogramas de ITW calcinada obtenida con el catión 123TMI: experimental (x) y calculado para la estructura refinada en el grupo espacial $I2/m$ (línea). La línea inferior muestra la diferencia entre experimental y calculado y las marcas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas. $\lambda=1,5500\text{\AA}$.

Tabla 5.4. Coordenadas atómicas fraccionarias y parámetros de desplazamiento isotrópicos de la zeolita **ITW** calcinada sintetizada con el catión 123TMI^a.

<i>Sitios</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Uiso</i>
Si1	0,6480(6)	0,25466(25)	0,05257(28)	0,0119(4)
Si1b	0,6482(6)	0,23512(25)	0,55264(29)	0,0119(4)
Si2	0,6957(6)	0,39857(31)	0,34736(28)	0,0119(4)
Si2b	0,7038(6)	0,40004(33)	0,82586(28)	0,0119(4)
Si3	0,5981(6)	0,39808(32)	0,16597(24)	0,0119(4)
Si3b	0,6105(5)	0,39765(30)	0,64486(27)	0,0119(4)
O4	0,0	0,7407(7)	0,5	0,0103(7)
O4b	0,0	0,7154(8)	0,0	0,0103(7)
O5	0,8121(11)	0,3320(6)	0,3998(5)	0,0103(7)
O5b	0,8197(12)	0,3421(6)	0,8817(5)	0,0103(7)
O6	0,1167(16)	0,0	0,6466(7)	0,0103(7)
O6b	0,1238(15)	0,0	0,1215(7)	0,0103(7)
O7	0,6631(11)	0,3305(6)	0,1113(5)	0,0103(7)
O7b	0,6591(12)	0,3373(6)	0,5883(5)	0,0103(7)
O8	0,4288(10)	0,3722(5)	0,1547(5)	0,0103(7)
O8b	0,4598(10)	0,3802(6)	0,6358(5)	0,0103(7)
O9	0,6949(11)	0,3809(6)	0,2576(5)	0,0103(7)
O9b	0,6858(11)	0,3769(6)	0,7303(5)	0,0103(7)
O10	0,2471(12)	0,2767(5)	0,0007(6)	0,0103(7)
O11	0,2396(15)	0,0	0,8686(7)	0,0103(7)
O11b	0,2431(16)	0,0	0,3443(7)	0,0103(7)

^a $I2/m$, $a=10,32658(10)$, $b=14,99940(13)$, $c=17,71021(19)$ Å, $\beta=105,3959(7)^\circ$

Tabla 5.5. Ángulos y distancias de la estructura zeolítica **ITW** calcinada sintetizada con el catión 123TMI.

<i>Par de átomos</i>	<i>Distancias de enlaces (Å)</i>	<i>Angulo</i>	<i>(°)</i>
Si1-O4	1,578(6)	O4-Si1-O5	106,6(6)
Si1-O5	1,544(9)	O4-Si1-O7	114,2(6)
Si1-O7	1,522(9)	O4-Si1-O10	112,3(5)
Si1-O10	1,629(11)	O5-Si1-O7	107,0(6)
		O5-Si1-O10	111,0(6)
		O7-Si1-O10	105,7(6)
Si1b-O4b	1,594(6)	O4b-Si1b-O5b	105,7(6)
Si1b-O5b	1,612(9)	O4b-Si1b-O7b	110,7(7)
Si1b-O7b	1,650(9)	O4b-Si1b-O10	107,6(5)
Si1b-O10	1,575(11)	O5b-Si1b-O7b	114,2(6)
		O5b-Si1b-O10	108,1(6)
		O7b-Si1b-O10	110,2(5)
Si2-O5	1,647(11)	O5-Si2-O8b	112,2(5)
Si2-O8b	1,732(10)	O5-Si2-O9	105,6(5)
Si2-O9	1,610(10)	O5-Si2-O11	108,9(7)
Si2-O11	1,604(7)	O8b-Si2-O9	112,5(6)
		O8b-Si2-O11	109,1(7)
		O9-Si2-O11	108,4(6)
Si2b-O5b	1,592(11)	O5b-Si2b-O8	106,1(6)
Si2b-O8	1,554(10)	O5b-Si2b-O9b	112,0(6)
Si2b-O9b	1,688(9)	O5b-Si2b-O11b	106,4(7)
Si2b-O11b	1,565(7)	O8-Si2b-O9b	107,3(6)
		O8-Si2b-O11b	113,9(7)
		O9b-Si2b-O11b	111,1(6)
Si3-O6	1,589(6)	O6-Si3-O7	111,7(6)
Si3-O7	1,662(10)	O6-Si3-O8	111,3(8)
Si3-O8	1,750(11)	O6-Si3-O9	106,2(6)
Si3-O9	1,685(10)	O7-Si3-O8	110,2(5)
		O7-Si3-O9	103,8(6)
		O8-Si3-O9	113,3(5)
Si3b-O6b	1,605(6)	O6b-Si3b-O7b	109,4(6)
Si3b-O7b	1,530(10)	O6b-Si3b-O8b	106,7(7)
Si3b-O8b	1,543(11)	O6b-Si3b-O9b	113,0(6)
Si3b-O9b	1,539(11)	O7b-Si3b-O8b	109,1(6)
		O7b-Si3b-O9b	110,9(7)
		O8b-Si3b-O9b	107,5(6)
		Si1-O4-Si1	164,7(9)
		Si1b-O4b-Si1b	158,6(10)
		Si1-O5-Si2	150,1(8)
		Si1b-O5b-Si2b	144,8(8)
		Si3-O6-Si3	148,2(10)
		Si3b-O6b-Si3b	146,0(9)
		Si1-O7-Si3	150,5(8)
		Si1b-O7b-Si3b	143,1(8)
		Si2b-O8-Si3	145,8(6)
		Si2-O8b-Si3b	155,6(7)
		Si2-O9-Si3	140,5(7)
		Si2b-O9b-Si3b	146,8(8)
		Si1-O10-Si1b	161,7(6)
		Si2-O11-Si2	143,1(11)
		Si2b-O11b-Si2b	146,7(11)

b) $[C_6H_{11}N_2F]_4[SiO_2]_{48}$ -ITW (123TMI-ITW).

Los datos de difracción de rayos X se obtuvieron usando radiación monocromática sincrotrón (Pohang Acceleration Laboratory, Pohang, Corea).

El modelo inicial, conteniendo solo Si y O, fue el mismo que el utilizado con el material calcinado, es decir, el grupo espacial de partida fue $I2/m$, pero con los parámetros de celda obtenidos en el indexado inicial del material sin calcinar, 123TMI-ITW. Del mismo modo el fondo se ha ajustado usando la función de Chebyshev con 36 coeficientes manteniéndolos fijos hasta las etapas finales del refinamiento. Después del refinado de la escala, parámetros de la celda, el perfil de los picos (pseudo-Voigt)^{21,22} y el desplazamiento de punto cero, el F se introdujo cerca del centro de la cavidad D4R en la posición especial (0,5, 0,5, 0,25) debido a la asignación inequívoca de la resonancia de RMN de ^{19}F alrededor de -39 ppm (Figura 5.8) observada experimentalmente, que nos indica que los F⁻ se encuentran ocluidos en las cajas de dobles anillos de cuatro tetraedros.²⁰ Las coordenadas fraccionarias del Si, O y F se refinaron inicialmente bajo restricciones (Si-O 1,610 esd=0,001, Si-F 2,600 esd=0,002, O-O 2,612 esd=0,001, con un peso inicial 100). La localización del catión 123TMI ocluido en la red zeolítica se realizó mediante análisis de Fourier, el cual reveló que el catión 123TMI se aloja en el plano ecuatorial de la cavidad $[4^45^46^48^4]$. El catión, sin hidrógenos, se introdujo como un cuerpo rígido. Para ello, el catión orgánico se minimizó por el método de Hartree-Fock usando GAMESS²⁵ implementado en el software ChemBio 3D Ultra.²⁶ Además, un átomo de H, con una ocupación nula, se introdujo en el centro de gravitación del catión, el cual fue alojado cerca del plano ecuatorial dentro de la cavidad $[4^45^46^48^4]$, con su centro de gravedad en (0,51, 0,01, 0,26), es decir, un poco fuera de la posición especial situada en el centro de la cavidad mencionada. Al cuerpo rígido se le permitió moverse de posición y rotar a lo largo de los tres ejes mientras que las restricciones sobre distancias Si-O, Si-F y O-O fueron reduciéndose gradualmente hasta eliminarlas. Los intentos para refinar las ocupaciones fraccionarias del F, C y N tendían a producir una sobrepoblación, por lo que las ocupaciones se mantuvieron fijas de acuerdo con la composición química ideal. Debido a que todavía había una cierta densidad de electrones residuales en la cavidad, y apoyándonos a su vez en los resultados obtenidos en los cálculos teóricos de optimización *ab-initio* (ver abajo), se consideró una orientación diferente (sección 5.4), por lo que se introdujo un segundo catión 123TMI, de manera similar a la mencionada anteriormente, es decir, introducido como un cuerpo rígido pero con una orientación diferente. Las ocupaciones fraccionarias de ambos

cuerpos rígidos fueron originalmente igualadas a 0,25, con el propósito de obtener un catión por caja, a los cuales se les permitió trasladarse y rotar. Después, estas ocupaciones se refinaron, bajo restricciones para limitar el contenido total a un catión por caja. El refinamiento dio lugar a una mucho mayor proporción de la orientación encontrada inicialmente (75%). Después, se realizó una corrección para la orientación preferente a lo largo de [001] introduciendo la formula de Mach-Dollase.²³ Finalmente, los desplazamientos isotrópicos de forma conjunta para Si, para O y para todos los átomos de cada catión y el *background* fueron refinados, donde las desviaciones de este último, en el rango de 15-20° (2θ), fueron descritas por una serie de puntos fijos. El gráfico final de Rietveld se muestra en la Figura 5.11, mientras que la información sobre las posiciones atómicas, desplazamientos isotrópicos, y ocupaciones se muestran en la Tabla 5.6 y los ángulos y las distancias se muestran en las Tablas 5.7.

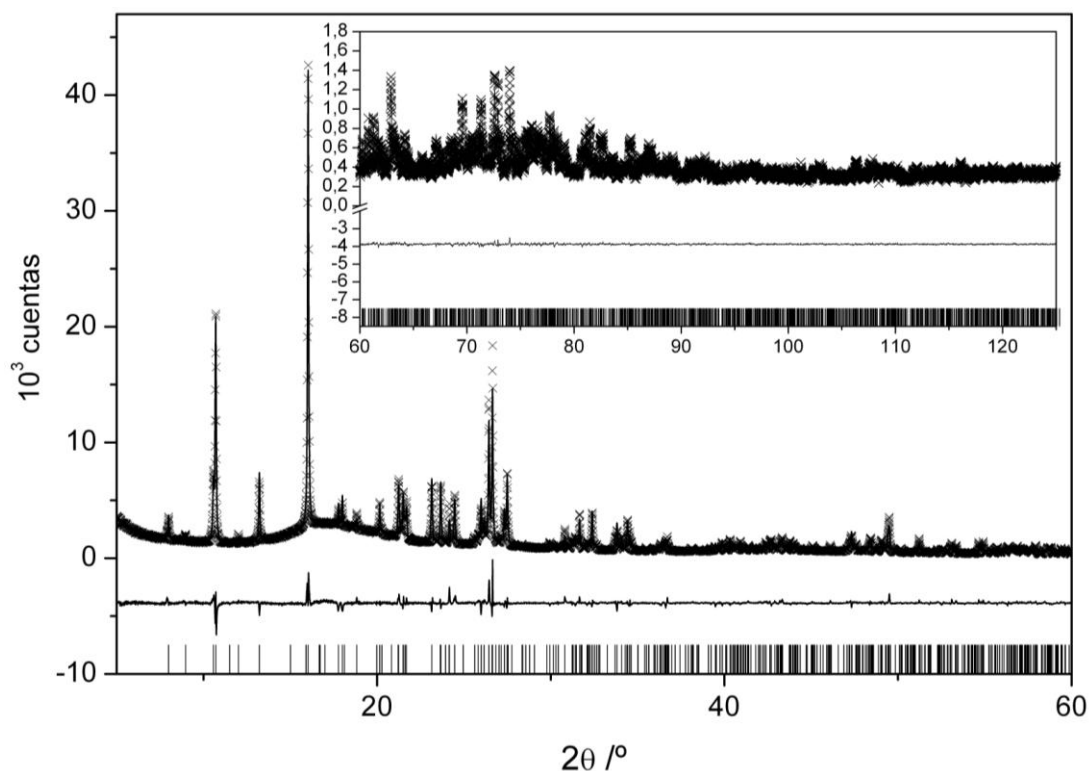


Figura 5.11. Difractogramas de 123TMI-ITW: experimental (x) y calculado para la estructura refinada en el grupo espacial $I2/m$ (línea). La línea inferior muestra la diferencia entre experimental y calculado y las marcas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas. $\lambda=1,5500\text{\AA}$.

Tabla 5.6. Coordenadas atómicas fraccionarias y parámetros de desplazamiento isotrópicos del material 123TMI-ITW^a.

Sitios	x	y	z	ocupaciones	Uiso
Si1	0,6483(5)	0,26143(30)	0,05017(24)	1,0*	0,0102(5)
Si1b	0,6472(6)	0,23154(30)	0,54997(26)	1,0*	0,0102(5)
Si2	0,6900(5)	0,39769(34)	0,35535(24)	1,0*	0,0102(5)
Si2b	0,6947(5)	0,3954(4)	0,81986(25)	1,0*	0,0102(5)
Si3	0,6027(5)	0,3948(4)	0,17585(23)	1,0*	0,0102(5)
Si3b	0,5991(5)	0,3958(4)	0,64152(24)	1,0*	0,0102(5)
O4	0,0	0,7544(9)	0,5	1,0*	0,0113(7)
O4b	0,0	0,7099(9)	0,0	1,0*	0,0113(7)
O5	0,8184(10)	0,3376(7)	0,4075(5)	1,0*	0,0113(7)
O5b	0,8177(10)	0,3356(7)	0,8734(5)	1,0*	0,0113(7)
O6	0,1250(15)	0,0	0,6480(7)	1,0*	0,0113(7)
O6b	0,1239(15)	0,0	0,1158(7)	1,0*	0,0113(7)
O7	0,6711(9)	0,3342(7)	0,1181(5)	1,0*	0,0113(7)
O7b	0,6722(10)	0,3355(7)	0,5857(5)	1,0*	0,0113(7)
O8	0,4471(10)	0,3709(7)	0,1598(5)	1,0*	0,0113(7)
O8b	0,4426(10)	0,3678(6)	0,6202(5)	1,0*	0,0113(7)
O9	0,6793(10)	0,3791(7)	0,2636(5)	1,0*	0,0113(7)
O9b	0,6993(9)	0,3727(7)	0,7285(5)	1,0*	0,0113(7)
O10	0,2444(11)	0,2829(6)	-0,0017(6)	1,0*	0,0113(7)
O11	0,2400(14)	0,0	0,8822(7)	1,0*	0,0113(7)
O11b	0,2471(14)	0,0	0,3453(7)	1,0*	0,0113(7)
F22	0,5071(16)	0,5	0,2757(8)	1,0*	0,0408(24)
N1	0,4665(11)	-0,0093(10)	0,1717(6)	0,370(8)	0,0168(24)
C2	0,4716(27)	-0,1020(10)	0,1862(9)	0,370(8)	0,0168(24)
C3	0,5153(26)	-0,1128(10)	0,2650(9)	0,370(8)	0,0168(24)
N4	0,5367(11)	-0,0265(11)	0,2984(6)	0,370(8)	0,0168(24)
C5	0,5063(13)	0,0348(10)	0,2405(7)	0,370(8)	0,0168(24)
C6	0,4227(14)	0,0302(13)	0,0910(6)	0,370(8)	0,0168(24)
C7	0,5857(14)	-0,0118(16)	0,3853(6)	0,370(8)	0,0168(24)
C8	0,5141(34)	0,1352(10)	0,2487(10)	0,370(8)	0,0168(24)
N21	0,5020(18)	-0,0815(9)	0,2287(8)	0,130(8)	0,0122(24)
C22	0,5453(28)	-0,0814(12)	0,3116(8)	0,130(8)	0,0122(24)
C23	0,5547(16)	0,0050(13)	0,3346(6)	0,130(8)	0,0122(24)
N24	0,5171(14)	0,0574(10)	0,2657(7)	0,130(8)	0,0122(24)
C25	0,4857(11)	0,0033(9)	0,2025(6)	0,130(8)	0,0122(24)
C26	0,4792(29)	-0,1650(10)	0,1805(11)	0,130(8)	0,0122(24)
C27	0,5154(33)	0,1573(10)	0,2680(11)	0,130(8)	0,0122(24)
C28	0,4402(27)	0,0299(12)	0,1169(7)	0,130(8)	0,0122(24)

^a12/m, a=10,43748(9), b=14,80768(15), c=17,50255(18) Å, β=.106,0895(7)°

*estos parámetros no se refinaron.

Tabla 5.7. Distancias y ángulos para el material 123TMI-ITW.

<i>Par de átomos</i>	<i>Distancias de enlaces (Å)</i>	<i>Ángulo</i>	<i>(°)</i>
Si1-O4	1,557(5)	O4-Si1-O5	104,4(7)
Si1-O5	1,636(10)	O4-Si1-O7	113,0(6)
Si1-O7	1,573(10)	O4-Si1-O10	116,3(4)
Si1-O10	1,612(11)	O5-Si1-O7	107,7(5)
		O5-Si1-O10	108,9(6)
		O7-Si1-O10	106,3(6)
Si1b-O4b	1,576(6)	O4b-Si1b-O5b	107,2(6)
Si1b-O5b	1,628(9)	O4b-Si1b-O7b	115,2(7)
Si1b-O7b	1,655(10)	O4b-Si1b-O10	110,1(5)
Si1b-O10	1,550(11)	O5b-Si1b-O7b	106,3(6)
		O5b-Si1b-O10	111,2(6)
		O7b-Si1b-O10	106,7(6)
Si2-O5	1,656(11)	O5-Si2-O8	109,1(5)
Si2-O8b	1,621(10)	O5-Si2-O9	106,3(5)
Si2-O9	1,603(8)	O5-Si2-O11	101,3(6)
Si2-O11	1,628(7)	O8b-Si2-O9	113,0(5)
		O8b-Si2-O11	114,0(7)
		O9-Si2-O11	112,2(6)
Si2b-O5b	1,626(10)	O5b-Si2b-O8	111,5(6)
Si2b-O8	1,656(11)	O5b-Si2b-O9b	102,5(6)
Si2b-O9b	1,648(9)	O5b-Si2b-O11b	101,8(6)
Si2b-O11b	1,661(7)	O8-Si2b-O9b	115,6(5)
		O8-Si2b-O11b	113,3(7)
		O9b-Si2b-O11b	110,7(6)
Si3-O6	1,668(7)	O6-Si3-O7	102,1(6)
Si3-O7	1,654(10)	O6-Si3-O8	111,8(7)
Si3-O8	1,609(11)	O6-Si3-O9	110,9(6)
Si3-O9	1,539(9)	O7-Si3-O8	111,1(5)
		O7-Si3-O9	109,5(6)
		O8-Si3-O9	111,1(5)
Si3b-O6b	1,648(6)	O6b-Si3b-O7b	102,1(6)
Si3b-O7b	1,658(10)	O6b-Si3b-O8b	113,6(8)
Si3b-O8b	1,624(11)	O6b-Si3b-O9b	110,1(6)
Si3b-O9b	1,627(9)	O7b-Si3b-O8b	108,9(6)
		O7b-Si3b-O9b	99,0(6)
		O8b-Si3b-O9b	120,4(5)
F22-Si2	2,531(12)	Si1-O4-Si1	172,3(11)
F22-Si2b	2,771(13)	Si1b-O4b-Si1b	156,6(11)
F22-Si3	2,728(13)	Si1-O5-Si2	140,3(7)
F22-Si3b	2,569(13)	Si1b-O5b-Si2b	140,3(8)
		Si3-O6-Si3	138,2(9)
		Si3b-O6b-Si3b	139,0(9)
		Si1-O7-Si3	146,4(7)
		Si1b-O7b-Si3b	132,3(7)
		Si2b-O8-Si3	146,4(7)
		Si2-O8b-Si3b	138,4(7)
		Si2-O9-Si3	147,8(7)
		Si2b-O9b-Si3b	132,9(7)
		Si1-O10-Si1b	160,4(7)
		Si2-O11-Si2	137,0(9)
		Si2b-O11b-Si2b	137,5(9)

c) $[C_5H_9N_2F]_4[SiO_2]_{48}$ -ITW (13DMI-ITW).

En este caso los datos de difracción de rayos X se obtuvieron usando un difractómetro de laboratorio X'Pert Philips con radiación Cu $K\alpha_1$. El modelo inicial contiene, como en los casos anteriores, solo Si y O, y fue el mismo usado para las estructuras descritas anteriormente, es decir, el grupo espacial de partida fue $I2/m$, pero con sus propios parámetros de celda obtenidos en el indexado inicial. Debido a que los datos obtenidos en el X'Pert fueron recuperados en dos secciones (5-50 y 50-100 ° 2 θ , (sección 3.2.1 b)), el refinamiento se realizó usando ambos conjuntos de datos sin combinar y cada *background* se ajustó gráficamente usando la función Chebyshev con 10 coeficientes, manteniéndolos fijos hasta las últimas etapas del refinamiento. Se aplicó una corrección de rugosidad de la superficie para tener en cuenta la disminución de la intensidad a ángulos bajos, un fenómeno frecuente cuando se mide en geometría Bragg-Brentano, producido por variaciones en la densidad de empaquetado del polvo y por la rugosidad de la superficie.²⁷ Los coeficientes iniciales de esta corrección fueron determinados mediante la simulación en GSAS de un patrón de difracción de una zeolita ITW calcinada recogido en el difractómetro X'Pert bajo las mismas condiciones usando la estructura ITW descrita más arriba y la función desarrollada por Pitschke, Hermann y Mattern.²⁸ Los parámetros y perfiles estructurales determinados con los datos obtenidos por sincrotrón descritos anteriormente se mantuvieron fijos y solo se refinaron el factor de escala, *background*, desplazamiento del cero, parámetros de forma de pico y orientaciones preferentes. Finalmente, se refinaron los coeficientes de la corrección de rugosidad de superficie y se introdujeron en el refinamiento de la estructura 13DMI-ITW. Después del refinamiento de la escala, los parámetros de la celda, el perfil de pico (función pseudo-Voigt)^{21,22}, y el desplazamiento de punto cero, el F se introdujo cerca del centro de la caja D4R en la posición especial (0,5, 0,5, 0,25). Esta localización está de acuerdo con la resonancia a -40,3 ppm del espectro de ¹⁹F (Figura 5.9), la cual es característica de F⁻ ocluido en la cavidad [4⁶]. Las coordenadas fraccionarias de Si, O y F se refinaron con restricciones sobre distancias (Si-O 1,610 esd=0,001, Si-F 2,600 esd=0,01, O-O 2,612 esd=0,001, con un peso inicial de 1). La localización del catión orgánico se realizó mediante análisis de Fourier. Los átomos de C y N del catión 13DMI fueron introducidos como un cuerpo rígido de la forma descrita más arriba para el catión 123TMI. El catión fue introducido no exactamente en el plano ecuatorial de la caja [4⁴5⁴6⁴8⁴] con el centro de gravedad en (0,52, 0,02, 0,23), es decir, un poco fuera de la posición especial en el centro de la cavidad. El cuerpo rígido se

pudo mover y rotar a lo largo de los tres ejes, mientras que las restricciones sobre distancias atómicas fueron gradualmente reducidas. El análisis de Fourier reveló una densidad electrónica adicional en el plano ecuatorial de la cavidad en ambos lados del catión, por lo que un segundo catión (cuerpo rígido) fue introducido en (0,49, -0,06, 0,23) y con una orientación inicial opuesta a la del catión anterior. La ocupación fraccionaria de ambos cationes fue inicialmente fijada en 0,25 (multiplicidad 8) lo que correspondería a las 4 moléculas por celda unidad. A ambos cationes se les permitió moverse y rotar en los tres ejes y, finalmente, las ocupaciones para ambos cationes fueron también refinadas bajo restricciones que aseguraran una ocupación global de 0,5. En este caso se encontraron ocupaciones similares para ambas orientaciones. A continuación, se refinaron el *background* y los parámetros de desplazamiento isotrópicos (de forma conjunta para Si, O y para todos los átomos de cada catión). En este punto todas las variables del refinamiento se mantuvieron fijas, excepto el factor de escala, y los coeficientes de rugosidad de la superficie, los cuales se refinaron, aunque mostraron solo una pequeña variación respecto a sus valores iniciales. Después, estos coeficientes se mantuvieron fijos, mientras que las restricciones de distancia se eliminaron y todo el resto de variables utilizadas se refinaron libremente con la única excepción de las ocupaciones fraccionarias de Si, O y F y con las ocupaciones fraccionarias de los átomos del catión orgánico obligados a dar 4 moléculas por celda unidad. El gráfico final del refinamiento Rietveld se puede observar en la Figura 5.12, y la información completa sobre las posiciones atómicas fraccionarias, factores de ocupación y los parámetros de desplazamiento isotrópicos del material 13DMI-ITW, se resumen en la Tabla 5.8, mientras que las distancias y ángulos se listan en la Tabla 5.9.

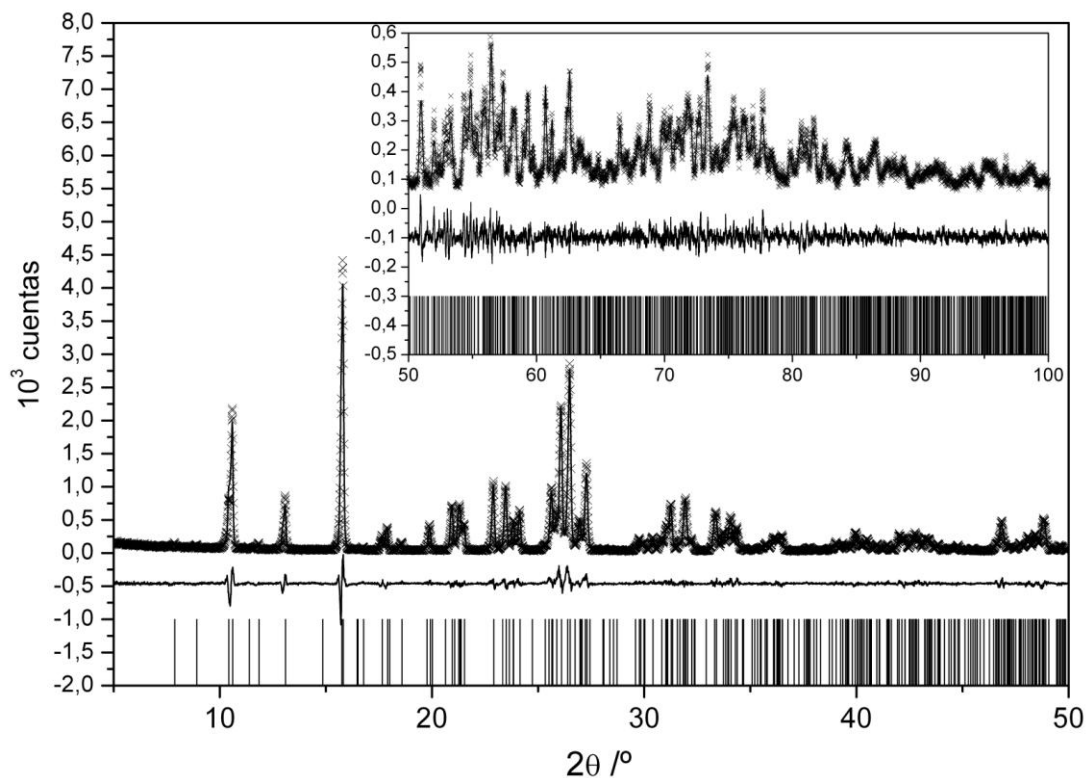


Figura 5.12. Difractogramas de 13DMI-ITW : experimental (x) y calculado para la estructura refinada en el grupo espacial $I2/m$ (línea). La línea inferior muestra la diferencia entre experimental y calculado y las marcas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas. $\lambda=1,5406\text{\AA}$.

Tabla 5.8. Coordenadas atómicas fraccionarias y parámetros de desplazamiento isotrópicos del material 13DMI-ITW^a.

<i>Sitios</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Ocupación</i>	<i>Uiso</i>
Si1	0,6493(6)	0,23306(28)	0,05173(29)	1,0*	0,0163(8)
Si1b	0,6489(6)	0,25798(30)	0,55305(27)	1,0*	0,0163(8)
Si2	0,6949(5)	0,39705(33)	0,32028(28)	1,0*	0,0163(8)
Si2b	0,6850(5)	0,39940(32)	0,85100(30)	1,0*	0,0163(8)
Si3	0,6006(5)	0,3975(4)	0,14142(29)	1,0*	0,0163(8)
Si3b	0,5930(5)	0,3966(4)	0,67107(26)	1,0*	0,0163(8)
O4	0,0	0,7072(10)	0,5	1,0*	0,0179(10)
O4b	0,0	0,7416(9)	0,0	1,0*	0,0179(10)
O5	0,8111(11)	0,3376(6)	0,3781(6)	1,0*	0,0179(10)
O5b	0,8076(11)	0,3331(7)	0,9043(6)	1,0*	0,0179(10)
O6	0,1183(14)	0,0	0,6123(8)	1,0*	0,0179(10)
O6b	0,1064(14)	0,0	0,1462(8)	1,0*	0,0179(10)
O7	0,6601(11)	0,3356(7)	0,0810(6)	1,0*	0,0179(10)
O7b	0,6561(11)	0,3325(7)	0,6149(6)	1,0*	0,0179(10)
O8	0,4471(11)	0,3707(6)	0,1246(6)	1,0*	0,0179(10)
O8b	0,4396(11)	0,3642(6)	0,6576(6)	1,0*	0,0179(10)
O9	0,6908(11)	0,3739(7)	0,2319(6)	1,0*	0,0179(10)
O9b	0,6763(11)	0,3779(7)	0,7578(6)	1,0*	0,0179(10)
O10	0,2521(11)	0,2174(6)	0,0013(6)	1,0*	0,0179(10)
O11	0,2420(15)	0,0	0,8481(8)	1,0*	0,0179(10)
O11b	0,2282(15)	0,0	0,3772(8)	1,0*	0,0179(10)
F22	0,4998(14)	0,5	0,2276(7)	1,0*	0,0216(26)
N1	0,471(4)	0,0591(22)	0,2150(15)	0,269(6)	0,0216(26)
C2	0,438(4)	0,0249(24)	0,1385(11)	0,269(6)	0,0216(26)
C3	0,443(4)	-0,0649(23)	0,1448(14)	0,269(6)	0,0216(26)
N4	0,480(4)	-0,0850(22)	0,2251(17)	0,269(6)	0,0216(26)
C5	0,4959(29)	-0,0088(28)	0,2653(9)	0,269(6)	0,0216(26)
C6	0,478(7)	0,1558(24)	0,2354(32)	0,269(6)	0,0216(26)
C7	0,498(8)	-0,1767(26)	0,2591(33)	0,269(6)	0,0216(26)
N21	0,5581(23)	-0,0382(24)	0,3670(20)	0,231(6)	0,0242(26)
C22	0,555(5)	-0,1295(21)	0,3496(26)	0,231(6)	0,0242(26)
C23	0,513(5)	-0,1370(14)	0,2706(27)	0,231(6)	0,0242(26)
N24	0,491(4)	-0,0503(18)	0,2403(20)	0,231(6)	0,0242(26)
C25	0,519(4)	0,0070(14)	0,3000(22)	0,231(6)	0,0242(26)
C26	0,599(4)	0,000(4)	0,4477(21)	0,231(6)	0,0242(26)
C27	0,444(7)	-0,0273(34)	0,1552(20)	0,231(6)	0,0242(26)

*Sin refinar.

^a $I2/m$, $a=10,42127(27)$, $b=14,8998(4)$, $c=17,5897(5)$, $\beta=105,8066(13)^\circ$

En la tabla 5.10 se recogen todos los parámetros cristalográficos de las tres estructuras estudiadas (ITW calcinada, 123TMI-ITW, 13DMI-ITW).

Tabla 5.9. Distancias y ángulos para el material 13DMI-ITW

<i>Pares de átomos</i>	<i>Distancias de enlaces (Å)</i>	<i>Ángulo</i>	<i>(°)</i>
Si1-O4	1,620(6)	O4-Si1-O5	106,6(6)
Si1-O5	1,588(10)	O4-Si1-O7	112,3(8)
Si1-O7	1,606(10)	O4-Si1-O10	108,2(5)
Si1-O10	1,581(11)	O5-Si1-O7	113,6(6)
		O5-Si1-O10	106,7(6)
		O7-Si1-O10	109,2(6)
Si1b-O4b	1,597(6)	O4b-Si1b-O5b	104,9(7)
Si1b-O5b	1,557(10)	O4b-Si1b-O7b	112,0(7)
Si1b-O7b	1,542(10)	O4b-Si1b-O10	113,1(5)
Si1b-O10	1,629(11)	O5b-Si1b-O7b	109,6(6)
		O5b-Si1b-O10	108,4(6)
		O7b-Si1b-O10	108,7(6)
Si2-O5	1,617(11)	O5-Si2-O8b	103,3(6)
Si2-O8b	1,628(11)	O5-Si2-O9	108,3(6)
Si2-O9	1,581(10)	O5-Si2-O11	102,3(7)
Si2-O11	1,644(7)	O8b-Si2-O9	112,0(6)
		O8b-Si2-O11	114,6(7)
		O9-Si2-O11	115,0(6)
Si2b-O5b	1,684(11)	O5b-Si2b-O8	105,6(6)
Si2b-O8	1,608(11)	O5b-Si2b-O9b	105,5(6)
Si2b-O9b	1,648(10)	O5b-Si2b-O11b	106,2(7)
Si2b-O11b	1,597(7)	O8-Si2b-O9b	113,3(6)
		O8-Si2b-O11b	111,6(7)
		O9b-Si2b-O11b	113,9(7)
Si3-O6	1,637(6)	O6-Si3-O7	103,1(6)
Si3-O7	1,651(11)	O6-Si3-O8	111,6(7)
Si3-O8	1,596(12)	O6-Si3-O9	114,6(7)
Si3-O9	1,651(11)	O7-Si3-O8	105,9(6)
		O7-Si3-O9	106,7(7)
		O8-Si3-O9	113,9(6)
Si3b-O6b	1,618(6)	O6b-Si3b-O7b	108,3(6)
Si3b-O7b	1,635(10)	O6b-Si3b-O8b	113,4(7)
Si3b-O8b	1,625(12)	O6b-Si3b-O9b	111,6(7)
Si3b-O9b	1,562(11)	O7b-Si3b-O8b	106,3(6)
		O7b-Si3b-O9b	106,2(6)
		O8b-Si3b-O9b	110,6(6)
F22-Si2	2,709(12)	Si1-O4-Si1	152,5(11)
F22-Si2b	2,532(11)	Si1b-O4b-Si1b	162,4(10)
F22-Si3	2,569(11)	Si1-O5-Si2	147,5(8)
F22-Si3b	2,726(11)	Si1b-O5b-Si2b	149,0(8)
		Si3-O6-Si3	137,8(9)
		Si3b-O6b-Si3b	144,5(9)
		Si1-O7-Si3	137,0(7)
		Si1b-O7b-Si3b	153,7(8)
		Si2b-O8-Si3	140,5(7)
		Si2-O8b-Si3b	138,8(7)
		Si2-O9-Si3	139,2(8)
		Si2b-O9b-Si3b	143,4(8)
		Si1-O10-Si1b	158,5(7)
		Si2-O11-Si2	137,9(10)
		Si2b-O11b-Si2b	139,7(11)

Tabla. 5.10. Parámetros cristalográficos experimentales para el refinamiento Rietveld de la zeolita **ITW** obtenida con los distintos cationes orgánicos.

	123TMI-ITW <i>calcínada</i>	123TMI-ITW	13DMI-ITW	134TMI-ITW ^a
Longitud de onda (Å)	1,5500	1,5500	1,5406	0,7103
Temperatura (K)	298	298	298	298
Rango 2θ	5,0-125,5°	5,0-125,5°	5,0-50° + 50-100°	0-55° (4,25-40°)
Tamaño de paso	0,01°	0,01°	0,01°	0,01
Número de puntos	12051	12051	9502	3574
Número de reflexiones	1287	2147	1426	691
Grupo espacial	<i>I2/m</i>	<i>I2/m</i>	<i>I2m</i>	<i>Cm</i>
a / Å	10,32658(10)	10,43748(9)	10,42127(27)	10,4478(3)
b / Å	14,99940(13)	14,80768(15)	14,8998(4)	14,9854(4)
c / Å	17,71021(19)	17,50255(18)	17,5897(5)	8,8366(3)
β / °	105,3959(7)	106,0895(7)	105,8066(13)	105,935(2)
Volumen de celda / Å³	2644,74(5)	2599,15(5)	2627,97(18)	1330,34(7)
Densidad calc. / gcm⁻³	1,81	2,14	1,97	2,12
FD / Sinm⁻³	18,15	18,47	18,27	18,04
R_{wp}	0,0566	0,0675	0,1185	0,0550
R_p	0,0428	0,0501	0,0910	0,0405
R_F²	0,05801	0,06956	0,0395	0,0749
χ² reducida	3,334	4,232	2,464	34,58

^aDe la referencia 16.

Se puede observar en la Tabla 5.10 que el orden creciente de la densidad de red de cada uno de los materiales imidazolio-**ITW**, se corresponde con el orden de eficiencia de actividad de los SDA de cada catión imidazolio, es decir, 123TMI-**ITW**

tiene una mayor densidad de red que el material 13DMI-ITW, que a su vez tiene una mayor densidad de red que 134TMI-ITW. También se observa que los materiales 123TMI-ITW y 13DMI-ITW tienen un volumen de celda inferior en un 1,8 y un 0,6 %, respectivamente, al de la zeolita calcinada, es decir, su calcinación produce una expansión de la estructura. Por otra parte, en la calcinación de las tres zeolitas ITW se puede evidenciar que se produce un acortamiento de su parámetro a y su ángulo β y un alargamiento en sus parámetros b y c . Teniendo en cuenta que el eje cristalográfico [100] es casi normal al plano ecuatorial de la cavidad y por lo tanto al plano del imidazolio, y que la distancia más corta anión-cation (por lo tanto, el empaquetamiento anión-cation más compacto) ocurre aproximadamente a lo largo de esta dirección, creemos que la significativa reducción del eje a al calcinar es importante y sugiere que el cation “empuja” las paredes de la cavidad hacia fuera. Dado que el parámetro a es más largo en las zeolitas sin calcinar, el menor volumen de celda de 13DMI-ITW y, sobre todo, de 123TMI-ITW respecto de SiO₂-ITW resulta aún más relevante y sugiere una fuerte interacción *host-guest* en estos materiales, posibilitada por un efecto de ionización del enlace Si-O (ver más adelante) que flexibiliza la red SiO₂.

5.4.2. Descripción de estructuras.

Los refinamientos de Rietveld de los materiales sin calcinar nos han permitido determinar la localización de los iones en 123TMI-ITW y 13DMI-ITW, resultando similares a la reportada en la literatura para 134TMI-ITW.¹⁶ En todos los casos, el anión fluoruro se localiza en el interior de los dobles anillos de 4 tetraedros, en tanto que los cationes se sitúan en la cavidad [4⁴5⁴6⁴8⁴] con el anillo imidazolio en el plano ecuatorial de la cavidad. Se encontraron dos orientaciones de los cationes 123TMI y 13DMI:

En el caso de 123TMI-ITW, la localización encontrada por análisis de Fourier y que resultó ser mayoritaria (75%) dirige los metilos en posiciones 1 y 3 en la dirección del canal de 8MR que atraviesa la zeolita a lo largo de [001], y el metilo en posición 2 se dirige hacia arriba o abajo aproximadamente en la dirección [010] (Figura 5.13-derecha). A partir de cálculos teóricos preliminares (ver abajo) se sugirió una segunda localización que, como se describió en el epígrafe anterior, resultó ser minoritaria (25%). En esta orientación los metilos en 1 y 3 apuntan arriba y abajo aproximadamente en la dirección [010] y el metilo en posición 2 apunta hacia los canales de 8MR que

conectan las cavidades. Para ambas orientaciones el centro de gravedad del catión se encuentra muy próximo a la posición especial (0.5, 0, 0,25) del centro de la cavidad (a 0.28 y 0.27 Å para la primera y segunda orientación, respectivamente). Los cationes que se encuentra en la posición más ocupada y con la misma orientación del metilo en posición 2 (“arriba o “abajo”) en cavidades adyacentes presentan distancias metilo-metilo algo cortas (3,96 Å), lo que sugiere alternancia de ambas alineaciones, dado que la población de la segunda orientación (25%) es insuficiente para que exista alternancia de las dos orientaciones.

En el caso del material 13DMI-ITW, después del refinamiento, las posiciones y las orientaciones del catión fueron:

i) Con los metilos apuntando hacia arriba y hacia abajo aproximadamente a lo largo de la dirección [010] (Figura 5.13-izquierda, semicelda de la derecha).

ii) Con los metilos apuntando al anillo de 8 miembros (8MR) que conecta las cajas a lo largo de [001] (Figura 5.13-izquierda, semicelda de la izquierda).

Ambas orientaciones de 13DMI tienen aproximadamente la misma ocupación.

El centro de gravedad para la primera orientación mencionada anteriormente está cerca del centro de la cavidad (0,55 Å) y para el segundo caso se encuentra un poco más lejos del centro (1,12 Å). Para esta orientación, la corta distancia metil-metil (3,12 Å) entre los cationes en las cavidades adyacentes puede ser evitada por la alternancia de ambas orientaciones.

En lo que respecta a la propia red SiO₂ para los tres casos que presentan un grupo espacial *I2/m*, 123TMI-ITW (calcinada y sin calcinar) y 13DMI-ITW, los poros a lo largo de [100] que topológicamente son idénticos, presentan dos configuraciones alternas a lo largo de la dirección [001]: una de ellas mostrando una pequeña apertura de forma alargada (2,2x4,5 Å en la estructura calcinada), mientras que la segunda es más circular y abierta (3,1x3,8 Å). Esto se aprecia claramente para los materiales 123TMI-ITW y 13DMI-ITW en la Figura 5.13. El poro que va en la dirección [001] es más uniforme, con dimensiones de 3,8 x 3,9 Å para la estructura calcinada. En la estructura SiO₂-ITW calcinada reportada por Yang y colaboradores¹⁶, descrita en el grupo espacial *Cm*, los canales en la dirección [100] son todos iguales, de dimensiones 2,4x5,3 Å, mientras que los de la dirección [001] son de 3,8x4,1 Å.

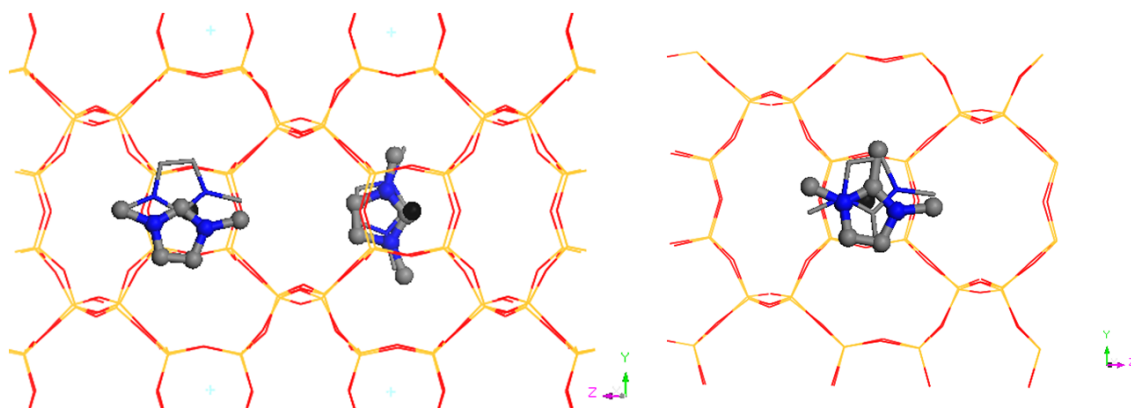


Figura 5.13. Ubicaciones de los cationes 13DMI (izquierda) y 123TMI (derecha) ocluidos en la estructura zeolítica **ITW**, obtenidas mediante análisis de Fourier y refinamiento Rietveld. Para 123TMI-**ITW** (derecha) se muestra solo la mitad de la celda unidad, con la orientación preferente del catión. Se muestran dos posiciones simétricas, para cada catión, una en forma de bolas y palos, y la otra dibujada como líneas. Si-amarillo, O-rojo, N-azul, C-gris, F-negro.

Por otro lado, las notables diferencias entre los espectros de RMN MAS de ^{29}Si de la zeolita **ITW** sintetizada con los distintos cationes orgánicos (Figura 5.7), que se han comentado anteriormente, se pueden entender teniendo en cuenta el promedio de los ángulos Si-O-Si para cada sitio cristalográfico del Si de cada una de las muestras. En la Tabla 5.11 se exponen los promedios de ángulos Si-O-Si de cada material.

En todos los casos, los sitios para el Si que forman parte de la caja [4⁶] (los cuales son 2/3 del total de sitios de Si) muestran ángulos Si-O-Si significativamente más pequeños, dando lugar a desplazamientos químicos a campos considerablemente bajos, en comparación a los Si que no pertenecen a esa unidad. Ahora bien, en el material 134TMI-**ITW** con grupo espacial *Cm*, el promedio de los ángulos Si-O-Si de los seis sitios para el Si, todos ellos con la misma multiplicidad, están agrupados en torno a dos valores: los cuatro sitios cristalográficos para los Si que conforman la caja D4R tienen en promedio sus ángulos más agudos ($142,9 \pm 2,7^\circ$) en comparación a los otros dos sitios ($155,5 \pm 2,1^\circ$).¹⁶

Tabla 5.11. Comparación de los desplazamientos químicos de ^{29}Si experimentales y calculados a partir del promedio de ángulos Si-O-Si previamente determinados por el refinamiento Rietveld.

Material	^{29}Si δ exper.	Estructura Refinada				
		sitios	Si-O-Si	^{29}Si δ calc ^b	Δppm	
134TMI-ITW ^a	-115,8	No D4R	Si1	157,4	-116,6	-0,8
			Si4	153,5	-114,4	1,4
	-108,0	D4R	Si2	141,0	-107,1	0,9
			Si3	145,6	-109,8	-1,8
			Si5	144,1	-108,9	-0,9
			Si6	140,9	-107,1	0,9
123TMI-ITW	-115,5	No D4R	Si1	155,0	-115,2	0,3
	-110,2		Si1b	147,4	-110,8	-0,6
	-107,5	D4R	Si2	140,9	-107,1	0,4
	-108,3		Si3	144,7	-109,3	-1
	-106,4		Si3b	135,6	-104,0	2,4
			Si2b	139,3	-106,1	0,9
13DMI-ITW	-110,8	No D4R	Si1	148,9	-111,7	-0,9
	-116,1		Si1b	155,9	-115,8	0,3
	-107,6	D4R	Si2	140,8	-107,0	0,6
	-108,4		Si2b	144,8	-109,3	-1,7
			Si3b	145,1	-109,5	-1,1
	-106,4		Si3	138,6	-105,7	0,7
ITW calcinada	-117,9	No D4R	Si1	156,8	-116,2	1,7
	-114,4		Si1b	152,1	-113,5	0,9
	-111,6	D4R	Si3b	147,9	-111,1	0,5
	-110,7		Si2	147,3	-110,8	0,8
			Si3	146,3	-110,2	0,5
	-109,7		Si2b	146,0	-110,0	-0,3

^a Datos estructurales reportados en la referencia 16.^b Calculado a partir de la correlación empírica de Thomas y col.²⁴

En contraste, para las estructuras refinadas 123TMI-ITW y 13DMI-ITW, se observa una mayor dispersión de los ángulos Si-O-Si promedio: $151,1 \pm 3,7^\circ$ (123TMI-ITW) y $152,4 \pm 3,5^\circ$ (13DMI-ITW) para sitios que no pertenecen al anillo D4R, y $140,3 \pm 5,2^\circ$ (123TMI-ITW) y $142,3 \pm 3,7^\circ$ (13DMI-ITW) para los sitios cristalográficos del Si que conforman la cavidad D4R, Tabla 5.11. Todo esto conlleva a tener un amplio rango de desplazamientos químicos y una mayor resolución de sitios cristalográficos en los espectros de MAS RMN de ^{29}Si . Sin embargo, es todavía evidente que los sitios de Si que pertenecen a la cavidad D4R tienen en promedio ángulos Si-O-Si más agudos que los sitios que no pertenecen a los dobles anillos de 4 tetraedros (D4R). Los desplazamientos químicos de ^{29}Si calculados a partir del promedio de sus ángulos usando la ecuación de Thomas y colaboradores²⁴ concuerdan razonablemente bien con los valores experimentales, obteniendo generalmente diferencias menores de 1 o 2 ppm (Tabla 5.11).

5.5. CÁLCULOS TEÓRICOS.

5.5.1. Modelos estructurales y localización de los cationes orgánicos y aniones fluoruro ocultos en las estructuras zeolíticas ITW y TON.

Las geometrías optimizadas y energías de las estructuras TON e ITW utilizando el catión 134TMI han sido reportadas en previos trabajos.³ Para los cationes 123TMI y 13DMI los cálculos sobre la estructura zeolítica ITW se realizaron ubicando inicialmente los correspondientes cationes orgánicos imidazolio y los F⁻, en las cavidades [4⁵4⁶8⁴] y [4⁶], respectivamente. En todas las estructuras ITW, se ha considerado para estos cálculos una celda primitiva con grupo espacial P_1 . Con respecto a la estructura TON, se construyó una supercelda con un doblado de la celda unidad original en la dirección paralela al canal de 10MR para permitir acomodar un catión. Estos cálculos fueron realizados mediante teoría del funcional de densidad periódica, DFT (Density Functional Theory) utilizando funcionales de densidad híbridos, B3LYP, usando el programa CRYSTAL09, por el grupo del Pr. Zicovich-Wilson del Departamento de Ciencias de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca (Morelos) México.¹

a) Zeolita **ITW**.

La localización de los cationes 123TMI, 13DMI y aniones fluoruro en las estructuras optimizadas por DFT fueron similares a las determinadas cristalográficamente para los sistemas **ITW** estudiados anteriormente. En todos los casos el anión fluoruro se encuentra próximo al centro de la cavidad [4⁶] a distancia de no enlace del Si. Los cationes imidazolio se encuentra en las cavidades [4⁴5⁴6⁴8⁴], con el anillo imidazolio aproximadamente en el plano ecuatorial de esta cavidad. Para ambas zeolitas se encontraron dos orientaciones posibles, esencialmente coincidentes con las encontradas experimentalmente, siendo las más estables las que se presentan en la Figura 5.14.

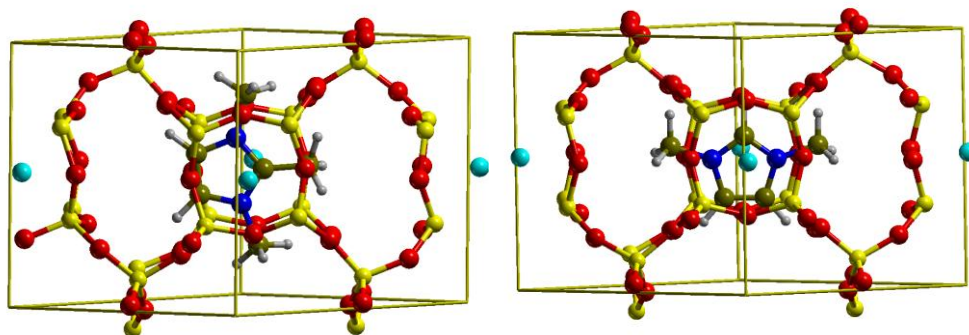


Figura 5.14. Orientación optimizada de los cationes 123TMI (derecha) y 13DMI (izquierda) ocluidos en la estructura zeolítica **ITW**, obtenidas por DFT. Con respecto a las direcciones cristalográficas de la estructura $I2/m$, esta vista es en la dirección [100] y con la dirección [001] en vertical y [010] en horizontal. Imagen obtenida de la referencia 1.

b) Zeolita **TON**.

En cuanto a la optimización de las estructuras de los sistemas 123TMI-**TON** y 13DMI-**TON**, los diferentes cationes orgánicos se ubicaron dentro de la estructura orgánica **TON** con el anillo imidazolio paralelo al canal 10MR. Los aniones fluoruro fueron inicialmente localizados cerca de uno de los ocho silicios simétricamente equivalentes (Si3), el cual está cerca de la posición del catión orgánico. Este procedimiento fue similar al reportado anteriormente por Zicovich-Wilson y colaboradores, para el sistema 134TMIF-SiO₂-**TON**.³ Tras la optimización, se constató que existe en estos casos una conformación alrededor de uno de los átomos de Si hacia una geometría de bipirámide trigonal ocasionada por la presencia del F⁻ en la red zeolítica a distancia de enlace de un Si (1,742 y 1,73 Å, para los sistemas 123TMI-**ITW** y 13DMI-**ITW**, respectivamente). La principal evidencia de esta distorsión del Si hacia una geometría de bipirámide trigonal son las distancias muy parecidas Si(3)-O(4b) y Si(3)-F y los ángulos O-Si-O

(4b) de aproximadamente 90° , mientras que los ángulos para O(4b)-Si(3)-F son cercanos a 180° . En ambos casos el imidazolio permanece paralelo a la dirección del canal y los metilos en 1 y 3 se dirigen aproximadamente en esa dirección. El metilo en 2 de 123TMI se sitúa fuera de esa dirección apuntando a la pared del canal. La misma situación para el F (coordinado a un Si pentacoordinado) y el catión orgánico (paralelo al canal, con los metilos en 1 y 3 a lo largo del mismo y el metilo en 4 cerca de la pared del canal) se encontró para 134TMI-TON en un trabajo anterior tanto por DFT como por difracción de rayos X de monocristal.³

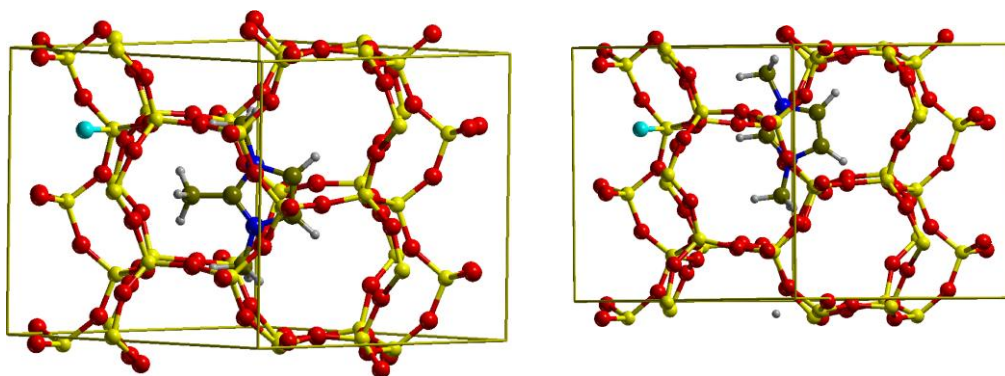
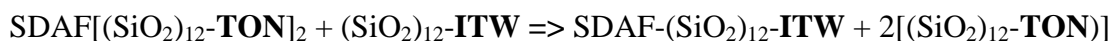


Figura 5.15. Orientaciones optimizadas de los cationes 123TMI (izquierda) y 13DMI (derecha) ocluidos en la estructura zeolítica TON. El canal corre paralelo a la página. La imagen fue obtenida de la referencia 1.

5.5.2. Estabilidades relativas.

Para hacer una comparación entre las estabilidades relativas (ΔE) de los distintos materiales con las especies orgánicas ocluidas, se calculó la ΔE de las tres reacciones hipotéticas representando el intercambio de $\text{SDA}^+ + \text{F}^-$ entre las estructuras TON y ITW a partir de los valores de energías totales de las geometrías optimizadas, de acuerdo con la reacción de intercambio entre $\text{SiO}_2\text{-ITW}$ y $\text{SiO}_2\text{-TON}$.



Ecuación 5.1

(SDA = 134TMI, 13DMI, 123TMI)

Las composiciones corresponden a la celda primitiva de cada sistema. En todos los casos, como se puede observar en la Tabla 5.12, resulta que la estructura ITW con las especies ocluidas en la red es más estable que la estructura $\text{SiO}_2\text{-TON}$.

Se puede observar en la Tabla 5.12 que la energía de estabilización hacia la estructura ITW es mucho mayor para el catión orgánico 123TMI, observando que presenta una diferencia de más de 40 kJ/mol en comparación a los otros dos cationes, 134TMI y 13DMI. En cambio, los cationes 134TMI y 13DMI presentan una

estabilización parecida de **ITW** respecto a **TON**, ligeramente superior para 13DMI. A partir de estos datos de energías relativas, se concluye que la preferencia de los distintos cationes por la fase silícea **ITW** frente a **TON** sigue el orden 123TMI >> 13DMI > 134TMI, que es el orden encontrado experimentalmente.

Tabla 5.12. Sumario de los calculos de las estructuras SiO₂-**ITW** optimizadas^a.

SDA	ΔE kJ mol ⁻¹	ΔT (°)	Cargas de Born ^c	
			$\langle q_{Si} \rangle$	$\langle q_O \rangle$
134TMI ^b	-38,2	3,68	3,36402	-1,69164
123TMI	-88,0	3,76	3,38419	-1,70258
13DMI	-42,0	3,70	3,36849	-1,69296
Sin SDA	-	-	3,26101	-1,6305

^a Estabilidad relativa (ΔE) respecto a la fase **TON** correspondiente, según ecuación 5.1 y desviación de la regularidad de los tetraedros (ΔT). ^b ΔE y ΔT de la referencia.³

^c Las cargas de Born se promediaron para todos los átomos Si y O de los sistemas.

En la misma Tabla 5.12 se pueden observar también la desviación de la tetraedralidad, ΔT , calculada como la desviación estándar de los ángulos OTO de los tetraedros SiO₄ respecto del valor en un tetraedro regular (109,47°), así como el promedio de las cargas de Born de los átomos Si y O. El primer parámetro es una cantidad directamente relacionada con la direccionalidad de los enlaces Si-O, e indirectamente con su grado de covalencia, dado que la direccionalidad del enlace hacia los vértices de un tetraedro se atribuye comúnmente al carácter semicovalente del enlace formado por los electrones sp^3 del Si y los electrones del O. En previas discusiones,³ se ha argumentado que la habilidad de estas unidades tetraédricas para distorsionarse con el fin de adaptarse a una configuración D4R, la cual es bastante tensa, es crucial ya que permite que la estructura zeolítica **ITW** cristalice en contra de la tendencia hacia la formación de estructuras más densas y menos tensionada como la zeolita **TON**. De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 5.12, la gran estabilidad de la estructura 123TMI-**ITW** está asociada con la mayor distorsión de la regularidad de los tetraedros, indicando que la influencia del SDA favorece, en este caso, la relajación estructural de la fracción silícea. Por otro lado, en menor medida ocurre un efecto similar con los otros dos cationes orgánicos (134TMI y 13DMI), siendo la estructura 134TMI-**ITW** la menos flexible y menos estable. Esa distorsión de los tetraedros permite que la red silícea se contraiga respecto del material calcinado, como se observa en la Tabla 5.10 (entrada FD/Si nm⁻³), de manera que se maximicen los contactos entre la pared silícea y los

cationes. Una comparación de las Tablas 5.10 y 5.12 permite concluir que, para los materiales **ITW** sin calcinar, cuanto más denso es el material, más estable es.

Por otro lado, el promedio de las cargas de Born mostrado en el Tabla 5.12, permite interpretar los resultados anteriores en términos de ionicidad. Como se ha observado anteriormente^{3,29} la separación de cargas entre los átomos de O y Si de la estructura aumenta sustancialmente cuando el catión orgánico y el F^- están ocluidos en las cavidades del material. La ionicidad muestra una ligera pero notable diferencia al variar el SDA, mostrando una clara correspondencia con la estabilidad relativa y la desviación de la regularidad de los tetraedros de SiO_4 : la separación de cargas aumenta en el orden $134TMI-ITW > 13DMI-ITW \gg 123TMI-ITW$. En el caso de la zeolita **TON**^{3,1} la separación de cargas promedio es mucho menor y además se observa que está fuertemente localizada sobre la unidad pentacoordinada $[SiO_{4/2}F]^-$. En general, la pérdida de direccionalidad de los enlaces Si-O, observada como desviación de la tetraedralidad y atribuida a un carácter menos covalente de las interacciones, se asocia a un incremento de carga que podría indicar una mayor ionicidad en la fracción de sílice, lo que llevaría a una mayor flexibilidad y estabilidad para la zeolita **ITW** con respecto a la zeolita **TON**.

Finalmente, las características típicas de un agente director de estructura (tamaño, forma, hidrofobicidad, rigidez conformacional)^{30, 15} deben de ser también consideradas para la racionalización de la dirección estructural de una zeolita. Los tres cationes orgánicos muestran una flexibilidad similar en su conformación, restringida a la rotación de los grupos metilo a lo largo de los enlaces C-N o C-C. Los isómeros 123TMI y 134TMI presentan un volumen molecular similar, mientras que es ligeramente menor para el caso del catión 13DMI. La forma plana y fina que presentan estas moléculas está dominada por el anillo imidazolio, con grupos metilos como sustituyentes que apuntan hacia afuera. En vista de las diferentes orientaciones en que los tres cationes se encuentran en el interior de la cavidad, la posición relativa de los distintos grupos metilo en el anillo imidazolio pueden no representar diferencias significativas entre los tres cationes dentro de la cavidad: en los tres casos, en una u otra de las orientaciones encontradas, los grupos metilo apuntan en la dirección del poro o hacia arriba y hacia abajo a lo largo del eje [010]. Además, hemos encontrado notables diferencias en el carácter hidrofóbico de los tres SDA (Tabla 5.2). Cabe destacar, que el orden de hidrofobicidad decreciente del catión coincide con el orden de estabilización creciente hacia la estructura **ITW** (frente a la estructura por defecto **TON**), lo que

sugiere que la hidrofobicidad puede ser la principal diferencia entre estos cationes que puede estar relacionada con su desempeño como agentes directores de estructura. Como se ha demostrado anteriormente para el material 134TMI-ITW y hemos visto ahora también para 123TMI-ITW y 13DMI-ITW, la estabilización de la estructura ITW tensionada depende fundamentalmente de la polarización, aumento del carácter iónico o disminución del carácter covalente, de los enlaces Si-O a través de las interacciones host/guest. Así, el menor carácter hidrofóbico del catión 123TMI puede indicar una mayor hidrofiliidad, que permite una mayor polarización y una menor covalencia del enlace Si-O y una estabilización más grande de la estructura ITW. Es importante destacar que el impacto de la hidrofobicidad del catión parece claramente distinto cuando se comparan las rutas hidróxido y fluoruro, pues en la primera se ha llegado a la conclusión de que una mayor hidrofobicidad (siempre que no disminuya la solubilidad del catión) favorece la capacidad estructurante,¹⁵ mientras que en la segunda llegamos a la conclusión contraria (aunque veremos más adelante (capítulo 6) que una hidrofiliidad demasiado alta también puede restar eficiencia al agente director de estructura).

5.6. CONCLUSIONES.

Los tres cationes imidazolios pequeños estudiados muestran una capacidad para producir la zeolita ITW. Dos de ellos pueden también hacer cristalizar la zeolita TON (estructura por defecto), pero esta última se transforma, *in situ*, en la zeolita ITW. Mientras los tres sistemas siguen la regla de Villaescusa, en donde las fases con menor densidad de red son favorecidas a baja relación agua/sílice, nuestras observaciones se oponen a la hipótesis propuesta anteriormente, que proponía que una menor relación agua/sílice podría favorecer una mayor sobresaturación y, por ello, la cristalización de fases menos estables:⁸ la fase favorecida a baja relación agua/sílice es en nuestro caso la termodinámicamente más estable.

Los cálculos por DFT concuerdan con las observaciones experimentales y proporcionan un gran apoyo a la idea de que las interacciones *host/guest* pueden permitir una polarización y disminución del carácter covalente de los enlaces Si-O, que parece ser una parte central en la dirección estructural en la síntesis de zeolitas que presenten una estructura silíceo tensionada. Esta disminución de covalencia está soportada por el incremento de la polaridad de la estructura, según se observa en los resultados del análisis de cargas de Born y desviación de la tetraedralidad. De hecho

existe una clara correlación entre la disminución de la covalencia de la fracción de sílice, el incremento de densidad y el aumento de hidrofiliidad de los cationes.

5.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. A. Rojas, E. Martínez-Morales, C. M. Zicovich-Wilson, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2255–2263.
2. P. M. Piccione, C. Laberty, S. Yang, M. A. Cambor, A. Navarotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 10001.
3. C. M. Zicovich-Wilson, F. Gándara, F. Monge, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3461-3471.
4. P. A. Barrett, T. Boix, M. Puche, D. H. Olso, E. Jordan, H. Koller, M. A. Cambor, *Chem. Com.*, **2003**, 2114-2115.
5. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
6. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
7. R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *CRYSTAL09 Users Manual, University of Turin*, **2009**, Turin.
8. M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.*, **1999**, 9, 59-76.
9. S. I. Zones, *Zeolites*, **1989**, 9, 458-467.
10. S. I. Zones, A. W. Burton, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 4215-4223.
11. P. Cautlet, J. L. Guth, J. Hazm, J. M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, 28, 345-361.
12. J. L. Guth, H. Kessler, P. Cautlet, J. Hazm, A. Merrouche, J. Patarin, in *Proc. 9th Intl Zeolite Conf.*, von Ballmoos, R. et al. (Eds), Butterworth-Heinemann, **1993**, 215.
13. R. H. Archer, S. I. Zones, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**, 130, 225-265.
14. H. Gies, B. Marler, *Zeolites*, **1992**, 12, 42-49.
15. Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **1996**, 6, 213-229.
16. X. Yang, M. A. Cambor, Y. Lee, H. Liu, D. H. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10403-10409.
17. P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, **1985**, 18, 367-370.
18. B. H. Toby, *J. Appl. Cryst.*, **2005**, 38, 1040.
19. H. Koller, A. Wölker, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, S. Valencia, M.A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3368-3376.
20. M. A. Cambor, P. A. Barrett, M. J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T.

-
- Boix, E. Pérez, H. Koller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 48, 11-22.
21. C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, **1982**, 15, 615-620.
22. P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hasting, *J. Appl. Cryst.*, **1987**, 20, 79-83.
23. W. A. Dollase, *J. Appl. Cryst.* **1986**, 19, 267.
24. J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Let.*, **1983**, 102, 158-162.
25. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. N. Koseki, K. A. Matsunaga, S. J. NguyenSu, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **1993**, 14, 1347-1363.
26. ChemBio3D Ultra v. 11.0.1, <http://www.cambridgesoft.com>
27. C. Sparks, R. Kumar, E. D. Specht, P Zschack, G. E. Ice, T. Shiraishi, K. Hisatsune, *Advances in X-ray analysis*, **1991**, Vol. 35^a, 57-62,.
28. W. Pitschke, H. Hermann, N. Mattern, *Powder Diffr.*, **1993**, 8, 74.
29. C. M. Zicovich-Wilson, M. L. San-Román, M. A. Cambor, F. Pascale, J. S. Durand-Niconoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11512-11523.
30. A. V. Goretsky, L. W. Beck, S. I. Zones, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 28, 387-393.

**6. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO LOS
CATIONES 1-ETIL-1,3-DIMETILIMIDAZOLIO
(1E23DMI) Y 2-ISOPROPIL-1,3-
DIMETILIMIDAZOLIO (2iP13DMI) COMO
AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA.**

6. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO LOS CATIONES 1-ETIL-2,3-DIMETILIMIDAZOLIO (1E23DMI) Y 2-ISOPROPIL-1,3-DIMETILIMIDAZOLIO (2iP13DMI) COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA.

6.1. INTRODUCCIÓN.

La estabilidad de una zeolita depende en gran medida de las interacciones *host/guest*, es decir, las interacciones que puedan ocurrir entre los agentes directores de estructura (especies catiónicas y aniones fluoruro) y la red zeolítica. Estas interacciones pueden volver tan estable a una estructura zeolítica que incluso se vea favorecida al ocurrir transformaciones de fases aunque teóricamente su energía, en ausencia de cationes y aniones ocluidos, sea mayor que la de otras. Esto ocurre con la zeolita **ITW**, utilizando el catión 1,3,4-trimetilimidazolio (134TMI) y aniones F⁻,¹ ya que presenta una mayor estabilidad que la zeolita **TON**, siendo esta última una fase más densa y, en ausencia de especies ocluidas, más estable que la **ITW**. La transformación de la zeolita **TON** a la zeolita **ITW** es debida a las interacciones *host/guest* de esta zeolita, ya que producen una polarización de los enlaces Si-O, volviéndolos más iónicos y menos covalentes. Esto proporciona facilidad de distorsión de los enlaces Si-O, lo que permite relajar esta estructura que de por sí se encuentra tensionada debido a la presencia de doble anillos de cuatro tetraedros (D4R), ofreciendo así una gran energía de estabilidad a la zeolita **ITW**.² En esta Tesis se ha profundizado más en el entendimiento de este comportamiento, estudiando además del catión original que produce la zeolita **ITW** (134TMI), los cationes 1,2,3-trimetilimidazolio (123TMI) y 1,3-dimetilimidazolio (13DMI), los cuales presentan una mayor selectividad hacia la zeolita **ITW** que el catión 134TMI (capítulo 5). Esto en parte puede ser debido a que hemos encontrado para estos tres cationes notables diferencias en el carácter hidrofóbico, y que el orden creciente de hidrofobicidad coincide con el orden decreciente de estabilización de la zeolita **ITW**, lo que sugiere que la hidrofobicidad puede ser un factor que esté relacionado con el desempeño de estos cationes orgánicos como agentes directores de estructura como se ha estudiado en el capítulo 5.³ En este capítulo el objetivo principal es el estudio de la cristalización de zeolitas utilizando como SDA los cationes 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1E23DMI (Figura 6.1-izquierda) y 2-isopropil-1,3-dimetilimidazolio, 2iP13DMI (Figura 6.1-derecha), los cuales son mayores y más flexibles que los tres

cationes estudiados en el capítulo 5 pero, como veremos, el catión 1E23DMI presentará una buena selectividad hacia la zeolita **ITW**.

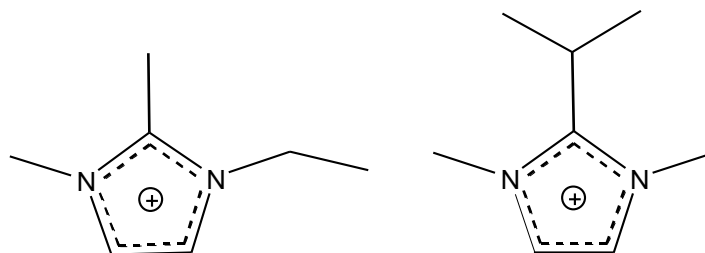


Figura 6.1. Cationes orgánicos 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1E23DMI (izquierda) y 2-isopropil-1,3-dimetilimidazolio, 2iP13DMI (derecha), utilizados como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas puramente silíceas.

6.2. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO FLUORURO.

Las síntesis de zeolitas utilizando estos cationes orgánicos se llevaron a cabo según como se ha descrito en el apartado correspondiente al procedimiento experimental (sección 3.1.3).

La composición final del gel de síntesis fue:



Donde SDA es un equivalente de un catión orgánico utilizado en este capítulo y x corresponde a la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, que se varió entre 3,2 y 15,7. La temperatura de cristalización en todos los casos fue 150°C.

6.2.1. Síntesis de zeolitas utilizando el catión 1E23DMI.

En la Tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos en estas síntesis de zeolitas utilizando el catión 1E23DMI.

En esta (Tabla 6.1), se puede observar que el catión 1E23DMI presenta una gran especificidad hacia la zeolita **ITW**, cristalizando esta estructura a una velocidad considerablemente rápida (5 días). Es posible evidenciar también que a la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ más baja, es decir, a concentración alta, la cristalización de la zeolita **ITW** no solo es favorecida, sino la zeolita es estable en el medio, pues esta fase se mantiene a lo largo del tiempo de cristalización que se ha ensayado, sin sufrir ningún tipo de transformación.

Tabla 6.1. Resumen de los resultados en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro utilizando el catión orgánico 1E23DMI.

<i>Experimento</i>	<i>H₂O/Si₂O</i>	<i>Tiempo (días)</i>	<i>Fase obtenida</i>
AZ224	7,4	5	ITW
		7	ITW
		14	ITW
AZ232	15,7	6	Amorfo + MTW
		9	MTW + amorfo
		12	MTW
		23	MTW + ITW + fase densa ^a

^aFase densa tipo tridimita.

Por otro lado, cuando se trabaja a concentraciones relativamente diluidas (relación H₂O/SiO₂ alta), la especificidad del catión 1E23DMI hacia la zeolita **ITW** se reduce, ya que se obtiene la zeolita **MTW** (estructura por defecto).⁴ Por lo tanto, el catión 1E23DMI es capaz de cristalizar dos fases zeolíticas, **ITW** (18,1 T/1000Å³) y **MTW** (19,4 T/1000Å³), dependiendo del grado de concentración del gel de síntesis, concordando con la *Regla de Villaescusa*: las fases menos densas (más porosas) son favorecida a concentraciones altas, mientras que las más densas se favorecen a concentraciones más diluidas y a tiempos largos de cristalización.⁵

Asimismo en la Tabla 6.1, es posible observar una transformación de fase de la zeolita **MTW** a **ITW**. Las transformaciones desde una fase zeolítica densa hacia la estructura **ITW** siempre se han observado desde la zeolita **TON** utilizando los cationes 134TMI¹ y 13DMI,³ es importante resaltar que es la primera vez que se observa un cambio de fase desde la zeolita **MTW** a **ITW**. Este hecho es una información muy relevante en nuestros estudios, pues nos indica que hemos obtenido un nuevo catión orgánico que contiene un efecto de dirección estructural hacia la zeolita **ITW** suficientemente fuerte como para producir esta zeolita a partir de otra más densa (**MTW**). Más aún, se evidencia que para este experimento (muestra AZ232, Tabla 6.1), no solo ocurre la transformación de **MTW** a **ITW**, sino que a su vez comienza el crecimiento de una fase densa tipo tridimita, por lo tanto este sistema presenta el siguiente orden de estabilidad: fase densa tipo tridimita > **ITW** > **MTW**.

La mayor estabilidad en estas condiciones de la zeolita **ITW** en comparación a la zeolita **MTW**, que es más densa y, en principio más estable en ausencia de especies

ocuidas, ha de deberse a interacciones *host/guest* que estabilicen suficientemente la fase **ITW**. La Tabla 6.2 muestra que la SiO_2 es, efectivamente, más estable en forma **MTW** que **ITW**, aunque la predicción basada en las diferencias de densidad sugiere una diferencia relativamente pequeña y dentro del error de la correlación. Sin embargo la presencia de tensiones debidas a las unidades D4R en **ITW** la desestabilizan considerablemente ($6,7 \text{ KJmol}^{-1}$ comparando la energía calculada por DFT para **ITW** y la experimental para **MTW**).² Por ello, es probable que en la estabilización de **ITW** frente a **MTW** tengan gran importancia los efectos de transferencia de carga, que introducen tanto el catión orgánico como los aniones fluoruro (agentes directores de estructura), que polarizan el enlace Si-O, tornando la red menos covalente y relajando la tensión de la estructura **ITW** de manera similar a la descrita en el capítulo 5.²

Tabla 6.2. Densidades y entalpías de transformación del cuarzo a zeolitas **MTW** e **ITW**.

	$\text{SiO}_2\text{-MTW}$	$\text{SiO}_2\text{-ITW}$	Método
Densidad de red (Sinn^{-3})	19,39	18,09	Cristalografía ^a
V_{mol} ($\text{cm}^3 (\text{molSiO}_2)^{-1}$)	31,05	33,28	Cristalografía ^a
$\Delta H_{\text{trans}}^{298}$	$8,7 \pm 0,8$	-	Calorimetría ^b
($\text{KJ}(\text{mol SiO}_2)^{-1}$)	$6,98 \pm 3,76$	$8,21 \pm 3,90$	Correlación ^c
	-	15,43	TZP-B3LYP+D ^d

^aA partir de las estructuras SiO_2 reportadas en la literatura para **MTW**⁶ e **ITW**.⁷

^bPor calorimetría de disolución de óxidos en borato de plomo a altas temperaturas.⁸

^cCalculado a partir de una correlación experimental entre Volumen molar (V_{mol}) y entalpías calculadas por calorimetría de disolución.⁹

^dMediante cálculos DFT periódicos.²

Por otro lado, aunque las fases zeolíticas **TON** y **MTW** sean estructuras muy similares, ya que ambas son unidimensionales (1D), y presentan densidades de red parecidas ($19,7$ y $19,4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$ para **TON** y **MTW**, respectivamente), estas estructuras poseen un tamaño de poro distinto, de 10 miembros (10MR, poro mediano) para **TON** y 12 miembros (12MR, poro grande) para **MTW**. Esta diferencia de tamaño de poro puede ser la razón por la que el catión orgánico 1E23DMI no logre la cristalización de la zeolita **TON**, pues este catión al presentar un mayor tamaño quizá no consigue ocluirse en las cavidades de esta última estructura, y por consiguiente produce la cristalización de la fase zeolítica **MTW**. En todo caso, es relevante mencionar que tanto la zeolita **TON** como la **MTW** son estructuras por defecto, es decir, que no se necesita una gran especificidad para su cristalización.

Es interesante comparar el catión 1E23DMI con algunos cationes utilizados en capítulos anteriores de esta Tesis:

i) 1E23DMI es un poco mayor y más flexible que los cationes imidazolios pequeños 123TMI, 134TMI y 13DMI, estudiados en el capítulo 5, pero como ellos presenta especificidad hacia la zeolita **ITW**.

ii) el catión 1E3MI estudiado en el capítulo 4 tiene casi el mismo tamaño que el catión 1E23DMI, presentando como única diferencia el grupo metilo como sustituyente en posición 2 del anillo imidazolio, tornando a este catión más grande y más rígido comparado al catión 1E3MI. El comportamiento de ambos cationes como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas, bajo las mismas condiciones, es muy distinto, ya que el catión 1E3MI cristaliza las fases zeolíticas **MFI** y **TON**, mientras que con el catión 1E23DMI se obtiene las zeolitas **ITW** y **MTW**.

Para entender mejor el comportamiento como agente director de estructura de cationes orgánicos semejantes entre sí, en cuanto a tamaño, forma y flexibilidad, en el capítulo anterior hemos considerado que su carácter hidrofóbico podría jugar un papel importante en el rendimiento del catión. Según algunos autores, los cationes que presenten una relación C/N^+ entre 10 y 16 (es decir, moléculas relativamente grandes), y una hidrofobicidad intermedia suelen ser buenos directores de estructura.¹⁰ Esto se justificaría por la necesidad de que el catión proporcione una adecuada interacción con la red SiO_2 hidrófoba sin quedar comprometida su solubilidad en agua. Por otro lado, en el capítulo anterior hemos observado que a medida que aumenta la hidrofobicidad, la eficiencia de los cationes imidazolios que favorecen la cristalización de la zeolita **ITW** disminuye.³ Teniendo en cuenta estas premisas, se realizó el estudio sobre transferencia de agua a cloroformo para el catión 1E23DMI (tanto en forma cloruro como en forma yoduro) siguiendo el procedimiento descrito por Kubota y colaboradores,¹⁰ y se han comparado con los cationes mencionados anteriormente utilizados en capítulos anteriores.

La Tabla 6.3 muestra los resultados de transferencia de agua a cloroformo del catión 1E23DMI en forma tanto de yoduro como de cloruro, juntamente con los cationes 123TMI, 134TMI y 13DMI del capítulo 5 y el catión 1E3MI del capítulo 4.

Tabla 6.3. Transferencia de agua hacia cloroformo.

<i>SDA-anión</i>	$(C+N)/q^a$	<i>Transferencia (%)</i>	<i>Referencia.</i>
1E23DMI-I	9	17,70	Este capítulo.
1E23DMI-Cl^b	9	19,92	
<i>123TMI-I</i>	8	16,55	Capítulo 5.
<i>134TMI-I</i>	8	28,78	
<i>13DMI-I</i>	7	22,50	
<i>1E3MI-Cl^b</i>	8	5,02	Capítulo 4.

^aRelación de C más N al número de cargas del catión (q).

^bLos cationes orgánicos en forma cloruro son productos comerciales (purezas de los cationes: 97 y 95% para 1E23DMI y 1E3MI, respectivamente).

Como se puede observar en la Tabla 6.3, la transferencia de agua a cloroformo del catión 1E23DMI presenta una leve diferencia cuando se encuentra en forma cloruro y yoduro (tan solo 2,22 %), aunque el grado de solubilidad en disolventes orgánicos de sales de amonio cuaternarios se resume como yoduros > bromuros > cloruros.¹¹ En nuestro caso el catión 1E23DMI no cumple esa tendencia quizá debido a que nuestro catión contiene la carga localizada en el anillo aromático y no es, por tanto, un amonio cuaternario. Además esta diferencia de poco más del 2%, podría estar dentro del error experimental, y se debe tener en cuenta que el catión 1E23DMI en forma cloruro es de origen comercial y su pureza es del 97%. En todo caso, este resultado contrasta con los obtenidos por Kubota y colaboradores,¹⁰ ya que, el catión 1E23DMI muestra una transferencia a cloroformo considerable, tanto en forma yoduro como cloruro, mientras que los organoamonio cuaternarios utilizados en el reporte original de tamaño similar al catión 1E23DMI, como es el caso del tetraetilamonio TEA ($(C+N^+)/q = 9$) en forma de yoduros, bromuros e hidróxidos, no presentan transferencia a cloroformo. Sólo cuando la relación $(C+N^+)/q$ aumenta (cuando la molécula es más grande) y sólo en forma yoduro, se observa que comienza a presentar transferencia a cloroformo (por ejemplo el catión tetrapropilamonio TPA, $(C+N^+)/q = 13$, ~30% transferencia en forma yoduro, ~0% en forma cloruro o hidróxido).¹⁰

Por otro lado, en esta misma Tabla 6.3, se observa que, el catión 1E23DMI muestra una transferencia a cloroformo mayor que el catión 123TMI, pero menor que los cationes 13DMI y 134TMI. Este análisis de hidrofobicidad puede compararse con los resultados obtenidos en la síntesis de zeolitas utilizando esta serie de cationes (Figura 6.2), ya que el catión 123TMI muestra la mayor selectividad hacia la zeolita ITW, y a su vez exhibe el menor porcentaje de transferencia, es decir, presenta el

carácter menos hidrofóbico. Por su parte, el catión 1E23DMI es más específico hacia la estructura **ITW** que los cationes 13DMI y 134TMI, pues si comparamos los resultados obtenidos en la síntesis de zeolita en condiciones de H_2O/SiO_2 alrededor de 15, el catión 1E23DMI es capaz de transformar la fase **MTW** a **ITW**, mientras que los cationes 13DMI y 134TMI son selectivos en esas condiciones a la fase por defecto **TON** transformándose a su vez en una fase densa tipo tridimita, sin que se evidencie la cristalización de la zeolita **ITW**. Cabe mencionar que los cationes 123TMI y 1E23DMI, los cuales muestran la mayor selectividad y estabilidad a la zeolita **ITW**, tienen un sustituyente metilo en posición 2. Podría seguramente esperarse que su hidrofiliidad fuese menor que la de los imidazolios que tiene un protón en C2, porque ese protón es ácido.¹² Sin embargo, tienen ese carácter menos hidrofóbico, y pensamos que eso a su vez posibilita una ionización mayor del enlace Si-O, y por lo tanto estabilizan a la estructura **ITW**. De este modo, cualitativamente el desempeño de esta serie de cationes, en cuanto a su selectividad a la zeolita **ITW**, coincide con el orden de hidrofiliidad: 123TMI > 1E23DMI > 13DMI \approx 134TMI.

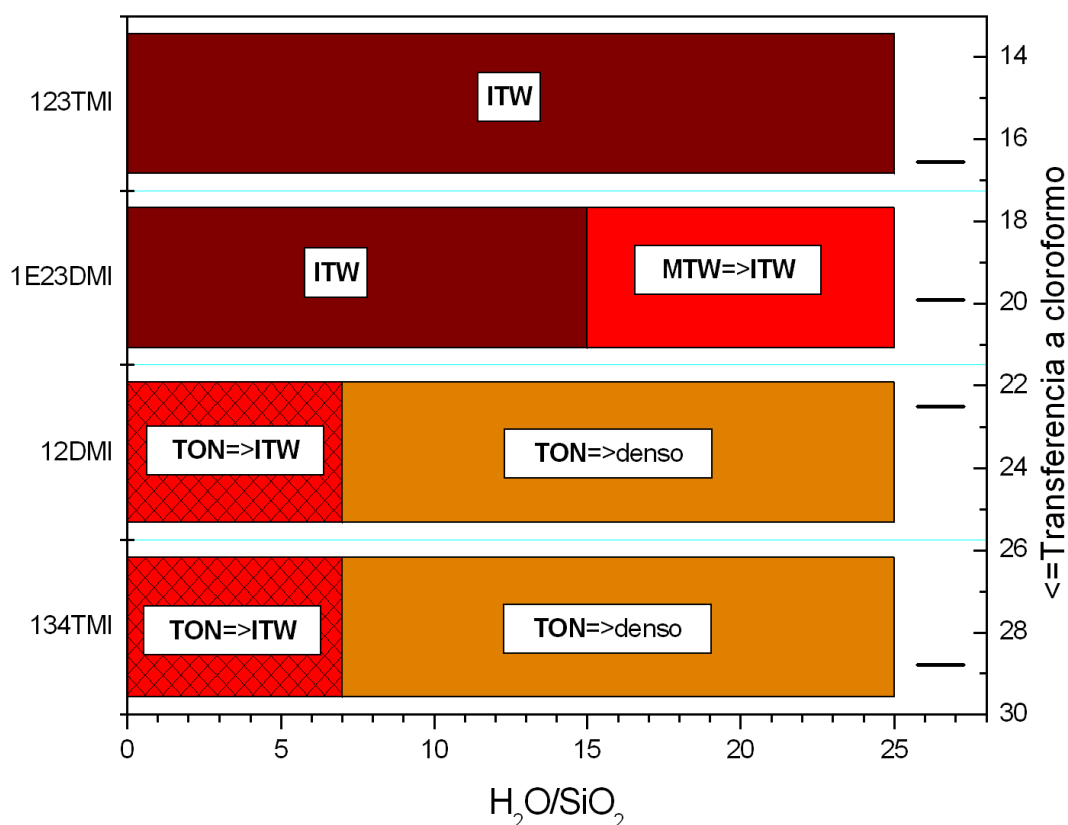


Figura 6.2. Selectividad de fase en función de la relación agua/sílice para 4 cationes imidazolios con distinto carácter hidrófobo/hidrófilo, en las condiciones de síntesis descritas en la sección 3.1.3.

Por otro lado, los cationes 1E3MI y 1E23DMI, presentan grandes diferencias tanto en el porcentaje de transferencia a cloroformo (Tabla 6.3, ambos en forma cloruro)

como en las fases zeolíticas que logran cristalizar (**MFI**, **TON** e **ITW**, **MTW**, para 1E3MI y 1E23DMI, respectivamente). El catión 1E3MI presenta una muy baja transferencia a cloroformo, es decir, evidencia un carácter muy hidrofílico. Si hubiera que concluir algo podría este comportamiento ser en parte la causa por la que el catión 1E3MI no llegue a cristalizar la zeolita **ITW** y solo produzca “fases por defecto”, ya que se ha propuesto que un catión orgánico puede mostrar un buen rendimiento como agente director de estructura cuando presenta una hidrofobicidad media.¹⁰

6.2.2. Síntesis de zeolitas utilizando el catión 2iP13DMI.

En la Tabla 6.4 se muestran los resultados obtenidos en la síntesis de zeolitas utilizando el catión 2iP13DMI.

Tabla 6.4. Resumen de los resultados en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro utilizando el catión orgánico 2iP13DMI.

<i>Experimento</i>	<i>H₂O/Si₂O</i>	<i>Tiempo (días)</i>	<i>Fase obtenida</i>
AZ079	3,2	6	MTW + K ₂ SiF ₆
		3	MTW + amorfo
AZ082	4,3	6	MTW
		6 ^a	MTW + amorfo
AZ089	6,5	13	MTW (+ K ₂ SiF ₆ +cristobalita)

^aSíntesis en estático.

En la Tabla 6.4 se observa que este catión da lugar a la cristalización de **MTW** en todo el rango de relaciones H₂O/SiO₂ estudiado. A relación H₂O/SiO₂=4,3 se comparó la síntesis en rotación y estático, observándose que, para el tiempo de cristalización empleado (6 días) la diferencia de cristalinidad, aunque pequeña, indica una cristalización más rápida en rotación.

Por otro lado, en los productos obtenidos a relaciones H₂O/SiO₂ de 3,2 y 6,5 se evidenció la presencia de impurezas, K₂SiF₆. La precipitación de K₂SiF₆ indica la presencia de impurezas de K⁺ de origen desconocido, ya que no se añade intencionalmente y se usan reactivos que, nominalmente, no contienen K⁺. Posiblemente al realizar el lavado del yoduro del catión con metanol, en este caso, de lugar a que eventualmente se arrastren cantidades significativas de potasio procedente

del carbonato, sin embargo imperceptible en el análisis químico realizado al catión 2iP13DMI (sección 3.1.1.2).

6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS.

6.3.1. Catión 1-etil-2,3-dimetilimidazolio (1E23DMI).

6.3.1.1. DRX.

En la Figura 6.3 se puede observar el patrón de difracción de rayos X de la zeolita **ITW** obtenida con el catión 1E23DMI. Se puede apreciar que el material obtenido muestra el patrón de difracción característico de la zeolita **ITW**, sin doblado de celda. Se observa una gran cristalinidad del material sin presencia de reflexiones de ninguna otra fase.

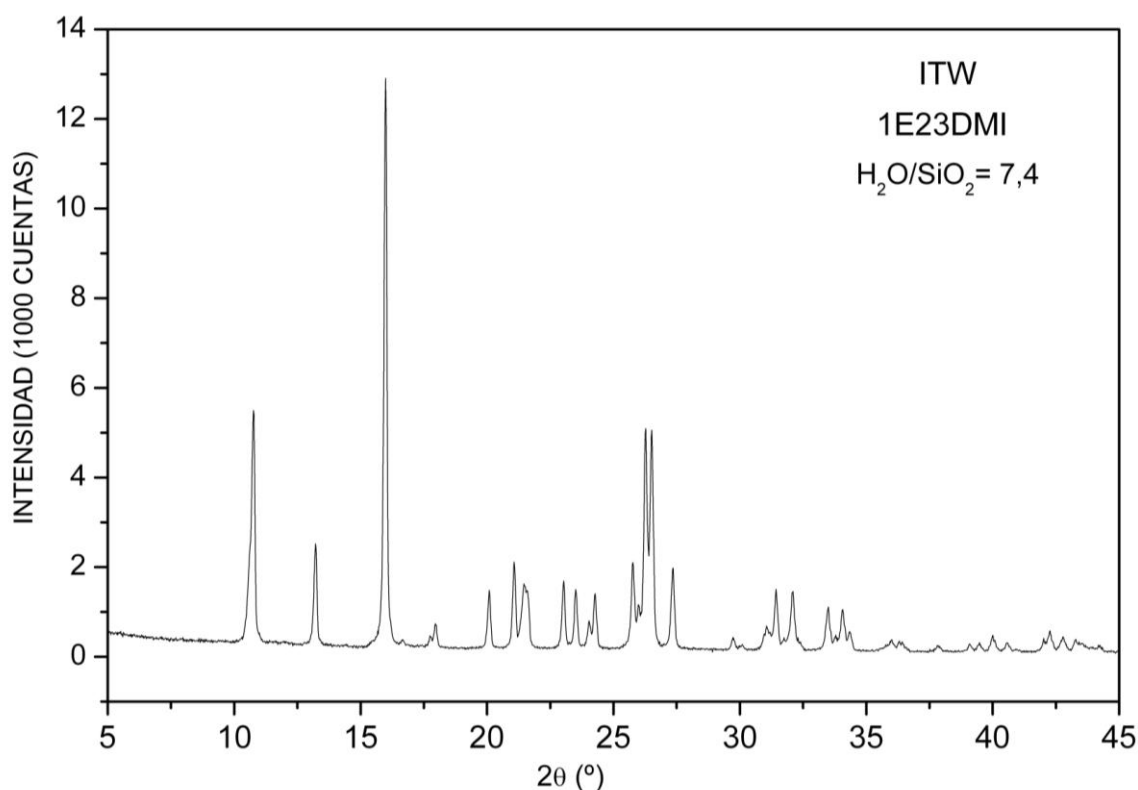


Figura 6.3. Difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en la síntesis de la zeolita **ITW** utilizando el catión 1E23DMI.

En la Figura 6.4 correspondiente al patrón de difracción de rayos X de la zeolita **ITW** calcinada obtenida con el catión 1E23DMI, se puede observar que presenta reflexiones adicionales de muy baja intensidad, lo que nos sugiere un doblado de celda, de la misma forma como se observó en el capítulo 5 con la zeolita **ITW** calcinada con el

cación 134TMI, pues en ambos casos solo se aprecian estas señales adicionales, de muy baja intensidad, en la estructura calcinada.

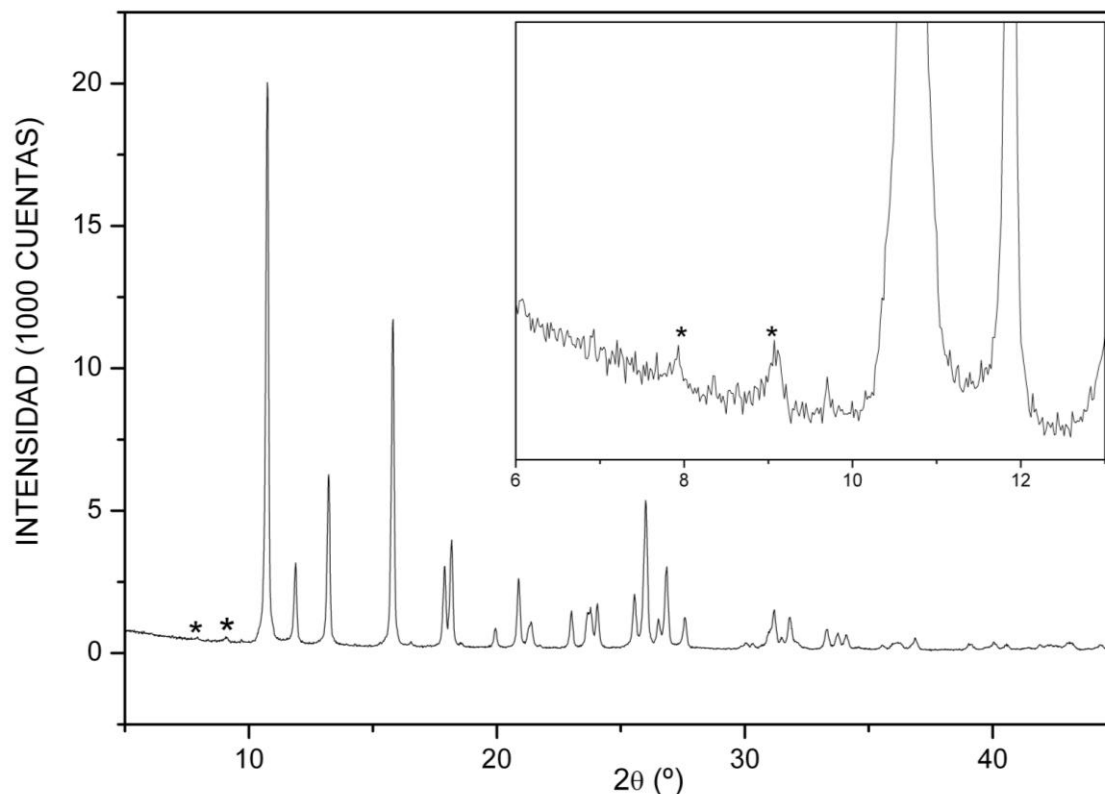


Figura 6.4. Difracción de rayos X de la zeolita **ITW** calcinada, obtenida con el catión 1E23TMI.

Por otro lado en la Figura 6.5 se puede apreciar como a la relación H_2O/SiO_2 más alta que se usó en la síntesis utilizando el catión 1E23DMI, la fase que se promueve es la zeolita **MTW**, pues es la primera fase que comienza a cristalizar. Cabe destacar también como la cristalización es más lenta, ya que a 6 y 9 días de cristalización se observa la fase zeolítica **MTW** semi-cristalina, es decir, presenta gran cantidad de material amorfo. A 12 días ya es completamente cristalina y a 23 días de cristalización se puede evidenciar la transformación de fase de **MTW** a **ITW** seguida a su vez de una transformación a una fase densa probablemente tipo tridimita. Aunque no sabemos con seguridad si esta transformación ocurre desde **MTW** o desde **ITW**, la buena estabilidad de 1E23DMI-**ITW** en el medio a alta concentración sugiere que es la zeolita **MTW** la que se transforma directamente a la fase densa. La transformación **MTW** \Rightarrow **ITW** es un nuevo caso de transformación de una zeolita densa en otra zeolita menos densa y menos estable en ausencia de especies ocluidas.

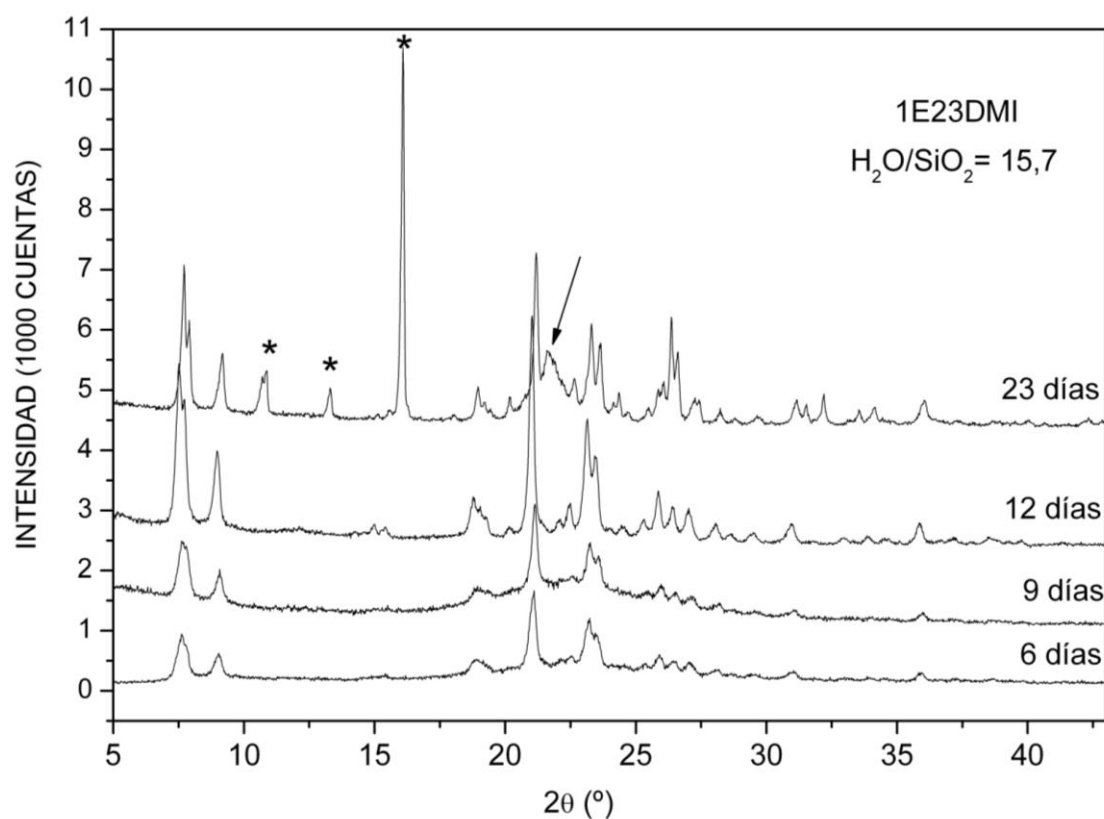


Figura 6.5. Difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en la síntesis de zeolitas utilizando el catión 1E23DMI a relación $H_2O/SiO_2 = 15,7$. Las reflexiones pertenecientes a la zeolita ITW se señalan con asteriscos y la fase densa (tipo tridimita) se señala con una flecha.

6.3.1.2. Análisis térmico y químico. 1E23DMI-ITW.

En la Figura 6.6 se muestra el análisis térmico del material 1E23DMI-ITW, donde se puede observar que la mayor pérdida de peso ocurre alrededor de 520 °C, debido a la combustión/descomposición térmica del material orgánico ocluido dentro de la red zeolítica. La pérdida total de peso fue de 17,16 %.

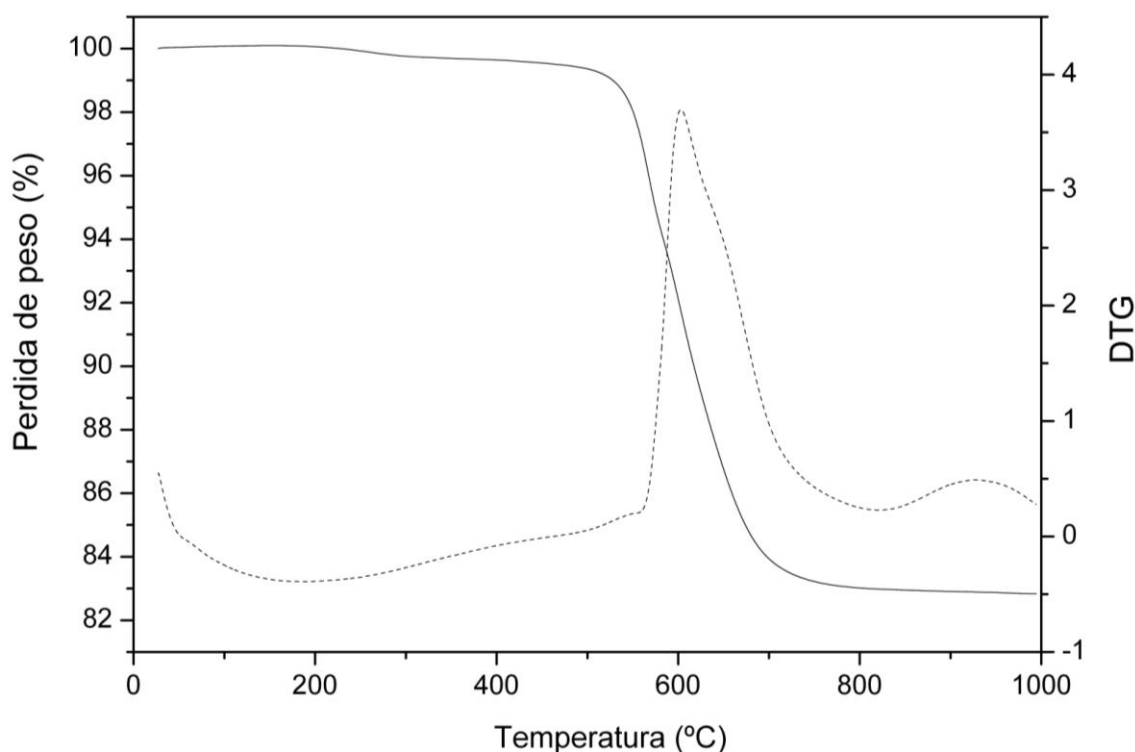


Figura 6.6. ATG y DTG (línea punteada, eje de la derecha) del material 1E23DMI-ITW.

Por otro lado, en la Tabla 6.5 se presenta los resultados de análisis químico de la zeolita **ITW** obtenida con el catión 1E23DMI. Se puede evidenciar que el valor de la relación C/N experimental es muy cercano al teórico lo que nos sugiere que el catión orgánico termina intacto en las cavidades de la zeolita. El contenido total es de dos cationes orgánicos por celda unidad de la estructura zeolítica **ITW**, grupo espacial *Cm*.

Tabla 6.5. Análisis químico de la zeolita **ITW** obtenida con el catión 1E23DMI.

%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	TG	Formula empírica ^b
9,22	1,64	3,29	3,3(3,5)	6,9(6,5)	82,8 (82,6)	C ₇ H ₁₃ N ₂ F ₂ [SiO ₂] ₂₄ ·0.8H ₂ O

^aRelación molar. Los valores teóricos para 1E23DMI vienen dados entre paréntesis.

^bSDA calculado a partir del análisis químico de N, asumiendo que el SDA está intacto, y su carga se compensa con F. El H₂O se ha calculado a partir del exceso de H analizado respecto al del SDA y puede comprender tanto H₂O como OH en SiOH.

6.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM). 1E23DMI-ITW.

En la Figura 6.7 se puede observar la imagen de FE-SEM de la zeolita **ITW** obtenida con el catión 1E23DMI. Se aprecia que el material muestra cristales interpenetrados bien definidos, y se puede evidenciar que en muchos cristales aparecen orificios que probablemente se deban a un proceso de disolución preferente alrededor de

un defecto, quizá una dislocación, situado en ciertas caras.¹³ La morfología no favorece que se den efectos de orientación preferente como los observados en 123TMI-ITW y 13DMI-ITW, lo que podría explicar que no se observe doblado de celda en 1E23DMI-ITW.

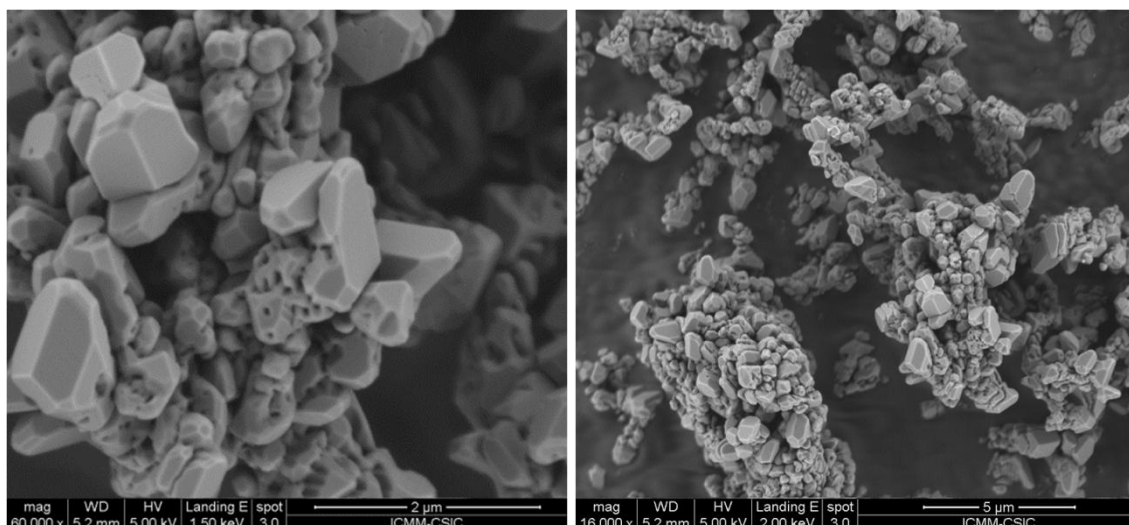


Figura.6.7. Imágenes FE-SEM del material 1E23DMI-ITW.

6.3.1.4. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN), 1E23DMI- ITW.

a) MAS RMN ¹³C.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹³C CP MAS RMN del material 1E23DMI-ITW (Figura 6.8) sugiere que el catión orgánico termina ocluido intacto en la red zeolítica. Se puede observar las resonancias típicas asignadas al anillo aromático imidazolio, entre 115-145 ppm. De igual forma se aprecia resonancias entre 5-45 ppm, asignadas a los grupos metilos en posición 2 y 3, y el grupo etilo en posición 1. Sin embargo, se puede apreciar una sola señal de gran intensidad, alrededor de 10 ppm, en donde se esperarían la presencia de dos señales correspondientes al sustituyente metilo en posición 2 y al carbono primario del sustituyente etilo, por lo que posiblemente estas dos señales se solapan dando solo una. Debido a esto, y para asegurarnos que el catión 1E23DMI termina ocluido intacto dentro de la estructura zeolítica ITW, se realizó RMN de liquido de ¹H y ¹³C del material 1E23DMI-ITW disuelto, siguiendo la siguiente metodología: ~0,05g del material 1E23DMI-ITW se disolvió en ~ 0,16 ml de HF (48%). Una vez disuelto el material, la solución se diluye en 4 ml de D₂O.

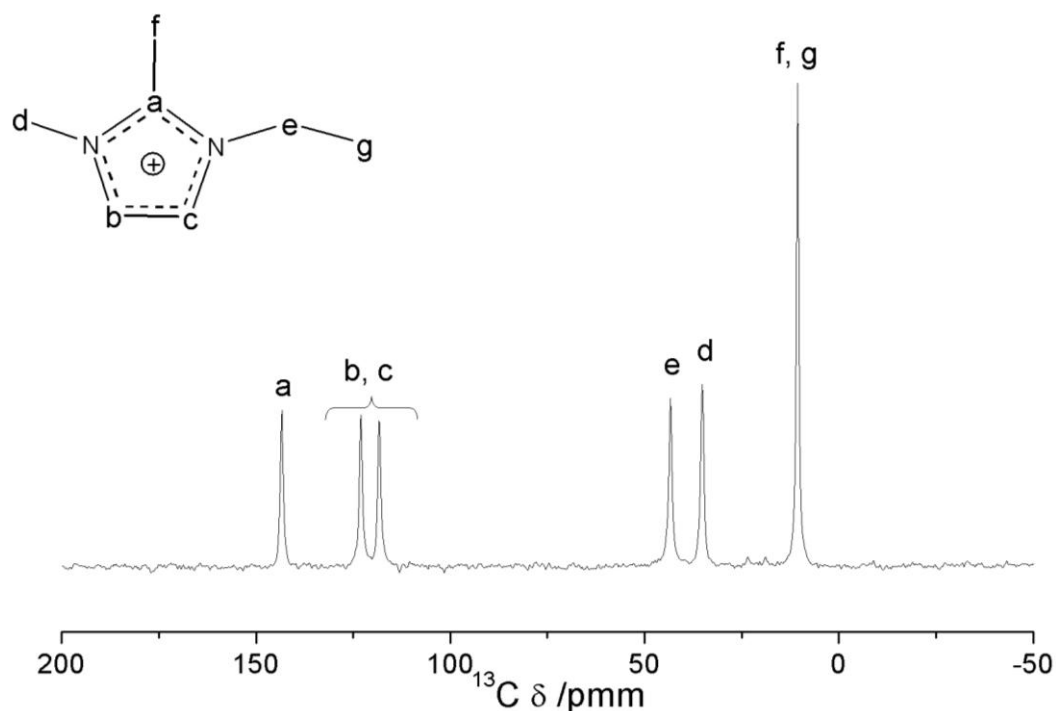


Figura 6.8. Espectro de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS RMN de la zeolita **ITW** obtenida con el catión orgánico 1E23DMI.

En la Figura 6.9 se puede observar el RMN de ^1H y ^{13}C de la disolución del material 1E23DMI-**ITW**, en donde se puede apreciar y confirmar que el catión 1E23DMI termina intacto dentro de las cavidades de la zeolita **ITW**. En el espectro de ^1H el desplazamiento químico, intensidad relativa y multiplicidad de cada una de las resonancias confirma la integridad del catión. Se observa que la señal de DHO aparece unos 0,13ppm a campo más bajo de lo normal. Esta diferencia en el desplazamiento químico del DHO puede deberse a una diferencia de unos 10°C en la temperatura de medida o, más probablemente, a un efecto del HF utilizado para disolver la zeolita, que puede dar lugar a enlaces de hidrógeno más fuertes, que desapantallen el protón y lo desplacen a campo bajo.¹⁴ En el espectro de ^{13}C en disolución se observan claramente resueltas las señales que aparecen solapadas en la zeolita (carbonos f y g). No se observa con claridad la señal del C en posición 2 del anillo (a), pero su intensidad es también muy pequeña en el espectro en D_2O del yoduro de 1E23DMI (ver sección 3.1.1.2) y probablemente aquí queda confundida con el ruido.

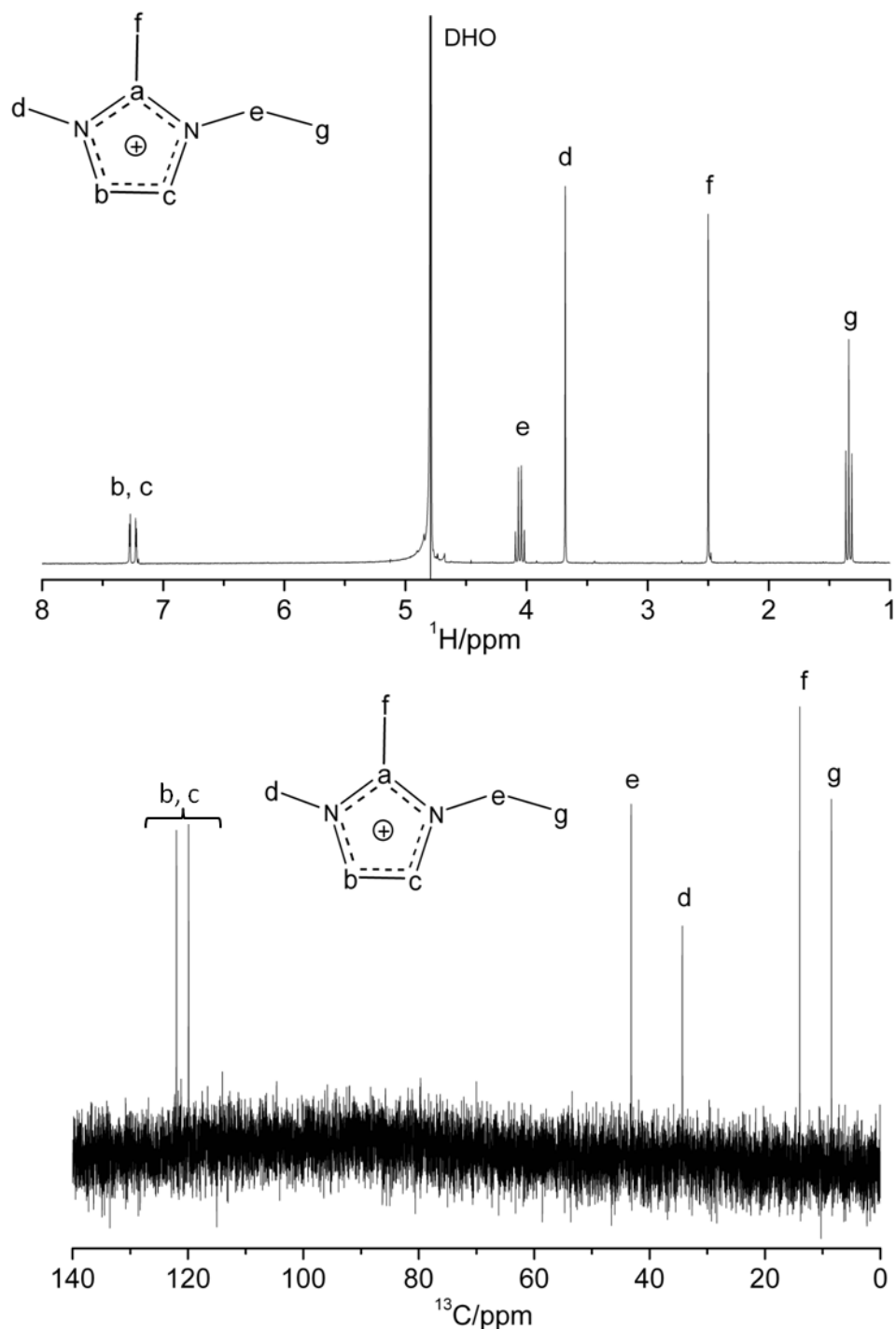


Figura 6.9. RMN de ¹H y ¹³C (arriba y abajo, respectivamente) en D₂O del material 1E23DMI-ITW disuelto en HF.

b) MAS RMN de ²⁹Si.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ²⁹Si del material 1E23DMI-ITW de la Figura 6.10, se puede observar dos resonancias, alrededor de -108 y -116 ppm, con intensidades relativas 2:1, correspondiente a especies Si[OSi]₄ similares a las observadas en 134TMI-ITW (sección 5.3.4).¹ No se observa ninguna otra resonancia

por lo que puede descartarse la existencia de una concentración significativa de defectos de conectividad (zona alrededor de -102 ppm, correspondientes a Si en entornos $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}]$). Tampoco aparecen resonancias en el rango de -140 a -150 ppm que nos indique la presencia de Si pentacoordinado en unidades $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ o en el rango entre -120 a -140 ppm que indiquen procesos de cambio de coordinación entre 4 y 5.

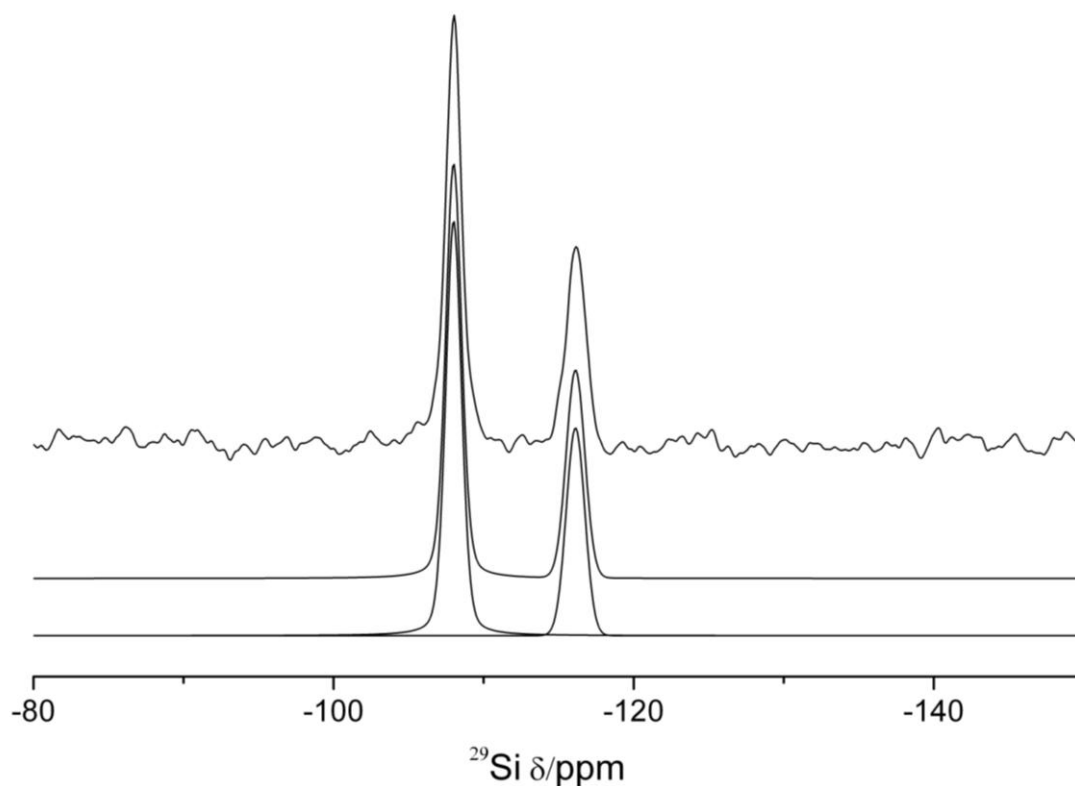


Figura 6.10. Espectro de MAS RMN de ^{29}Si del material 1E23DMI-ITW. En cada espectro se muestra (de arriba a abajo) el espectro experimental, su simulación y los componentes deconvolucionados.

c) MAS RMN de ^{19}F .

El espectro de MAS RMN de ^{19}F del material 1E23DMI-ITW se muestra en la Figura 6.11, en donde se puede observar una única señal de gran intensidad alrededor de -39 ppm, evidenciando claramente que el F termina ocluido en las pequeñas cavidades de doble anillos de cuatro tetraedros (D4R), características de la zeolita ITW.¹

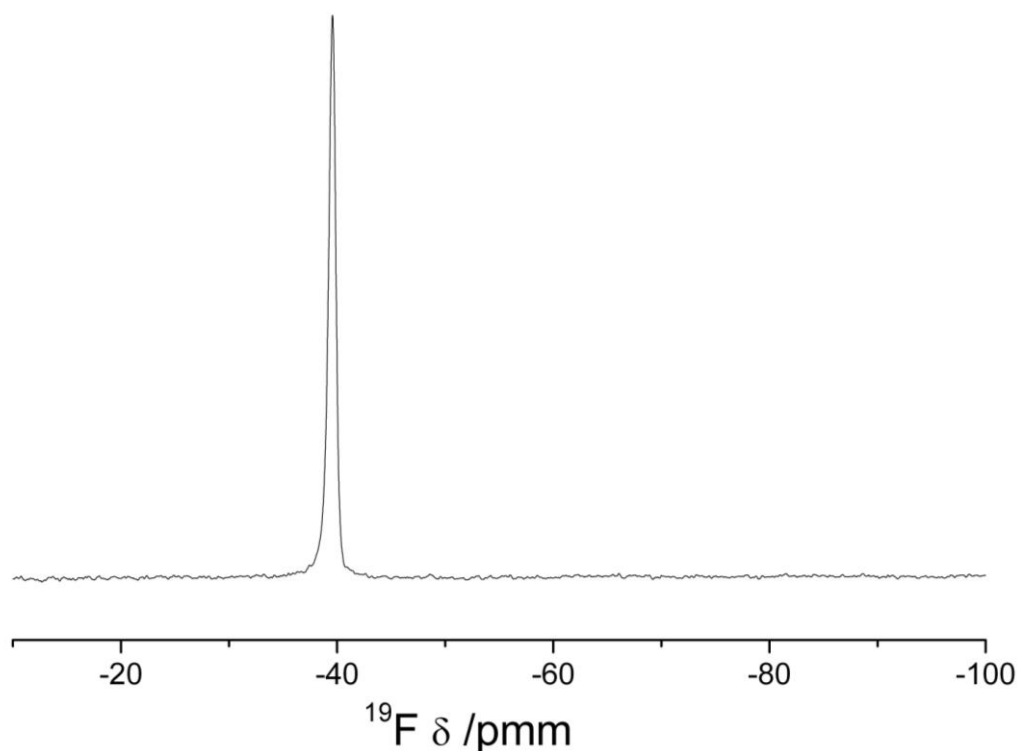


Figura 6.11. Espectro de MAS RMN de ^{19}F del material 1E23DMI-ITW.

6.3.1.5. Caracterización estructura de la zeolita *ITW* sintetizada con el catión 1E23DMI $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{F}]_2[\text{SiO}_2]_{24}\text{-ITW}$

Los datos de difracción de rayos X de polvo se obtuvieron en la línea 8C2 del Pohang Acceleration Laboratory (Pohang, Corea del Sur) usando radiación monocromática ($\lambda = 1.5500 \text{ \AA}$) en el rango $2\theta = 5\text{-}125.5^\circ$, con pasos de 0.01° . El patrón se indexó usando el programa TREOR¹⁵ implementado en el software CMPR.¹⁶ En este caso no se encontró ninguna evidencia de doblado de la celda unidad respecto de la estructura *Cm* publicada⁷ y las extinciones sistemáticas eran consistentes con los grupos espaciales *C2/m*, *C2* y *Cm*. En este caso, debido a que la estructura es más sencilla que las reportadas en el capítulo 5, se utilizó el perfil completo para buscar la solución estructural por métodos directos en el grupo espacial *Cm* usando el programa EXPO 2004,^{17, 18, 19, 20} (sección 3.2.1).

En este caso, se encontró una solución que contenía toda la red *ITW* de Si y O más el F en la cavidad D4R y varios átomos del catión orgánico en el plano ecuatorial de la cavidad $[4^4 5^4 6^4 8^4]$. Este modelo, descartando inicialmente los átomos del catión, se utilizó en el refinamiento de Rietveld usando el programa GSAS²¹ y la interfaz gráfica EXPGUI.²² El fondo se ajustó inicialmente de modo gráfico usando una función

de Chebyshev con 16 términos, y sus coeficientes no se refinaron hasta las etapas finales del refinamiento.

Después de refinar el factor de escala, los parámetros de celda, la forma de los picos con una función pseudo-Voigt^{23, 24} y el error de posicionamiento de la muestra, se refinaron las coordenadas fraccionarias de Si y O bajo restricciones suaves (Si-O 1.610 esd=0.001, O-O 2.612 0.001, con un peso global de 1). A continuación se realizó un análisis diferencial de Fourier que reveló la ausencia de considerable densidad electrónica en un área con forma de tortuga aproximadamente en el plano ecuatorial de la cavidad [4⁴5⁴6⁴8⁴] (Figura 6.12).

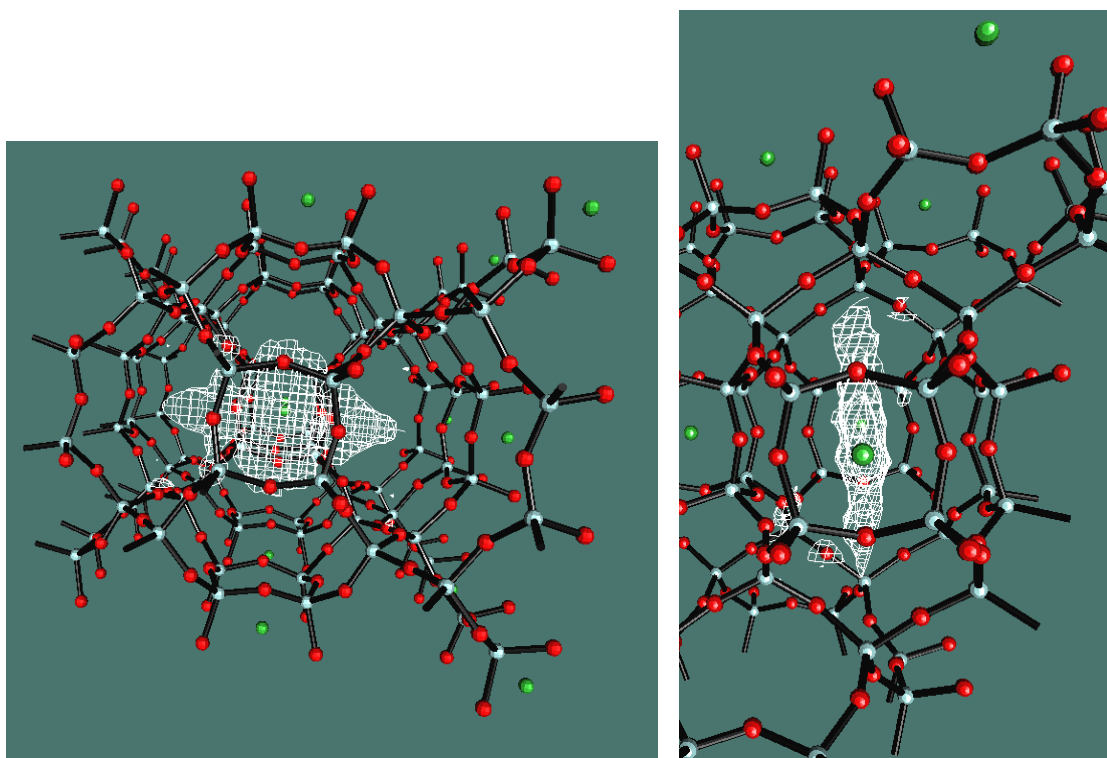


Figura 6.12.- Localización del catión 1E23DMI en ITW, revelada por análisis de Fourier. Sólo se representa la densidad electrónica faltante en el interior de la cavidad [4⁴5⁴6⁴8⁴] (izquierda, vista aproximadamente a lo largo de [100]; derecha, vista aproximadamente a lo largo de [010]; azul Si, rojo O, verde F).

A continuación se introdujo los átomos de C y N del catión 1E23DMI como una combinación de dos cuerpos rígidos: el anillo imidazolio con el sustituyente metilo por un lado y el grupo etilo como satélite capaz de rotar independientemente sobre el eje C-N, por otro lado. Para ello, el catión se minimizó por el método de Hartree-Fock usando Gamess²⁵ dentro del conjunto de programas ChemBio 3D ultra.²⁶ Las coordenadas de los átomos se utilizaron para definir en GSAS dos cuerpos rígidos con el mismo origen (N1) y con uno de los ejes de rotación internos alineado sobre el enlace C-N del etilo al

imidazolio. El catión se introdujo en la cavidad grande de la zeolita próximo pero no exactamente sobre el plano ecuatorial y con una ocupación fraccionaria de 0.5 para alcanzar un total de un catión por cavidad (dado que el plano de simetría genera un catión simétricamente equivalente). Al catión se le permitió desplazarse y rotar y al etilo, además, se le permitió la rotación independiente mencionada. Al hacer esto, el catión se situó casi paralelo al plano ecuatorial con los grupos metilo y etilo apuntando aproximadamente a lo largo del canal de 8MR que corre en la dirección [001] y con el grupo etilo casi paralelo al anillo imidazolio. Aunque no existía evidencia para ello, se probó a colocar un segundo catión con la alineación opuesta (metilo y etilo intercambiado), igualando primero sus ocupaciones fraccionarias a 0.25. El refinamiento subsiguiente de posición y ocupación fraccionaria llevó rápidamente al segundo catión a valores tan bajos (0.04, equivalente a 0.08 cationes por cavidad) que el catión se eliminó completamente. Por último, se introdujo un segundo etilo satélite que permitiese modelar un posible desorden en el etilo, con el mismo resultado. El modelo final contiene, por tanto, solamente el catión introducido originalmente.

A continuación se refinaron las posiciones de todos los átomos, y el peso de las restricciones sobre distancias de enlace se fue reduciendo paulatinamente y finalmente se eliminaron. Se introdujo una corrección por orientación preferente a lo largo de (010), y se refinaron los coeficientes de Chebyshev para el fondo y los parámetros de desplazamiento isotrópico de todos los átomos (constreñidos a mantener el mismo valor por tipo de átomo: Si, O y C o N). El resultado se presenta gráficamente en la Figura 6.13, los parámetros experimentales y cristalográficos se recogen en la Tabla 6.6, las posiciones fraccionarias y parámetros de desplazamiento isotrópico en la Tabla 6.7 y un conjunto de distancias y ángulos seleccionados en la Tabla 6.8.

Comparando los datos estructurales de 2E134TMI con los reportados en el capítulo 5, podemos observar que la densidad de red de esta zeolita es similar a la de 134TMI-ITW y que también en este caso la red se contrae en la dirección [100] al calcinar. Por otro lado, un cálculo de los ángulos Si-O-Si promedio para cada Si cristalográficamente independiente muestra que estos ángulos se agrupan en torno a dos valores: $141.7 \pm 2.6^\circ$ y $155.9 \pm 1.9^\circ$, respectivamente para los Si que pertenecen a unidades D4R (Si2, Si4, Si5 y Si6) y para los que no pertenecen (Si1 y Si3). Esto explica que sólo se resuelvan dos resonancias Q_4 en el espectro de ^{29}Si MAS NMR de esta zeolita (Figura 6.9). Los desplazamientos químicos experimentales y calculados a partir de los

ángulos promedio utilizando la ecuación de Thomas y col.²⁷ se presentan en la Tabla 6.9, que muestra un buen acuerdo, con diferencias inferiores a 2ppm.

La localización final del catión 1E23DMI en **ITW** se muestra en la Figura 6.14. Hay que advertir que existe una diferencia en el origen de la celda de esta estructura y las mostradas en el capítulo 5 para otras zeolitas **ITW**. Esta diferencia se debe a que en el grupo espacial *Cm* el origen no es único, sino que se encuentra en el plano de simetría ($y=0$) y en este trabajo se ha mantenido el origen elegido por el programa EXPO. Por último, cabe señalar que las seis posiciones atómicas con mayor densidad electrónica encontradas por EXPO en el interior de la cavidad $[4^4 5^4 6^4 8^4]$ están entre 0.13 y 0.53 Å de las posiciones de seis átomos del catión 1E23DMI encontradas mediante el refinamiento de Rietveld (ambos N, los tres metilos y un C del anillo).

Tabla 6.6. Parámetros Cristalográficos y Experimentales para el refinamiento Rietveld de 1E23DMI-ITW.

Material	1E23DMI-ITW
fórmula química	$C_7N_2FSi_{12}O_{24}$
Z	2
radiación	Sincrotrón
longitud de onda (Å)	1.5500
temperatura	298 K
rango 2θ (°)	5.0-125.0
tamaño de paso	0.01
no. de datos	12051
no. de reflexiones	1109
grupo espacial	<i>C1m1</i> (No. 8)
parámetros de celda	
a (Å)	10.498473(30)
b (Å)	14.91577(4)
c (Å)	8.846634(28)
β (°)	106.05760(20)
Volumen de celda (Å ³)	1331.269(8)
densidad (g cm ⁻³)	2.13
FD (Tnm ⁻³)	18.03
residuales	
R_{wp}	0.0919
R_p	0.0705
R_F^2	0.0599
χ^2 reducida	4.521

Tabla 6.7 Posiciones atómicas fraccionarias y parámetros de desplazamiento atómico isotrópicos para 1E23DMI-ITW

Átomo	x/a	y/b	z/c	Ocupación	Uiso
Si1	0,106	0,2449(4)	0,463	1,0	0,01557(20)
Si2	0,0514(10)	0,3972(4)	0,6688(11)	1,0	0,01557(20)
Si3	-0,19117(26)	0,2443(4)	0,25471(34)	1,0	0,01557(20)
Si4	-0,2344(9)	0,3980(4)	0,6903(11)	1,0	0,01557(20)
Si5	-0,6337(10)	0,1014(4)	0,0443(11)	1,0	0,01557(20)
Si6	-0,3544(9)	0,1003(4)	0,0278(11)	1,0	0,01557(20)
O1	-0,2894(20)	0,2491(11)	0,3639(23)	1,0	0,0181(4)
O2	-0,6956(14)	0,1593(8)	0,1562(15)	1,0	0,0181(4)
O3	-0,2221(12)	0,1587(6)	0,1257(13)	1,0	0,0181(4)
F1	0,4594(19)	0,0	0,8733(21)	1,0	0,0290(20)
O4	-0,1014(15)	0,3689(7)	0,6370(15)	1,0	0,0181(4)
O5	-0,4795(14)	0,1221(7)	0,0808(15)	1,0	0,0181(4)
O6	-0,0428(16)	0,22329(25)	0,3714(16)	1,0	0,0181(4)
O7	0,2677(11)	0,1264(6)	0,8714(14)	1,0	0,0181(4)
O8	0,7068(14)	0,0	0,0601(19)	1,0	0,0181(4)
O9	0,2287(14)	0,0	0,6480(18)	1,0	0,0181(4)
O10	0,1234(11)	0,3698(6)	0,8499(14)	1,0	0,0181(4)
O11	0,5667(15)	0,0	0,6285(23)	1,0	0,0181(4)
O12	0,3288(15)	0,0	0,0895(22)	1,0	0,0181(4)
O13	0,1125(14)	0,3359(7)	0,5475(15)	1,0	0,0181(4)
O14	-0,3445(12)	0,3349(6)	0,5847(14)	1,0	0,0181(4)
N1	-0,0670(17)	0,0032(5)	0,7672(13)	0,5	0,0555(18)
C2	-0,0269(14)	0,0471(6)	0,9031(13)	0,5	0,0555(18)
N3	0,0011(15)	-0,0130(7)	1,0186(14)	0,5	0,0555(18)
C4	-0,0220(27)	-0,0986(6)	0,9542(16)	0,5	0,0555(18)
C5	-0,0644(28)	-0,0886(5)	0,7979(16)	0,5	0,0555(18)
C8	-0,0142(24)	0,1461(6)	0,9265(15)	0,5	0,0555(18)
C9	0,0492(13)	0,0081(10)	1,1882(13)	0,5	0,0555(18)
C6	-0,1080(18)	0,0465(7)	0,6086(13)	0,5	0,0555(18)
C7	-0,1533(19)	-0,0217(10)	0,4750(14)	0,5	0,0555(18)

a=10.498473(30) Å b=14.91577(4) Å c=8.846634(28) Å β =106.05760(20)°

Tabla 6.8. Distancias y ángulos seleccionados para 1E23DMI –ITW

Par atómico	Distancia (Å)	Ángulo	(°)
Si1-O1	1,586(19)	O1-Si1-O6	117,7(9)
Si1-O6	1,581(16)	O1-Si1-O13	105,9(9)
Si1-O13	1,542(11)	O1-Si1-O14	105,6(8)
Si1-O14	1,592(12)	O6-Si1-O13	109,4(7)
		O6-Si1-O14	106,6(6)
		O13-Si1-O14	111,6(7)
Si2-O4	1,606(14)	O4-Si2-O10	106,1(6)
Si2-O10	1,623(13)	O4-Si2-O11	111,8(7)
Si2-O11	1,593(7)	O4-Si2-O13	106,6(7)
Si2-O13	1,667(11)	O10-Si2-O11	114,5(8)
		O10-Si2-O13	109,9(6)
		O11-Si2-O13	107,6(8)
Si3-O1	1,598(19)	O1-Si3-O2	110,2(8)
Si3-O2	1,675(12)	O1-Si3-O3	114,1(8)
Si3-O3	1,683(11)	O1-Si3-O6	106,7(9)
Si3-O6	1,643(15)	O2-Si3-O3	109,0(6)
		O2-Si3-O6	112,1(6)
		O3-Si3-O6	104,7(5)
Si4-O4	1,651(13)	O4-Si4-O7	116,0(6)
Si4-O7	1,636(12)	O4-Si4-O9	110,8(7)
Si4-O9	1,589(7)	O4-Si4-O14	102,3(6)
Si4-O14	1,580(12)	O7-Si4-O9	112,3(7)
		O7-Si4-O14	104,9(6)
		O9-Si4-O14	109,9(7)
Si5-O2	1,582(11)	O2-Si5-O5	109,7(7)
Si5-O5	1,591(14)	O2-Si5-O7	101,4(6)
Si5-O7	1,635(12)	O2-Si5-O12	100,6(8)
Si5-O12	1,640(8)	O5-Si5-O7	119,4(6)
		O5-Si5-O12	115,4(8)
		O7-Si5-O12	107,8(7)
Si6-O3	1,665(12)	O3-Si6-O5	112,9(6)
Si6-O5	1,546(13)	O3-Si6-O8	99,1(6)
Si6-O8	1,622(8)	O3-Si6-O10	104,0(6)
Si6-O10	1,589(13)	O5-Si6-O8	118,0(7)
		O5-Si6-O10	109,7(7)
		O8-Si6-O10	112,0(7)
F1-Si2	2,742(16)	Si1-O1-Si3	176,6(14)
F1-Si4	2,693(16)	Si3-O2-Si5	146,8(9)
F1-Si5	2,521(15)	Si3-O3-Si6	136,6(6)
F1-Si6	2,540(16)	Si2-O4-Si4	139,7(8)
		Si5-O5-Si6	143,1(9)
		Si1-O6-Si3	156,0(4)
		Si4-O7-Si5	134,3(7)
		Si6-O8-Si6	134,5(10)
		Si4-O9-Si4	146,5(11)
		Si2-O10-Si6	143,9(7)
		Si2-O11-Si2	148,6(12)
		Si5-O12-Si5	134,6(10)
		Si1-O13-Si2	145,2(9)
		Si1-O14-Si4	153,3(7)

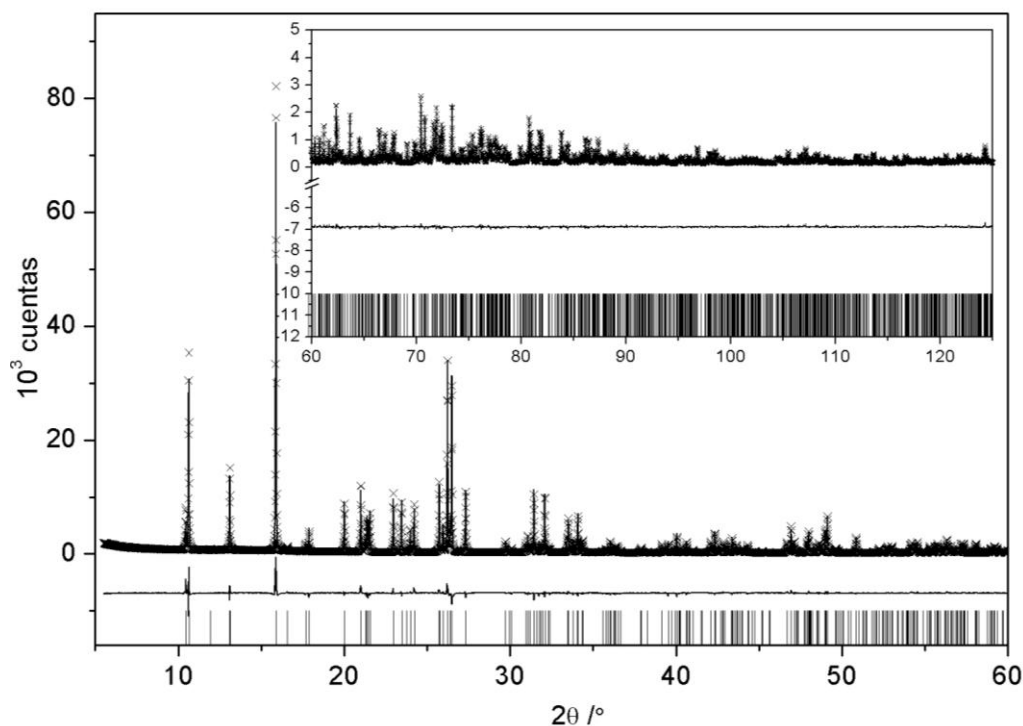


Figura 6.13 Difractogramas de 1E23DMI-ITW: experimental (x) y calculado para la estructura refinada en el grupo espacial *Cm* (línea). La línea inferior muestra la diferencia entre experimental y calculado y las marcas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas. $\lambda=1,5500\text{\AA}$.

Tabla 6.9 Comparación de los desplazamientos químicos de ^{29}Si experimentales y los calculados a partir del promedio de ángulos Si-O-Si determinados por refinamiento Rietveld.

^{29}Si δ exper.	Estructura Refinada				
	sitios	Si-O-Si	^{29}Si δ calc ^a	Δ ppm	
-116,1	No D4R	Si1	157,8	-116,8	-0,7
		Si3	154,0	-114,7	1,4
-108,0	D4R	Si2	144,3	-109,0	-1,0
		Si4	143,4	-108,5	-0,5
		Si5	139,7	-106,4	1,6
		Si6	139,5	-106,3	1,7

^aCalculado a partir de la correlación experimental de Thomas y col.²⁴ a partir de los ángulos Si-O-Si.

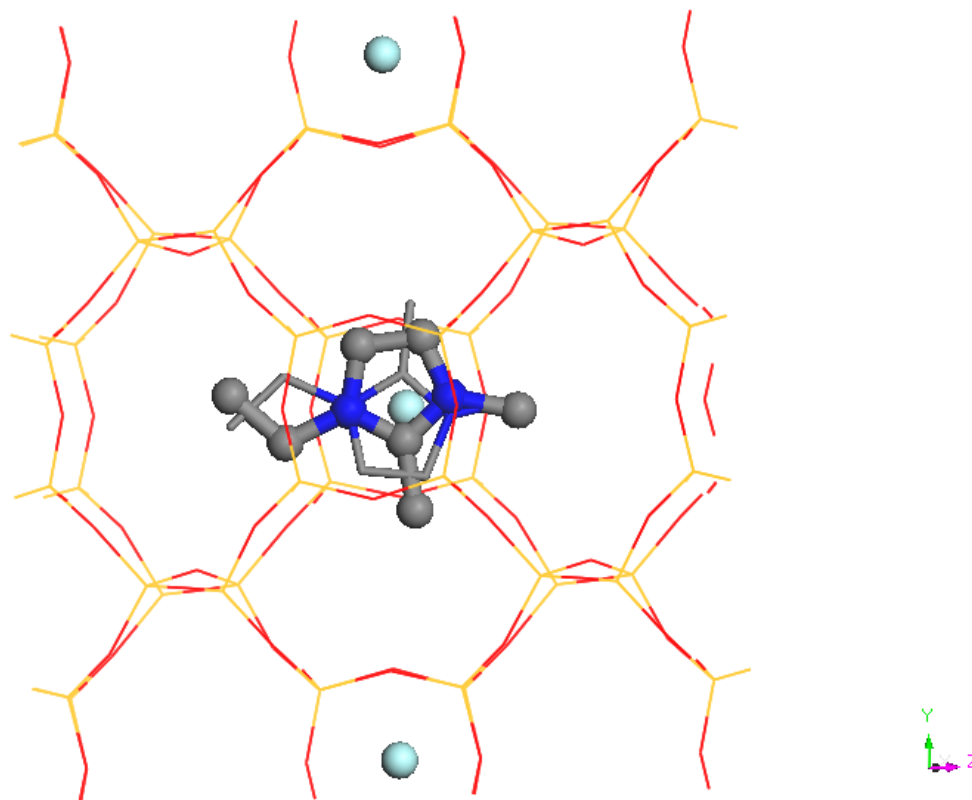


Figura 6.14. Ubicación del catión 1E23DMI ocluido en la zeolita **ITW**, obtenida mediante análisis de Fourier y refinamiento Rietveld. Se muestran dos posiciones simétricas, una en forma de palos y bolas, y la otra solo en forma de palos, Si-amarillo, O-rojo, N-azul, C-gris, F-azul.

6.3.1.6. Análisis térmico y químico. 1E23DMI-MTW.

En la Figura 6.15 se muestra el análisis térmico del material zeolítico 1E23DMI-MTW, en donde podemos observar que la pérdida de masa comienza alrededor de 100°C y donde se puede evidenciar una pérdida total de aproximadamente 27,1 %.

Por otro lado los datos obtenidos a partir del análisis químico se resumen en la Tabla 6.10, en donde se puede observar que los valores teóricos de la relación molar C/N son muy cercanos al experimental, por lo que el catión orgánico se incorpora mayoritariamente intacto al material.

Sin embargo, se puede evidenciar que terminan ocluidas más de seis cationes en la cavidades de zeolita **MTW**, lo que resulta ser un valor demasiado alto de material orgánico para la estructura **MTW**, observado también en el análisis térmico, perdiendo poco más de 27 % de peso total. Esto posiblemente es debido a la presencia de hexafluorosilicato de 1E23DMI, el cual no fue detectado por difracción de rayos X (Figura 6.5) ni por FE-SEM (Figura 6.17, a) y b)), pero sí por RMN de ^{19}F como se verá más adelante (sección 6.3.1.7).

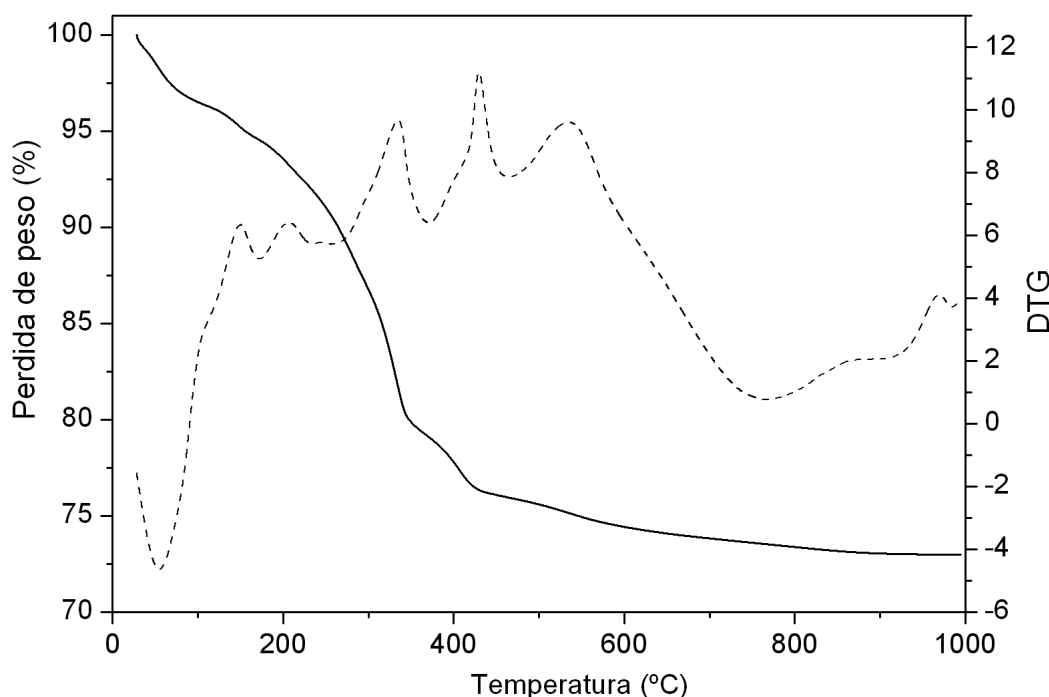


Figura 6.15. ATG y DTG del material 1E23DMI-MTW.

Tabla 6.10. Análisis químico de la zeolita MTW obtenida con el catión 1E23DMI.

%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	TG	Formula empírica ^b
11,93	2,40	4,15	3,3(3,5)	8,0(6,5)	72,9 (74.3)	[C ₇ H ₁₃ N ₂ F] _{6,8} [SiO ₂] ₅₆ ·10.2H ₂ O

^aRelación molar. Los valores teóricos para 1E23DMI vienen dados entre paréntesis.

^bSDA calculado a partir del análisis químico de N, asumiendo que el SDA está intacto, y su carga se compensa con F. El H₂O se ha calculado a partir del exceso de H analizado respecto al del SDA y puede comprender tanto H₂O como OH en SiOH.

Por lo tanto, se realizó un lavado exhaustivo con agua caliente al material 1E23DMI-ITW. En la Tabla 6.11 se muestra su análisis químico, y su análisis termogravimétrico en la Figura 6.16 en donde se puede apreciar que efectivamente al hacer el lavado con agua caliente, se puede lograr disolver el exceso que se tiene de material orgánico, y por lo tanto obteniendo valores más razonables, es decir, se tiene una pérdida total de orgánico de aproximadamente 9,2%, incluyendo un total de ~ 2 cationes por celda unidad.

Tabla 6.11. Análisis químico del material 1E23DMI-MTW lavada con agua caliente.

%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	TG	Formula empírica ^b
4,28	1,07	1,45	3,4(3,5)	10,2(6,5)	90,8 (9,1)	[C ₇ H ₁₃ N ₂ F] _{1,9} [SiO ₂] ₅₆ ·7.03H ₂ O

^aRelación molar. Los valores teóricos para 1E23DMI vienen dados entre paréntesis.

^bSDA calculado a partir del análisis químico de N, asumiendo que el SDA está intacto, y su carga se compensa con F. El H₂O se ha calculado a partir del exceso de H analizado respecto al del SDA y puede comprender tanto H₂O como OH en SiOH.

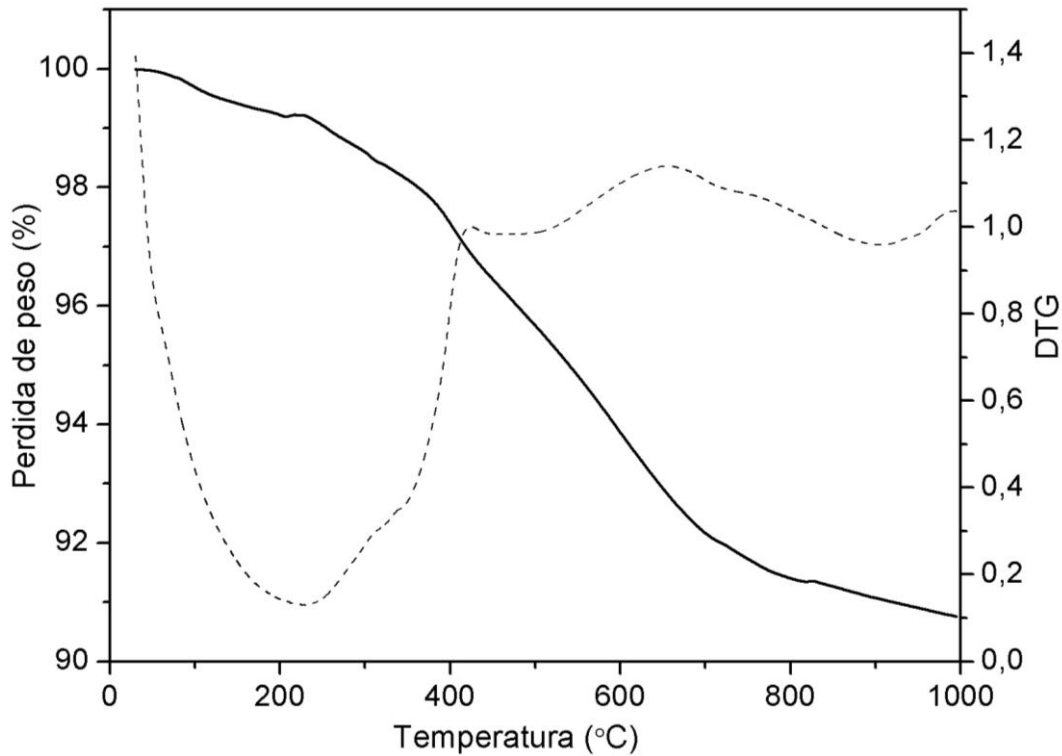


Figura 6.16. ATG y DTG del material 1E23DMI-MTW lavado con agua caliente.

Sin embargo, al realizar difracción de rayos X al material 1E23DMI-MTW-lavado podemos observar como se pierde cristalinidad (Figura 6.17-izquierda), es decir, el material se amorfiza durante el lavado con agua caliente. Esto probablemente es debido a que al disolver el hexafluorosilicato con el agua caliente, el flúor presente en esta fase podría estar disolviendo también la fase zeolítica. Por otro lado, al calcinar el material 1E23DMI-MTW (sin lavar) se mantiene una muy buena cristalinidad y se puede evidenciar la presencia de una fase densa tipo tridimita (Figura 6.17-derecha), que podría resultar de la descomposición del hexafluorosilicato.

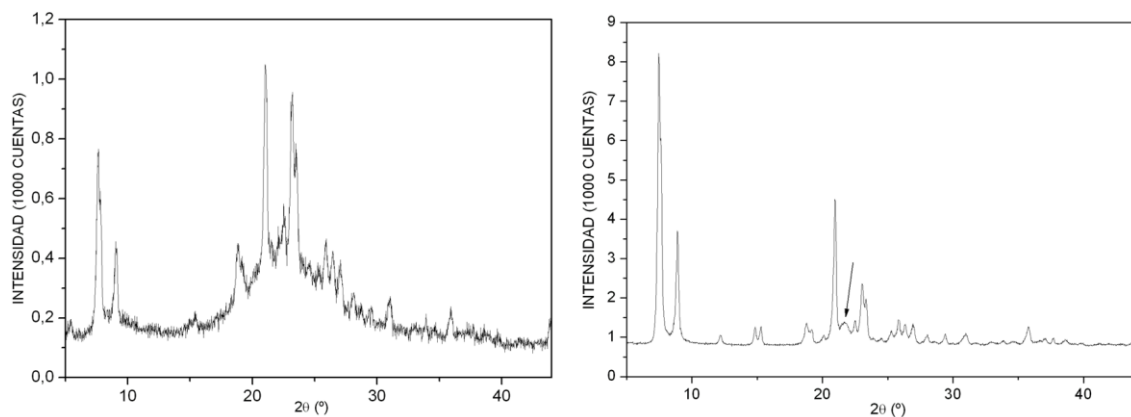


Figura 6.17. Difracción de rayos X del material 1E23DMI-MTW, lavado con agua caliente (izquierda) y calcinado-sin lavar (derecha). La fase densa tipo tridimita se señala con una flecha (izquierda).

6.3.1.6. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM). 1E23DMI-MTW.

En la Figura 6.18 se presentan las imágenes del material 1E23DMI-MTW, antes y después del lavado con agua caliente. En donde se puede observar el gran cambio de cristalinidad, ya que en las imágenes correspondientes al material antes del lavado, se aprecian cristales bien definidos, con gran relación de aspecto. Sin embargo, después de lavar si bien se sigue observando cristales con la misma morfología comentada anteriormente, se puede evidenciar además la presencia de abundante material sin forma definida (probablemente amorfo).

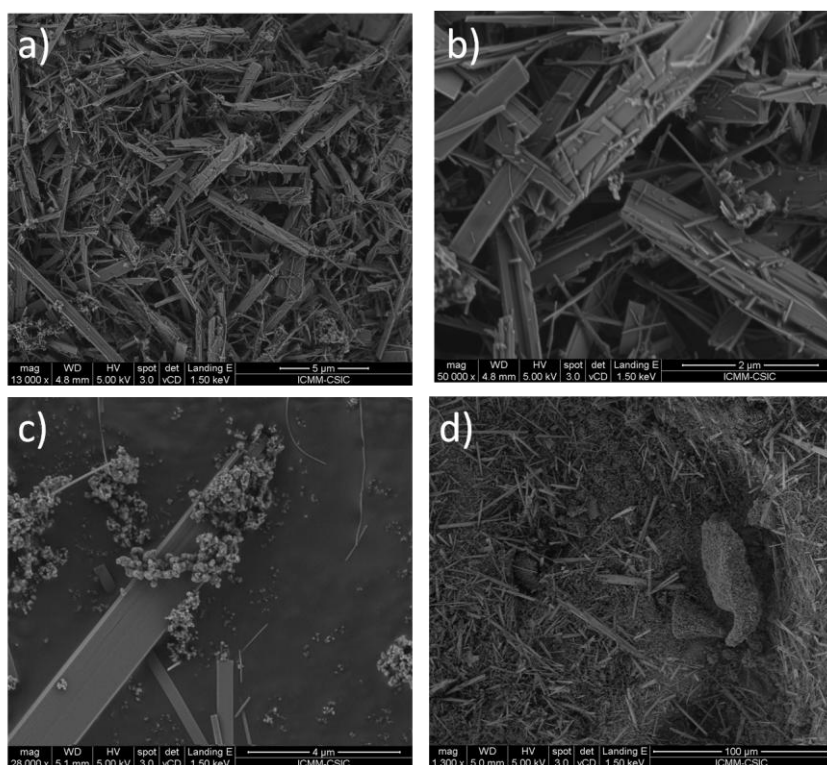


Figura.6.18. Imágenes FE-SEM del material 1E23DMI-MTW, antes (a, b) y después del lavado con agua caliente (c, d).

6.3.1.7. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN), 1E23DMI- MTW.

a) MAS RMN ^{13}C .

En la Figura 6.19 podemos observar la espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{13}C CP MAS RMN del material 1E23DMI-MTW, en donde se aprecian las resonancias correspondientes al anillo aromático (140 - 120 ppm). De igual forma se puede observar las señales, entre 43-8 ppm, correspondientes a los grupos metilo en posición 2 y 3 (C-C y C-N, respectivamente), y al grupo etilo en posición 1, lo que nos sugiere que el catión orgánico se incorpora mayoritariamente

intacto al material. Sin embargo, se puede evidenciar resonancias adicionales (señaladas con flecha, Figura 6.19), muy probablemente debidas a producto degradado.

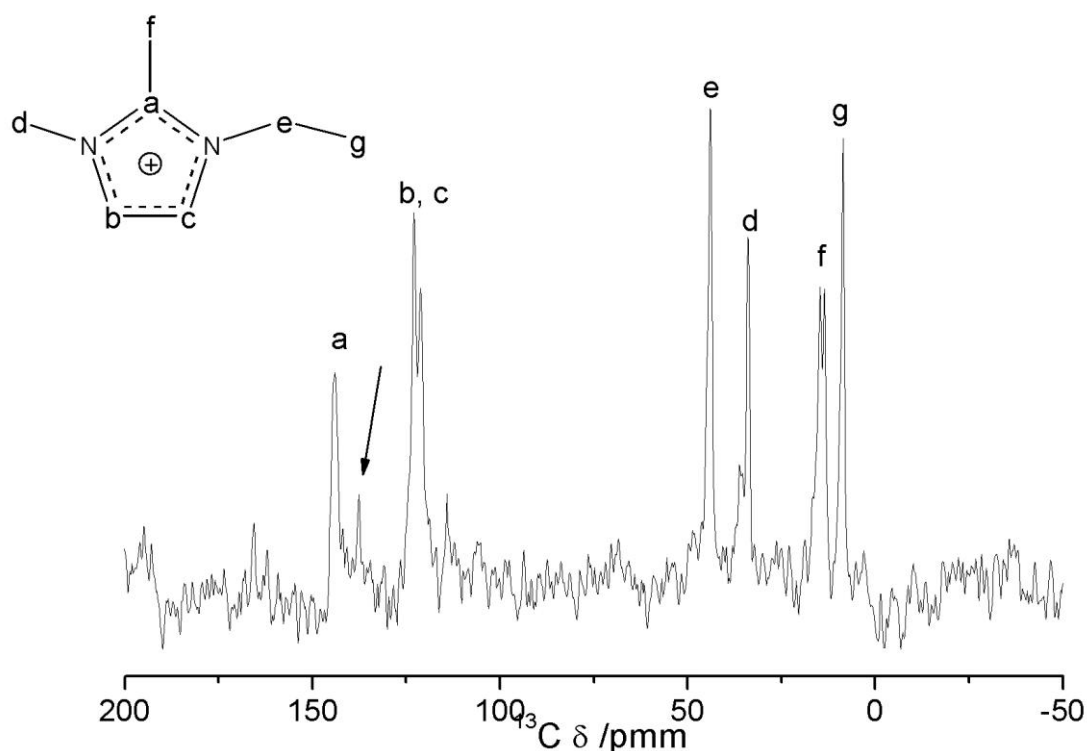


Figura 6.19. Espectro de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS RMN de la zeolita **MTW** obtenida con el catión orgánico 1E23DMI. Posible producto degradado señalado con flecha.

b) MAS RMN de ^{29}Si .

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si del material 1E23DMI-MTW se muestra en la figura 6.20. Se puede apreciar para este material, una resonancia ancha de gran intensidad alrededor de -105 a -116 ppm, perteneciente a especies Q^4 , es decir unidades $\text{Si}[\text{OSi}]_4$ en entornos completamente silíceos. Además, en este mismo material se puede observar la presencia de una resonancia de poca intensidad alrededor de -102 ppm correspondiente a especies Q^3 , es decir, Si en entornos $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}^-]$, evidenciando defectos de conectividad. No se observa Si en otras coordinaciones.

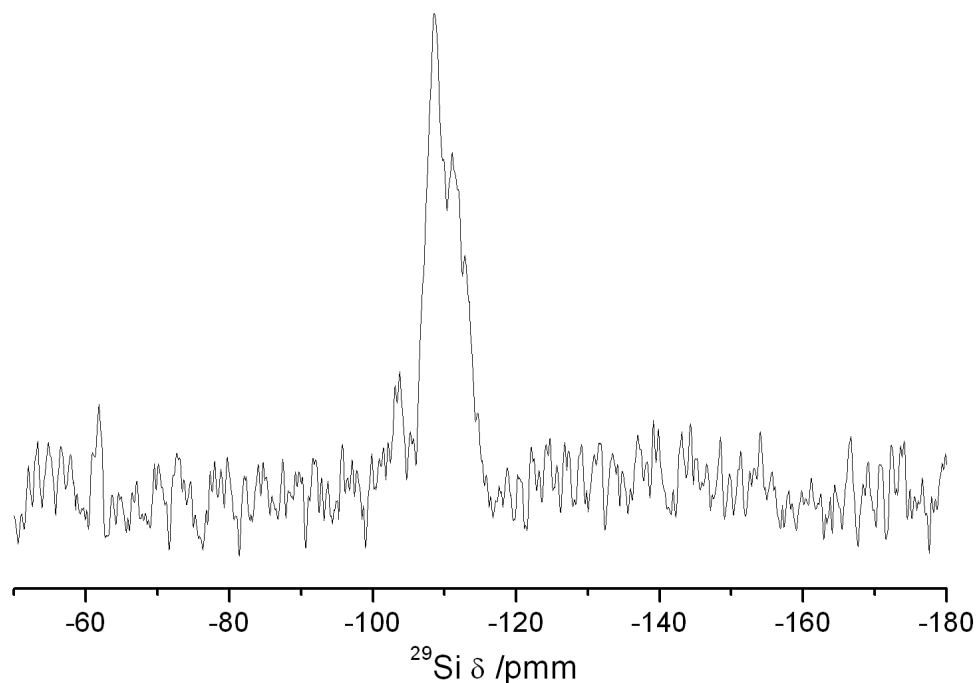


Figura 6.20. Espectro de MAS RMN de ^{29}Si del material 1E23DMI-MTW.

c) MAS RMN de ^{19}F .

En la Figura 6.21 se presenta el espectro de MAS RMN de ^{19}F del material 1E23DMI-MTW, en donde se puede apreciar una banda relativamente ancha alrededor de -77 ppm, la cual es característica a flúor ocluido en cavidades de zeolitas de red silíceas.²⁸ Sin embargo se puede observar en este mismo espectro dos resonancias adicionales, una de ellas de gran intensidad, alrededor de -117 y -126 ppm, indicando la existencia de impurezas, probablemente de Si hexacoordinado que generalmente aparecen en el rango de -90 a -160 ppm.²⁹

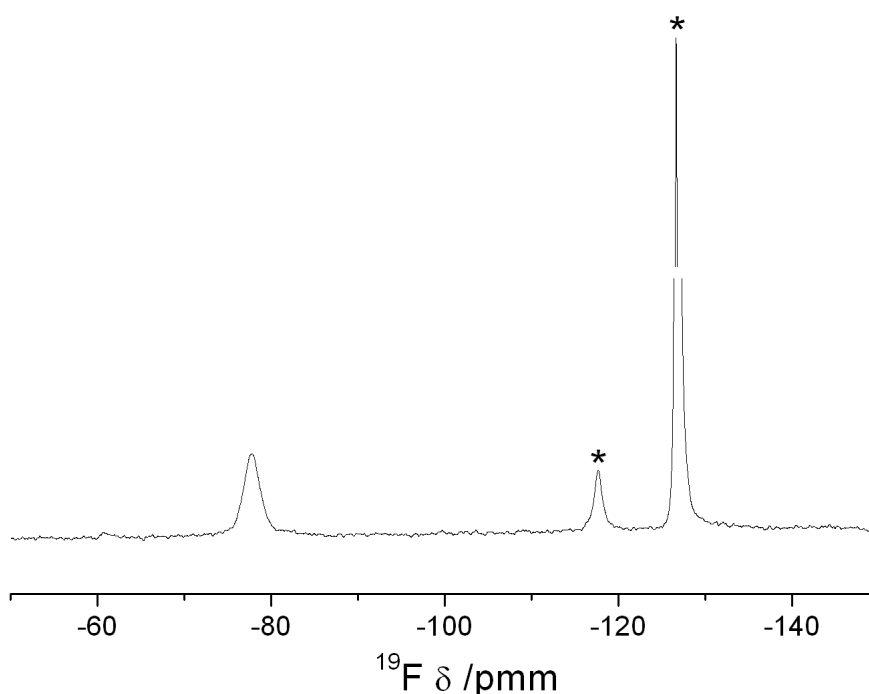


Figura 6.21. Espectro de MAS RMN de ^{19}F del material 1E23DMI-MTW. La impureza de hexafluorosilicato se señala con asteriscos.

La intensidad relativa de F asignado a hexafluorosilicato de 1E23DMI (-117 y -126 ppm) y a F en la zeolita (-77ppm) es de aproximadamente 5,25:1. Suponiendo que la composición química de la zeolita y el hexafluorosilicato es exactamente $|\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{F}|_2[\text{SiO}_2]_{56}$ y $|\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2|_2[\text{SiF}_6]$ es posible entender que el RMN de ^{29}Si , que tiene una mala relación señal/ruido, no muestre la señal del hexafluorosilicato (1.75 Si frente a 56 Si de la zeolita), y en cambio sí se observe en ^{19}F (10,5 F en hexafluorosilicato frente a 2 en la zeolita). El material sintetizado podría contener alrededor de un 15% en peso de hexafluorosilicato, aproximadamente.

6.3.2. Cation 2-isopropil-1,3-dimetilimidazolio (2iP13DMI).

6.3.2.1. DRX.

En la Figura 6.22 se observa el patrón de difracción de rayos X de la zeolita MTW obtenida con el catión 2iP13DMI a relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 4,3 (Figura 6.22-arriba) y a concentraciones más diluidas ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 6,5$), en donde en esta última se detectó la presencia de impurezas (Figura 6.22-abajo), evidenciándose una serie de picos poco intensos que denotan la presencia de K_2SiF_6 (hieratita, ficha 85-1382 de la base de datos JCPDS del International Centre for Diffraction Data). Además en este mismo difractograma, aparece una reflexión relativamente intensa a 21.99° extraña a

MTW y que podría corresponder a la reflexión más intensa de la cristobalita (reflexión(101), cristobalita β , JCPDS# 82-1403).

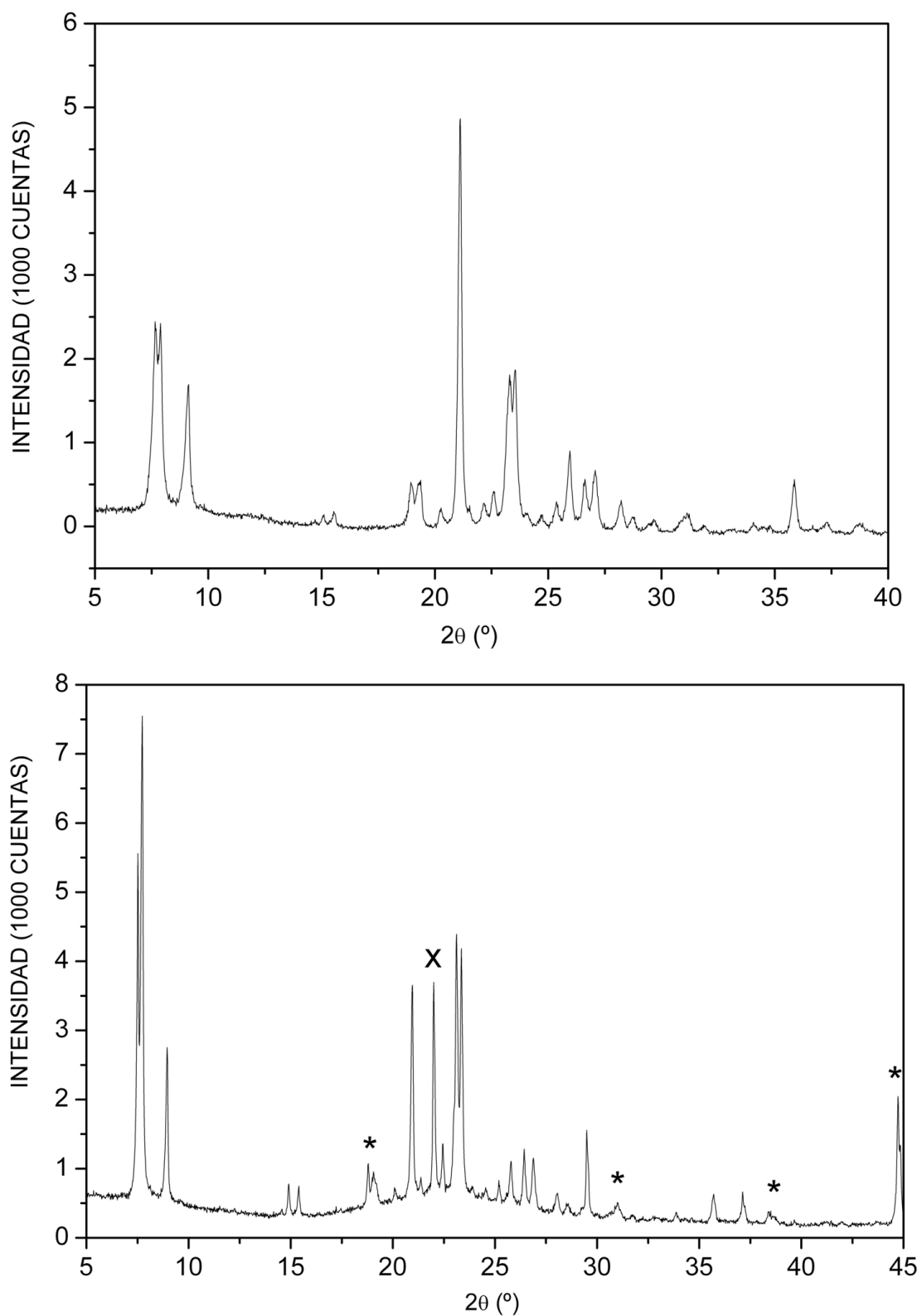


Figura 6.22. Difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en la síntesis de zeolitas utilizando el catión 2iP13DMI. MTW a relación H₂O/SiO₂ = 4,3 (arriba), MTW a H₂O/SiO₂ = 6,5 (abajo), las reflexiones pertenecientes a K₂SiF₆ y cristobalita se señalan con asteriscos y X, respectivamente.

6.3.2.2. Análisis térmico y químico.

En la Figura 6.23 se muestra el análisis termogravimétrico del material 2iP13DMI-MTW, donde se puede observar que la pérdida de peso principal comienza a ocurrir alrededor de 286°C, debido a la combustión/descomposición térmica del material orgánico ocluido dentro de la red zeolítica. La pérdida total de peso fue de 11,4 %. Una pérdida de peso de alrededor del 1% a temperaturas hasta 170°C sugiere la presencia de agua en los canales.

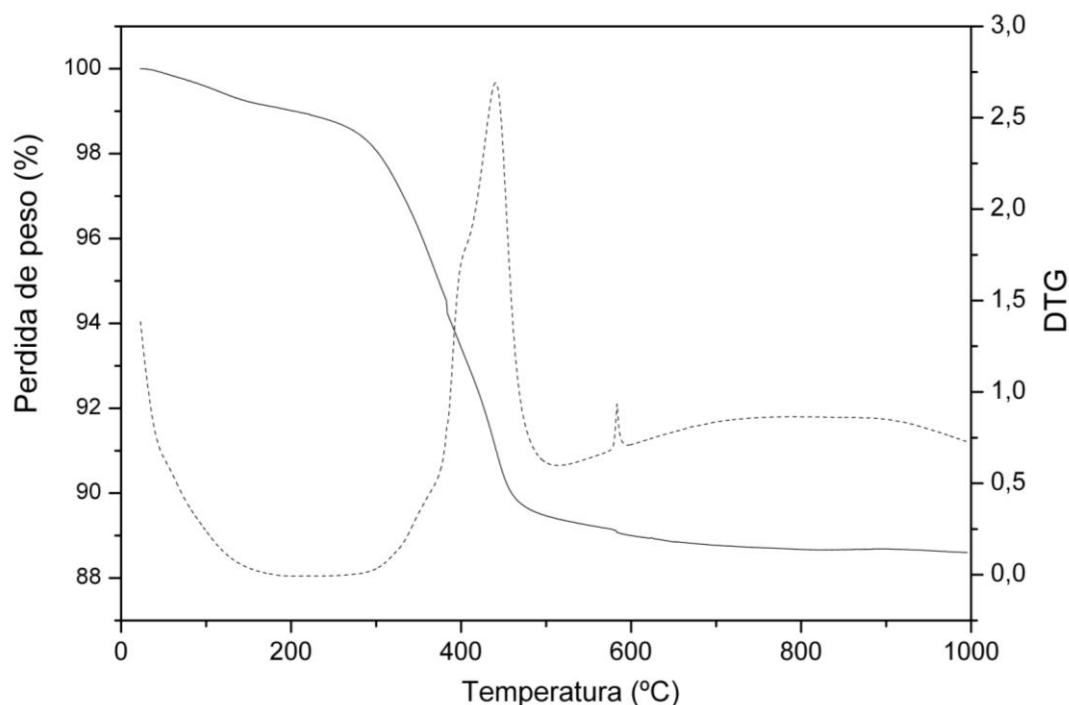


Figura 6.23. ATG y DTG (línea punteada, eje de la derecha) del material 2iP13DMI-ITW

En la Tabla 6.12 se recogen los resultados de análisis químico de la zeolita MTW obtenida con el catión 2iP13DMI, en donde se puede apreciar que el valor de la relación C/N experimental es muy cercano al teórico, lo que nos indica que el catión orgánico termina intacto dentro de las cavidades de la zeolita MTW. Además se puede observar que poco más de 2 cationes se ocluyen por celda unidad de la red zeolítica MTW.

Tabla 6.12. Análisis químico de la zeolita MTW obtenida con el catión 2iP13DMI.

%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	TG	Formula empírica ^b
5,50	1,23	1,57	4,1(4,0)	10,9(7,5)	88,6(88,0)	C ₈ H ₁₅ N ₂ F _{2,1} [SiO ₂] ₅₆ ·7,14H ₂ O

^aRelación molar. Los valores teóricos vienen dados entre paréntesis.

^bSDA calculado a partir del análisis químico de N, asumiendo que el SDA está intacto, y su carga se compensa con F. El H₂O se ha calculado a partir del exceso de H analizado respecto al del SDA y puede comprender tanto H₂O como OH en SiOH.

6.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).

En la Figura 6.24 se muestra las imágenes de FE-SEM de la zeolita **MTW** obtenida con el catión 2iP13DMI a relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 6,5$, donde se observa una curiosa y poco frecuente morfología en forma de “flor” pseudo-hexagonal formada por cristales elongados. La formación de estos policristales podría estar relacionada con la capacidad de la zeolita **MTW** para formar maclas, dando en ocasiones morfologías de estrella pseudo-hexagonal,³⁰ que en este caso parece haberse exacerbado.

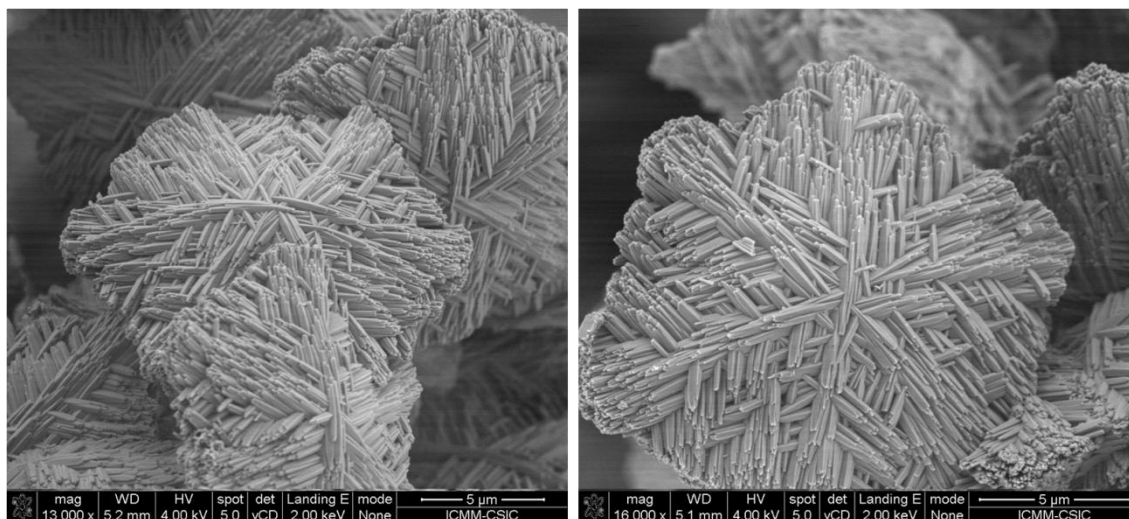


Figura.6.24. Imágenes FE-SEM del material 2iP13DMI-MTW.

6.3.2.4. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN).

a) CP MAS RMN ^{13}C .

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C CP MAS RMN del material 2iP13DMI-MTW se puede observar en la Figura 6.25, la cual nos indica que el catión orgánico termina mayoritariamente intacto dentro de las cavidades de la zeolita **MTW**. Se aprecia las resonancias entre 150 y 111 ppm correspondientes al anillo aromático, una señal alrededor de 36 ppm asignada a los grupos metilo en posición 1 y 3 (C-N) y dos señales alrededor de 25 y 19 ppm correspondiente al grupo isopropil.

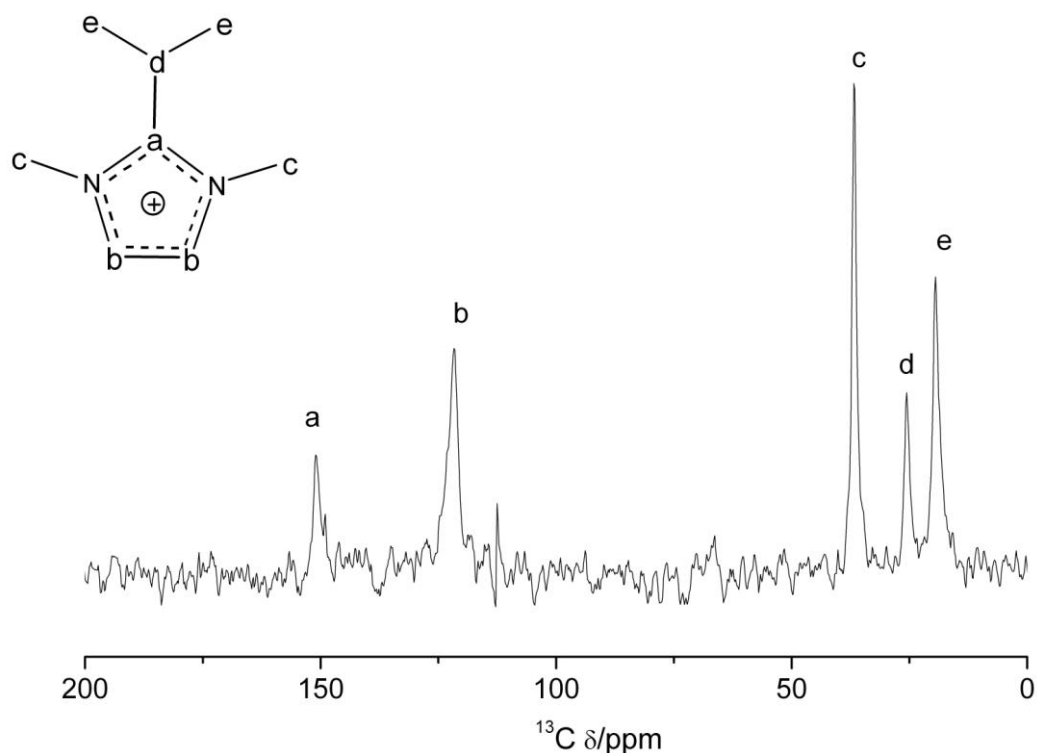


Figura 6.25. Espectro de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS RMN de la zeolita **MTW** obtenida con el catión orgánico 2iP13DMI.

b) MAS RMN de ^{29}Si .

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si del material 2iP13DMI-MTW se muestra en la Figura 6.26. Se puede observar una resonancia ancha de gran intensidad alrededor de -105/-117 ppm, característica de núcleos de Si en unidades $\text{Si}[\text{OSi}]_4$, es decir, especies Q^4 en entornos completamente silíceos. En este material se puede evidenciar la existencia de defectos de conectividad, al observarse una banda ancha entre -95/-104 ppm, correspondientes a especies Q^3 , característica de entornos para el Si tipo $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}]^-$. No se distinguen con claridad resonancias que evidencien Si pentacoordinado o cambiando su coordinación entre 4 y 5.

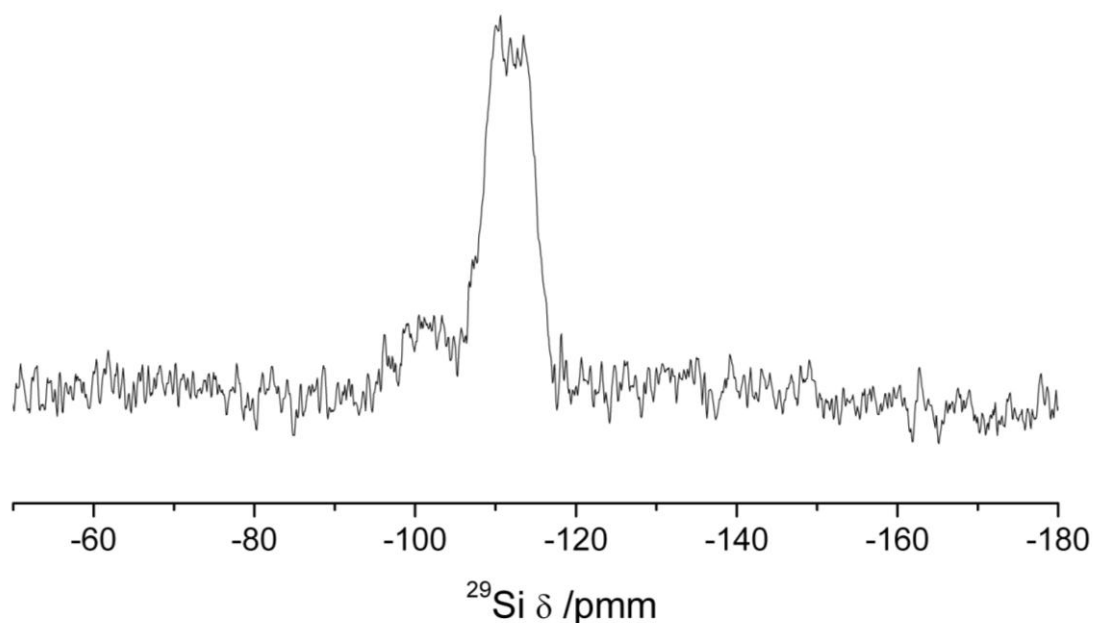


Figura 6.26. Espectro de MAS RMN de ^{29}Si del material 2iP13DMI-MTW

c) MAS RMN de ^{19}F .

En la Figura 6.27 se presenta el espectro de MAS RMN de ^{19}F del material 2iP13DMI-MTW, en donde se puede observar una señal ancha, mostrando al menos un hombro a -75ppm sobre la banda principal a -80 ppm . Esto sugiere una heterogeneidad de sitios para el F en esa zeolita. Por otro lado, se puede observar distintas señales entre -120 a -138 ppm , lo que nos indica que este material, 2iP13DMI-MTW contiene especies hexafluorosilicato aunque no se observaron en esta muestra por DRX (sección 6.3.2.1, Figura 6.22-arriba).

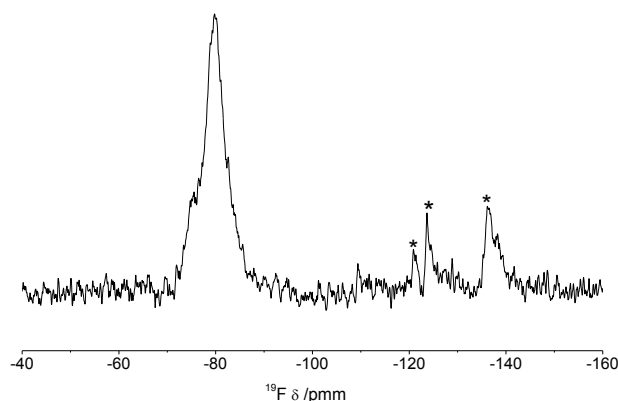


Figura 6.27. Espectro de MAS RMN de ^{19}F del material 2iP13DMI-MTW. La impureza de hexafluorosilicato se señala con asteriscos

6.4. CONCLUSIONES.

El catión 1E23DMI puede producir dos tipos de estructura zeolítica **MTW** e **ITW**, mostrando una buena selectividad hacia esta última fase. Además nuestro sistema sigue la regla de Villaescusa, ya que la fase más porosa (la menos densa), en este caso la **ITW**, se favorece a concentraciones altas, mientras que a concentraciones bajas la fase más densa (**MTW**) se ve favorecida.

Por otro lado los agentes directores de estructura, el catión 1E23DMI y aniones fluoruro, son capaces de transformar la zeolita **MTW** a **ITW**, situación que se ha observado por primera vez, pues comúnmente las transformaciones de fase de la zeolita **ITW** se han observado desde la zeolita **TON**. Además, es la segunda transformación conocida de una zeolita más densa a una menos densa. La transformación no es total porque se produce también la precipitación de una fase no porosa.

El catión presenta una hidrofobicidad media la cual presuntamente provoca una ionización mayor de los enlaces Si-O y por lo tanto permite estabilizar la zeolita **ITW**, ya que parece estar relacionado el desempeño de un catión orgánico como agente director de estructura con su grado de hidrofobicidad.

Por otro lado, el catión 2iP13DMI solo es capaz de hacer cristalizar la fase zeolítica **MTW** bajo distintas concentraciones. Para este mismo material se pueden apreciar impurezas de K^+ presente en el medio, posiblemente debido al uso de metanol para el lavado del catión.

6.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. P. A. Barrett, T. Boix, M. Puche, D. H. Olson, E. Jordan, H. Koller, M. A. Cambolor, *Chem. Com.*, **2003**, 2114-2115.
2. C. M. Zicovich-Wilson, F. Gándara, A. Monge, M. A. Cambolor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3461-3471.
3. A. Rojas, E. Martínez-Morales, C. M. Zicovich-Wilson, M. C. Cambolor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134,2255-2263.
4. A. Moini, K.D. Schmitt, E.W. Valyoscik, R.F. Polomski, *Zeolites*, **1994**, 14, 504-511.
5. M. A. Cambolor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.*, **1999**, 9, 59-76.
6. C. A. Fyfe, H. Gies, G. T. Kokotailo, B. Marler, D. E. Cox, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 3718.
7. X. Yang, M. A. Cambolor, Y. Lee, H. Liu, D. H. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10403.
8. I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis, S. I. Zones, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1805.
9. P. M. Piccione, C. Laberty, S. Yang, M. A. Cambolor, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 10001.
10. Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **1996**, 6, 213-229.
11. H. Z. Sommer, H. I. Lipp, L. L. Jackson, *J. Org. Chem.*, **1971**,36, 824
12. T.L. Amyes, S.T. Diver, J.P. Richard, F.M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,126, 4366-4374.
13. A. E. Blum, R. A. Yund, A. C. Lasaga, *Geochim, Cosmochim. Acta*, **1990**, 54, 283.
14. H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7512.
15. P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, **1985**,18, 367.
16. B. H. Toby, *J. Appl. Cryst.*, **2005**, 38, 1040.
17. A. Altomare, R. Caliandro, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, *EXPO2004*,v. 2.1, *A program for automatic solution and refinement of cristal structure*, Istituto di Cristallografia, Bari, Italia, **2004**.
18. A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gugliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 32, **1998**,115-119

-
19. A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gugliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.*, **32**, **1998**, 339-340
 20. A. Altomare, C. Giacovazzo, A.G.G. Moliterni, R. Rizzi, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **109**, **2004**, 125-132
 21. A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR, **1994**, 86-748.
 22. B. H. Toby, *J. Appl. Cryst.* **2001**, **34**, 210.
 23. C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, **1982**, **15**, 615-620.
 24. P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hasting, *J. Appl. Cryst.*, **1987**, **20**, 79-83.
 25. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. N. Koseki, K. A. Matsunaga, , S. J. NguyenSu, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **1993**, **14**, 1347-1363.
 26. ChemBio3D Ultra v. 11.0.1, <http://www.cambridgesoft.com>.
 27. J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, **102**, 158-162.
 28. M. A Camblor, P. A. Barrett, M. J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, *Micropr. Macropor. Mater.*, **2001**, **48**, 11-22.
 29. R. K. Harris, P. Jackson, *Chem. Rev.* **1991**, **91**, 1427-1440.
 30. S. Ritsch, N. Ohnishi, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, Y. Kubota, and Y. Sugi. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 3958-3965.

7. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO EL CATIÓN 2-ETIL-1,3,4-TRIMETILIMIDAZOLIO (2E134TMI) COMO AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA.

7. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO EL CATIÓN 2-ETIL-1,3,4-TRIMETILIMIDAZOLIO (2E134TMI) COMO AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA.

7.1. INTRODUCCIÓN.

Desde el descubrimiento de la compleja estructura de la zeolita Beta que comprende un intercrecimiento desordenado de varios polimorfos, uno de ellos quiral,¹ la síntesis de materiales zeolíticos quirales ha sido un gran reto en este tipo de investigaciones. La importancia del control estereoquímico surge del hecho de que las moléculas quirales normalmente provocan una diferente respuesta en los seres vivos dependiendo de su quiralidad, un fenómeno ya reconocido hace 150 años por Pasteur.³ Una zeolita quiral posee una estructura no superponible con su propia imagen especular, por lo tanto, existen dos imágenes especulares (enantiómeros). Una zeolita homoquiral, es decir, una zeolita que esté formada por una de las imágenes especulares, podría potencialmente ser utilizada en química asimétrica para transferir su quiralidad a los productos de un proceso químico o físico que pueda ocurrir dentro de sus cavidades, siempre y cuando las dimensiones de poro sean adecuadas. También es razonable que una zeolita homoquiral sea capaz de adsorber selectivamente o preferentemente un enantiómero, en un proceso de separación para la resolución de racémicos. En este capítulo presentamos el estudio de síntesis de zeolitas usando el catión 2-etil-1,3,4-trimetilimidazolio (2E134TMI, Figura 7.1) que, entre otras cosas, ha permitido la síntesis de la zeolita HPM-1. Esta zeolita, HPM-1, como veremos más adelante, es la primera zeolita quiral de base silíceo con un poro helicoidal, presenta el tipo estructural **STW**, y posee una alta estabilidad térmica e hidrotérmica. También ha permitido la síntesis de HPM-2, un nuevo material laminar que al calcinar produce la zeolita **MTF** por condensación topotáctica.

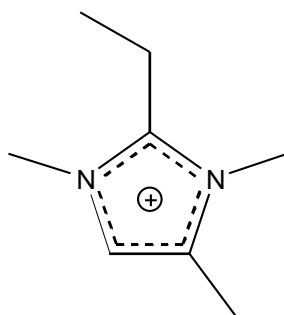


Figura 7.1. Cation orgánico 2-etil-1,3,4-trimetilimidazolio (2E134TMI) utilizado como agente director de estructura en la síntesis de zeolitas puramente silíceas.

7.2. RESULTADOS DE LAS SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO FLURURO.

Las reacciones de síntesis se llevaron a cabo según se ha descrito en el apartado correspondiente al procedimiento experimental (sección 3.1.3), pero en este caso variando la temperatura (150, 175 y 185°C).

La composición final del gel de síntesis fue:



donde SDA es el catión orgánico 2E134TMI y x es la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ que se ha variado entre 3,3 y 10.

7.2.1. Síntesis a 150°C.

En la tabla 7.1 se presenta el sumario de resultados obtenidos en la síntesis de zeolitas utilizando el catión 2E134TMI a 150°C.

Tabla 7.1. Resumen de los resultados en la síntesis de zeolitas a 150°C utilizando el catión 2E134TMI como agente director de estructura.

<i>Experimento</i>	<i>H₂O/SiO₂</i>	<i>Tiempo (días)</i>	<i>Fase obtenida</i>
AZ062	3,3	6	Amorfo
		13	Amorfo
AZ18802	3,3	20	Amorfo + HPM-1
AZ18803		23	Amorfo + HPM-1
AZ087	3,9	31	Fase desconocida
AZ107	6,2	44	HPM-2
		78	HPM-2+(ITW)
AZ065	6,5	3	Amorfo
		13	Amorfo
		30	Fase desconocida

Se puede observar en la Tabla 7.1 que para obtener alguna fase cristalina utilizando el catión 2E134TMI a la temperatura de síntesis de 150°C, es necesario mantener el calentamiento durante un tiempo muy largo. Se aprecia en esta misma tabla que a relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 6,5 y 3,9 (a 30 y 31 días, respectivamente) se obtiene una fase semicristalina que no se ha podido identificar ni tampoco caracterizar debido a la escasa cristalinidad del material, como se puede observar en la Figura 7.2 correspondiente a los difractogramas de estas fases.

Por otro lado, es posible evidenciar que a una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 6,2 y a un tiempo de cristalización de 44 días se obtiene la fase HPM-2 (pre-MTF), la cual es un nuevo material laminar precursor de la zeolita MTF (ver caracterización, apartado 7.3.1).

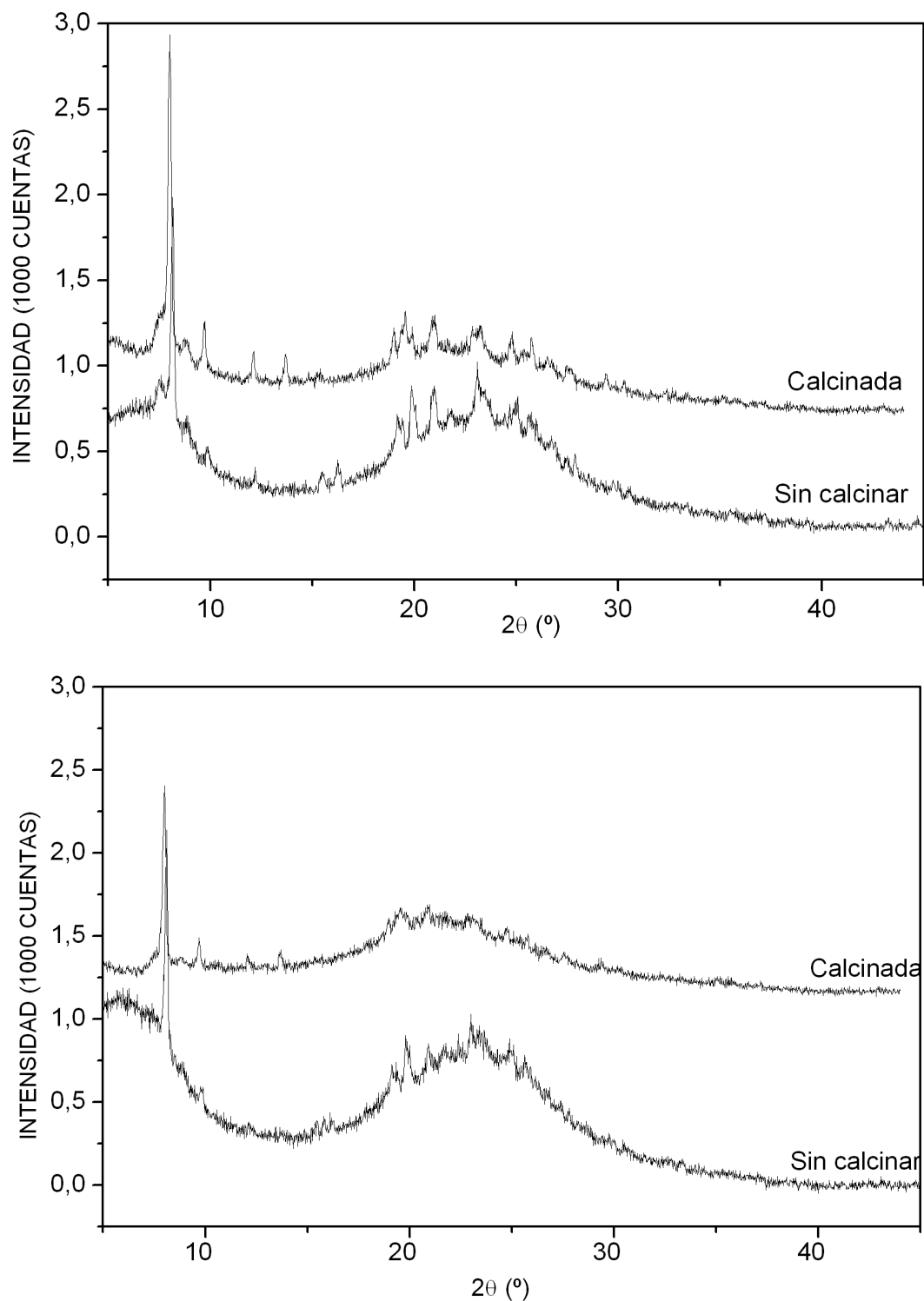


Figura 7.2. Difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en la síntesis de zeolitas utilizando el catión 2E134TMI. Fases desconocidas semicristalinas antes y después de calcinar: a 31 días de cristalización y una relación $H_2O/SiO_2=3,9$ (arriba); a 30 días de cristalización y una relación $H_2O/SiO_2=6,5$ (abajo).

Cabe mencionar que los tiempos de cristalización ensayados para la obtención de esta fase fueron los más largos estudiados en esta Tesis doctoral (44 y 78 días). Por último, en las condiciones de mayor concentración ensayadas, se produce otro nuevo

material con escasa cristalinidad (HPM-1, ver más adelante) a tiempos también bastante largos (Figura 7.3).

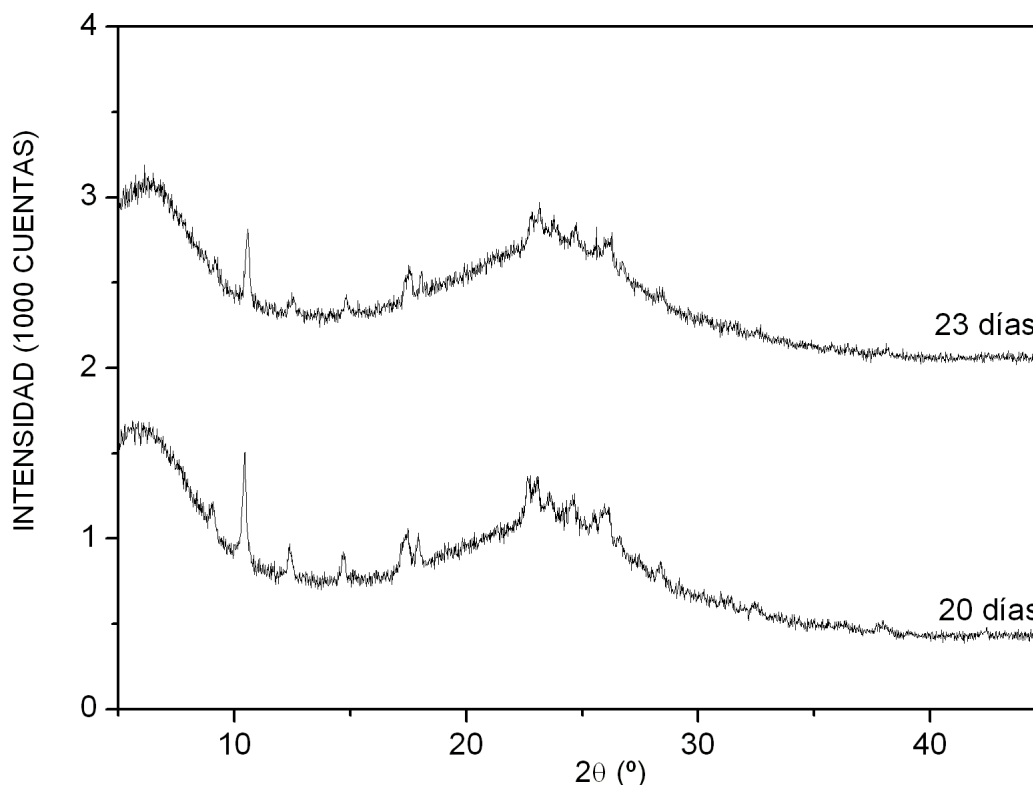


Figura 7.3. Difracción de rayos X de la zeolita HPM-1 semicristalina, obtenida a relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,3$, y tiempos de cristalización largos.

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 7.1, es importante destacar que la temperatura de 150°C empleada en estos estudios no favorece un buen rendimiento del catión 2E134TMI como agente director de estructura en estas condiciones de síntesis, requiriendo en este caso, mayores tiempos de cristalización. Sin embargo, dado que aparecen signos de tres nuevas fases se decidió modificar las condiciones de síntesis para obtener mejores resultados en tiempos de cristalización moderados

7.2.2. Síntesis a 175 y 185°C.

Como se ha comentado en el apartado anterior, para la obtención de una fase zeolítica utilizando el catión 2E134TMI como agente director de estructura a tiempos de cristalización moderados se hace necesaria la optimización de las condiciones de síntesis. En este sentido, investigamos el efecto de aumentar la temperatura de cristalización a 175°C y 185°C. En la tabla 7.2 se resumen los resultados alcanzados en

la síntesis de zeolita utilizando el catión 2E134TMI a una temperatura de síntesis de 175°C y 185°C.

Tabla 7.2. Resumen de los resultados en la síntesis de zeolitas a 175 y 185°C utilizando el catión 2E134TMI como agente director de estructura.

<i>Experimento</i>	<i>H₂O/SiO₂</i>	<i>Tiempo (días)</i>	<i>Fase obtenida</i>
AZ18801	3,3	13	HPM-1 (+ITW)
AZ18801A		23	HPM-1 (+ITW)
AZ29601	3,8	2	HPM-1 + amorfo
AZ29001	4,0	3	HPM-1
AZ29002		5	HPM-1
AZ29004		7	HPM-1
AZ29005		12	HPM-1 (+ITW)
AZ193		4,5	11
AZ299 ^a	4,8	17	HPM-1+ITW
		2	HPM-2
		5	HPM-2
AZ196	5,5	7	HPM-2
		16	HPM-1
AZ249	5,7	7	HPM-1
		11	HPM-1 (+ITW)
		39	ITW
AZ18001 ^b	5,9	21	HPM-2 + ITW
AZ18002		32	ITW
AZ304	10	4	HPM-2
		17	HPM-2 + fase densa ^c
		28	Fase densa ^c + HPM-2
AZ314	10	3	Amorfo + HPM-2
		5	HPM-2
AZ29602 ^{d, e}	3,8	3	HPM-1
AZ29603 ^d		3	HPM-1

^aSíntesis a 185°C.

^bSíntesis utilizando semillas de la fase HPM-2 obtenida a 150°C (AZ10702). La proporción de semillas fue el 1% con respecto a SiO₂.

^cFase densa tipo tridimita.

^dAlrededor de 10g de gel de síntesis dentro del autoclave (en lugar de los 2g habituales). ^eSíntesis utilizando semillas de la fase **STW** (AZ29002). La proporción de semillas fue del 1% con respecto a SiO₂.

Como se observa en la tabla, a 175°C se obtienen resultados mucho más interesantes que a 150°C. Por un lado, se reducen claramente los tiempos de cristalización y, por otro lado, se obtienen en forma pura hasta 3 fases cristalinas en función del grado de concentración del gel de síntesis y el tiempo de cristalización. Por contra, no se observan indicios de lo que habíamos denominado “fase desconocida” en la Tabla 7.1.

Para concentraciones altas y tiempos de cristalización relativamente cortos se obtiene la nueva zeolita quiral HPM-1,^{4, 5} que es metaestable frente a la zeolita **ITW**, favoreciéndose la transformación al disminuir la concentración y aumentar el tiempo de cristalización. Aún así, se observa que la ventana de tiempos y concentraciones en los

que se puede obtener HPM-1 pura es moderadamente amplia. Como veremos más adelante, la zeolita HPM-1 posee el tipo estructural **STW** (cuyo “material tipo”⁶ es el germanosilicato SU-32).⁵⁴

Al aumentar la relación agua/sílice se favorece claramente el material laminar HPM-2,⁷ que es metaestable frente a fases densas o frente a **ITW**. Es posible también obtener este material a concentraciones intermedias (agua/sílice=5,9) mediante siembra, aunque en competencia con **ITW** o empleando mayores temperaturas (185°C).

En resumen, observamos con el catión 2E134TMI algo curioso: a 150°C actúa muy pobremente como agente director de estructura o promotor de la cristalización, permitiendo sólo a tiempos muy largos obtener sólidos semicristalinos o el material laminar HPM-2. Sin embargo, a 175°C se observa un cambio drástico en este comportamiento, tanto desde el punto de vista de la velocidad de cristalización como de la naturaleza de las fases obtenidas siendo posible obtener en muy poco tiempo tanto la nueva zeolita quiral HPM-1 como el material laminar HPM-2, en función del grado de concentración del gel de síntesis. Además, a tiempos largos ambas fases se pueden transformar en **ITW** o, para concentraciones bajas, en fases densas tipo tridimita. Este comportamiento es un tanto atípico en la síntesis de zeolitas silíceas en medio fluoruro donde, generalmente, para temperaturas en el rango 135-175°C, un aumento de la temperatura produce un aumento de la velocidad de cristalización pero no un cambio de selectividad.⁸

Respecto a las fases obtenidas en función del grado de concentración del gel, hay que decir que la regla de Villaescusa se aplica a zeolitas y HPM-2 no lo es. Los experimentos solamente muestran que las fases densas tipo tridimita están claramente favorecidas a concentraciones bajas y la HPM-1 a concentraciones altas. Respecto a la transformación de fase HPM-1 => **ITW** hay que decir que **ITW** es más densa (FD= 18,1 T/1000 Å³) que **STW** (FD= 15,2 T/1000 Å³) y tiene una menor proporción de dobles anillos de 4 tetraedros (67% de los Si en **ITW** pertenecen a un D4R, frente a 80% en **STW**), por lo que cabe esperar que sea más estable **ITW**, como resulta ser.

Debido al interés de obtener mayor cantidad del material zeolítico de la fase HPM-1, para realizar distintas caracterizaciones y examinar si es posible obtener esta fase pura en volúmenes mayores, se ha realizado un estudio de escalado. Cabe mencionar que en cada una de las síntesis que se ha realizado en este trabajo, la cantidad promedio del gel precursor de la zeolita que se coloca en las autoclaves es de unos 2,0 g. Podemos observar a través de la Tabla 7.3, que es posible obtener la zeolita HPM-1

pura, escalando la cantidad de gel a tiempos cortos de cristalización (3 días) con o sin semillas (experimentos AZ290602 y AZ29603, respectivamente).

Por otro lado, a lo largo de este trabajo de investigación hemos observado que el rendimiento de un catión orgánico utilizado como agente director de estructura además de depender de su forma, tamaño y rigidez conformacional, puede estar afectado por la hidrofobicidad. A medida que la hidrofobicidad aumenta, la eficiencia como SDA del catión orgánico, que favorece la cristalización de ciertas estructuras zeolíticas con unidades D4R, disminuye (en nuestro caso la zeolita **ITW**⁹ o **STW**) Por tanto, se ha realizado el estudio sobre transferencia de agua a cloroformo para el catión 2E134TMI (en forma ioduro), con el fin de conocer su grado de hidrofobicidad, siguiendo la metodología descrita por Kubota y colaboradores.¹⁰

En la Tabla 7.3 se presenta el resultado obtenido en la transferencia de agua a cloroformo del catión 2E134TMI en forma ioduro.

Tabla 7.3. Transferencia de agua a cloroformo.

<i>SDA</i>	$(C+N)/q^a$	<i>Transferencia (%)</i>
2E134TMI	10	21,60

^aRelación de C más N por la carga del catión (*q*).

Se puede observar en la Tabla 7.4, que el catión 2E134TMI muestra una transferencia media de agua a cloroformo, similar a la de los cationes imidazolio pequeños del capítulo 5, que coincide con su buen comportamiento como agente director de estructura de zeolitas con D4R (**STW**, **ITW**). Esto parece corroborar la idea de que una hidrofiliidad intermedia-alta favorece la formación de zeolitas que presentan en su estructura cavidades de doble anillos de cuatro tetraedros (D4R), que son poco favorables para composiciones silíceas debido a las tensiones Si-O-Si. Sin embargo, estas fases zeolíticas son capaces de cristalizar y ser muy estables, debido a los efectos de transferencia de carga en la zeolita producido por las interacciones SDA/red (*host/guest*), originando una polarización de los enlaces Si-O, tornándolos más iónicos y así relajando las tensiones estructurales, para lo cuál puede ser beneficioso el uso de cationes de hidrofiliidad intermedia-alta.

7.3. HPM-2 (pre-MTF)

7.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE HPM-2 (pre-MTF).

7.3.1.1. Difracción de rayos X.

En la Figura 7.4 se muestra el patrón de difracción de rayos X del material HPM-2 tal y como se sintetiza y después de calcinar. Llama la atención que el material antes de calcinar muestra un patrón de difracción con reflexiones generalmente muy anchas y solapadas indicando aparentemente una pobre cristalinidad. Sin embargo, después de calcinar se produce un cambio drástico, observándose un patrón mucho mejor definido y con buena cristalinidad, aunque es claro que contiene reflexiones anchas y estrechas. Además las posiciones de las reflexiones cambian mucho antes y después de calcinar. El patrón de difracción del material calcinado se ha identificado como correspondiente a la zeolita MCM-35 (MTF), cuya estructura y síntesis en forma puramente silíceas se reportó en 1999 usando hexametilenoimina como agente director de estructura.¹¹

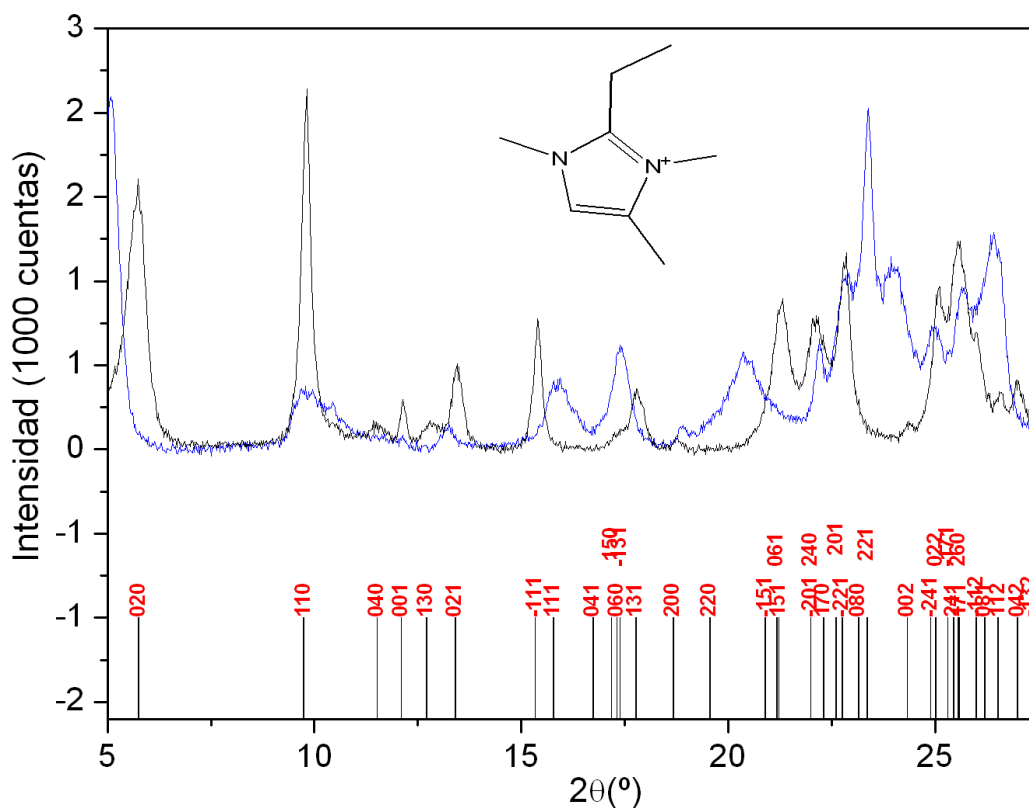


Figura 7.4. Patrones de difracción de rayos X del material HPM-2 antes (azul) y después de calcinar (negro), sintetizado con 2E134TMI. Las marcas indican las reflexiones en el grupo espacial $C2/m$ permitidas para la zeolita MTF calcinada.¹¹

La Figura 7.5 presenta los patrones de difracción de rayos X de la zeolita **MTF** puramente silíceo sintetizada con hexametilénimina y NH_4F^{11} antes y después de calcinar. A diferencia de lo observado para HPM-2, en este caso los patrones de difracción antes y después de calcinar son muy coincidentes, observándose solamente un aumento de intensidad en las reflexiones a bajo ángulo al eliminar el material orgánico (algo típico de zeolitas debido al aumento de contraste entre la red y las cavidades vacías). En ambas figuras se han incluido marcas que indican las posiciones de las reflexiones permitidas en el grupo espacial $C2/m$ para la zeolita **MTF** ($a=9.49998$, $B=30.7096$, $c=7.31333$ Å, $\beta=91.7113^\circ$)¹¹.

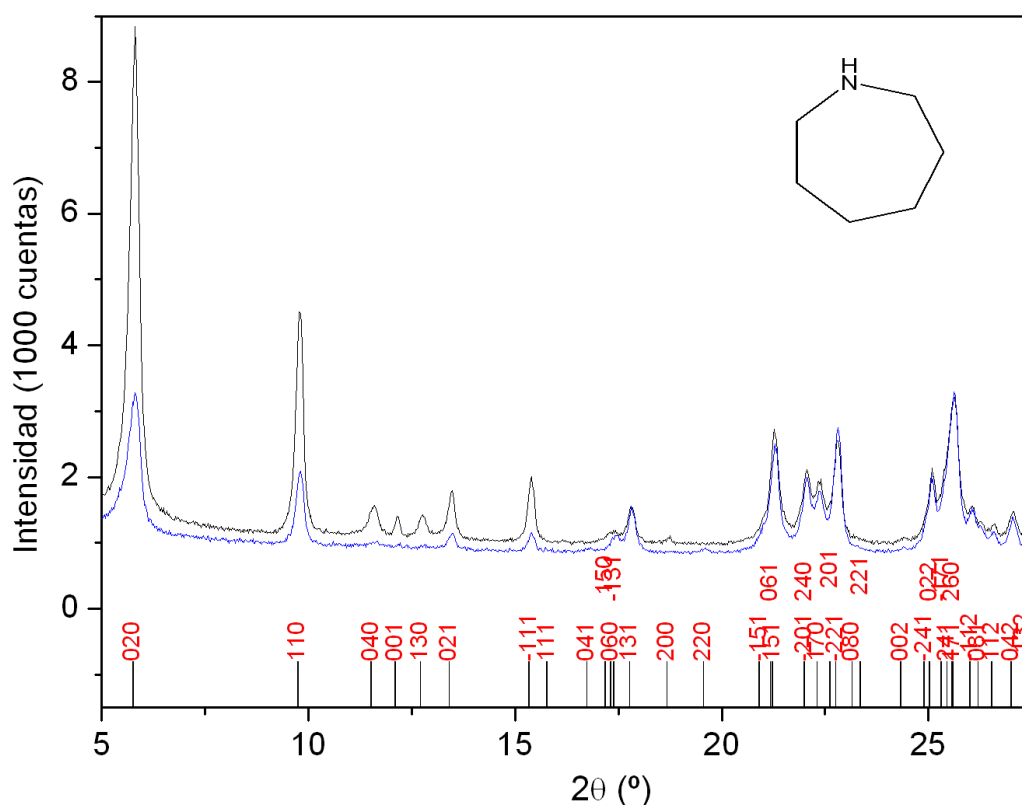


Figura 7.5. Patrones de difracción de una zeolita **MTF** puramente silíceo sintetizada con hexametilénimina de acuerdo con la literatura, antes (azul) y después (negro) de calcinar. Las marcas indican las reflexiones permitidas para la zeolita **MTF** calcinada en el grupo espacial $C2/m$.¹¹

Una comparación directa del material HPM-2 calcinado con la zeolita **MTF** calcinada se muestra en la figura 7.6 y permite concluir sin lugar a dudas que HPM-2 calcinada presenta el tipo estructural **MTF**. Además, se observa en ambos materiales que las reflexiones ($0k0$) son anchas, mientras que las reflexiones con $k=0$ son relativamente estrechas (fácilmente apreciable en la reflexión (001) a $2\theta=12.3^\circ$). El artículo que describe la síntesis y resolución estructural de **MTF** mencionado anteriormente atribuyó

ese efecto a una morfología de los cristales en forma de placas muy finas en la dirección cristalográfica [010].¹¹ Un cálculo del tamaño de dominios cristalinos coherentes a partir de la anchura a media altura de las reflexiones (020) y (040) usando la ecuación de Scherrer sugiere tamaños de cristal inferiores a 20 nm en la dirección [010]. En cambio, el mismo análisis sobre la reflexión (001) indica que los dominios cristalinos son muy anisotrópicos (tamaño del orden de 60nm en la dirección [100]). A pesar de las limitaciones del método de Scherrer (ver métodos, sección 3.2.1), veremos en la sección siguiente que HPM-2 efectivamente cristaliza en forma de placas muy delgadas.

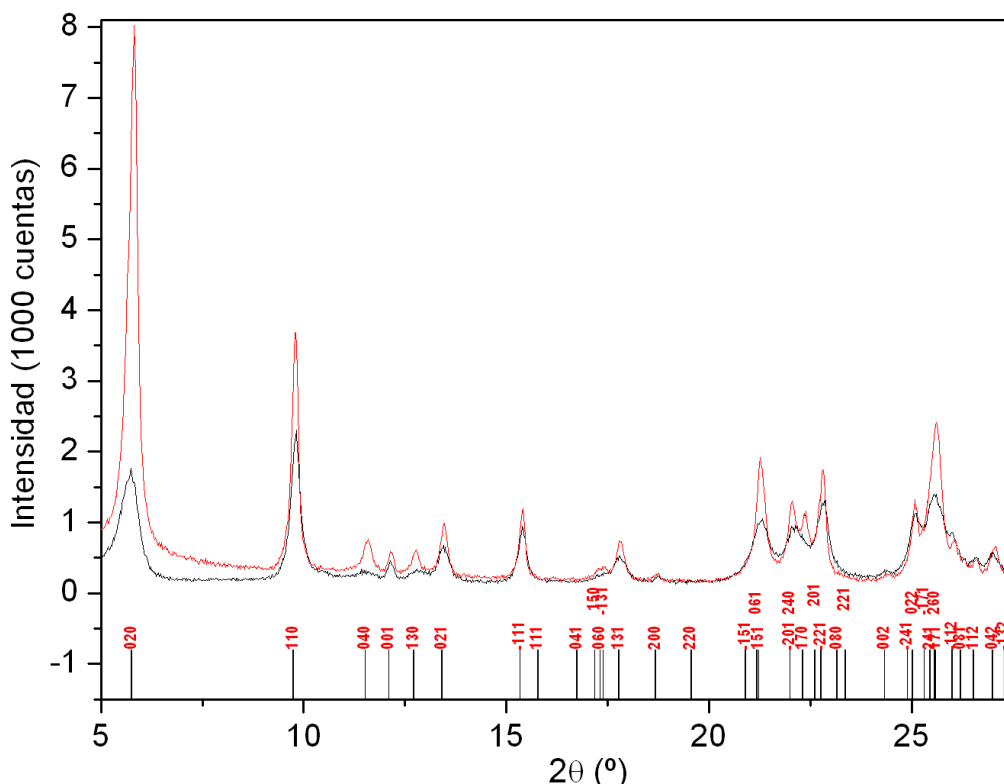


Figura 7.6. Patrones de difracción de una zeolita **MTF** puramente silíceas sintetizada con hexametiliminina de acuerdo con la literatura (rojo) y de HPM-2 calcinada sintetizada con 2E134TMI (negro). Las marcas indican las reflexiones permitidas para la zeolita **MTF** calcinada en el grupo espacial $C2/m$.¹¹

Por otro lado, los cambios que se producen en HPM-2 al calcinar sugieren que la estructura del material sin calcinar no se corresponde con la estructura **MTF** (a diferencia del material sintetizado con hexametiliminina, Figura 7.5). Como veremos en esta sección, lo más probable es que HPM-2 sin calcinar sea un material laminar que al calcinar da lugar a **MTF** por condensación de silanoles. Existen precedentes de este tipo de transformaciones para otras zeolitas como **FER**,^{12, 13} **MWW**,^{14, 15, 16, 17, 18} **RRO**,¹⁹ **RWR**,²⁰ **CDO**,^{21, 22} **NSI**²³ y **CAS**²⁴ pero éste sería el primer ejemplo relacionado con **MTF**.

7.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).

En la Figura 7.7 se muestran las imágenes de FE-SEM de la fase HPM-2, obtenida con el cation 2E134TMI. Se puede apreciar que el material muestra cristales bien definidos en forma de placas muy delgadas interpenetradas, sin que se observe alguna impureza. El espesor de las placas medido está entre 10 y 20 nm. El tamaño de las placas en las otras dos direcciones es muy variable y, de hecho, las placas parecen estar formadas por un mosaico de cristales menores, como se aprecia en la Figura 7.7 derecha.

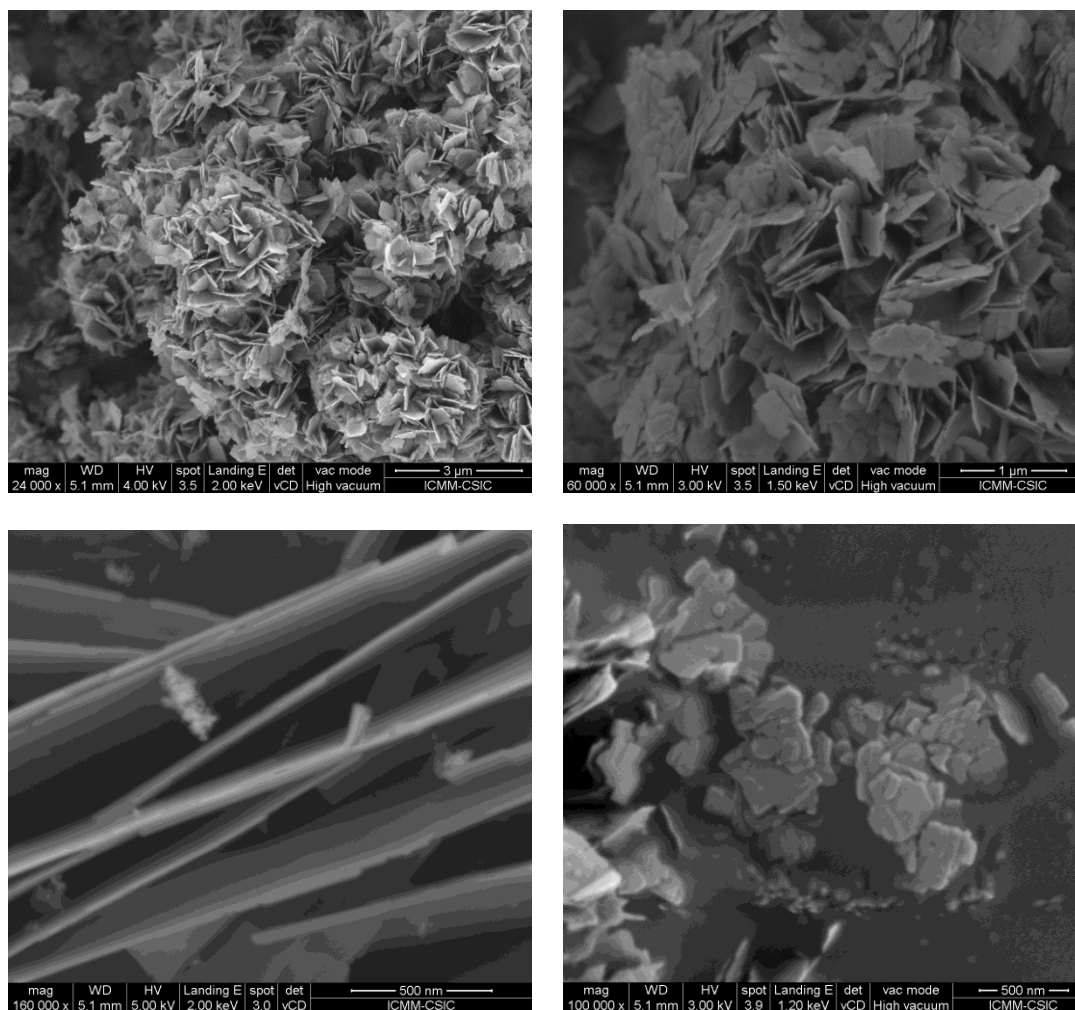


Figura 7.7. Imágenes de FE-SEM del material laminar HPM-2 obtenida con el cation 2E134TMI.

7.3.1.3. Análisis térmico y químico elemental.

En la Figura 7.8 se presenta el análisis térmico de HPM-2, mostrando pérdidas de peso en varias etapas, correspondientes a la combustión/descomposición/desorción del material orgánico interlaminar y a la condensación de defectos de conectividad (tipo: Si-OH o Si-O⁻) que, como veremos, son muy abundantes en este tipo de

materiales. La pérdida de peso total es de alrededor del 12%. En contraste, la pérdida de peso en HMI-MTF es del 7,8% y concuerda muy bien con el contenido en C, N e H reportado en la bibliografía (1.03% N, 5.63%, 1.00% H).¹¹

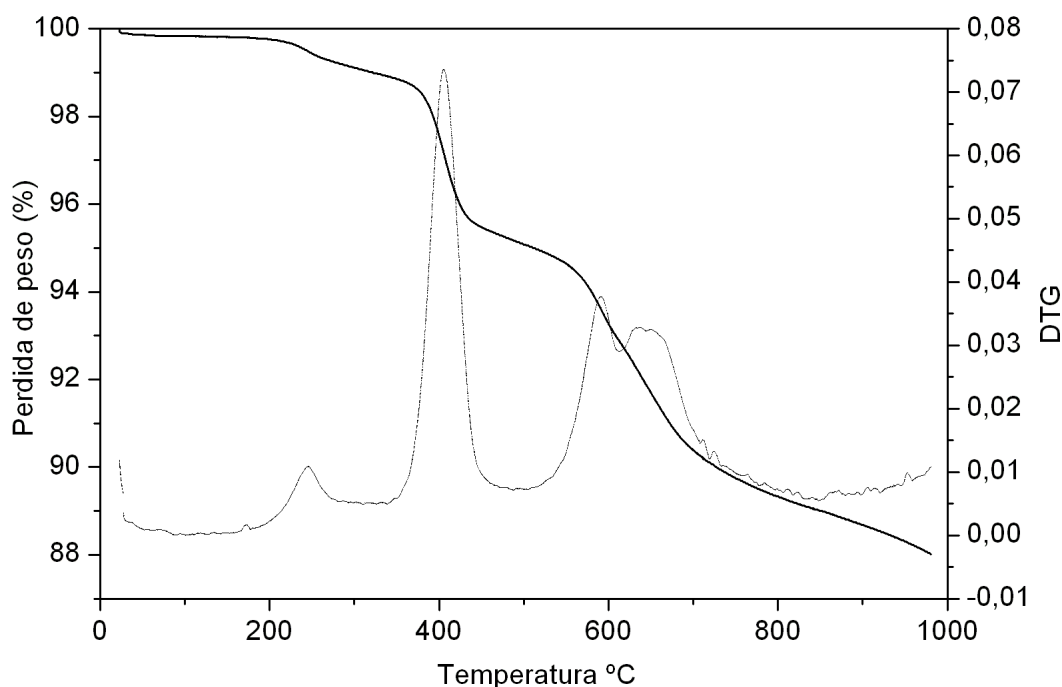


Figura 7.8. ATG (línea continua, eje izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) del material HPM-2 obtenido con el catión 2E134TMI.

Por otro lado, en la Tabla 7.4 se presentan los resultados del análisis químico de HPM-2. La relación C/N es próxima aunque algo inferior a la teórica, lo que podría indicar cierta descomposición del catión, lo que no es extraño si consideramos que se trata del material obtenido a 150°C durante 77 días. El contenido en 2E134TMI es algo superior a 2 moléculas por 44 SiO₂ (celda unidad de la zeolita MTF)

Tabla 7.4. Análisis químico de HPM-2.

%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	TG ^b	Fórmula empírica ^c
6.35	1.26	1.92	3.84 (4,0)	9.1 (7,5)	88.02 (88.20)	[C ₈ H ₁₅ N ₂] _{2,1} [Si ₄₄ O ₈₈] 3.4H ₂ O

^aRelación molar (valores teóricos para 2E134TMI entre paréntesis)

^bResiduo en TG

^cSDA calculado a partir del análisis químico de N, asumiendo que el SDA está intacto, el residuo en TG es SiO₂, y, de acuerdo con los resultados de RMN (sección 7.3.1.4) el contenido en F es despreciable. El contenido en H₂O se calcula a partir del exceso de H frente a N y puede corresponder tanto a agua como a defectos de conectividad entre tetraedros. La fórmula se basa en la celda unidad de la zeolita MTF (44 SiO₂).

7.3.1.4. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN).

a) MAS RMN de ^{13}C .

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del material HPM-2 (Figura 7.9) nos confirma que el catión orgánico 2E134TMI termina ocluido básicamente intacto en el material. Se puede observar las resonancias típicas entre 150-120 ppm asignadas al anillo aromático y las resonancias a 35 y 32 ppm correspondientes a los grupos metilo en posición 1 y 3 (C-N), a 17ppm correspondiente al carbono secundario del grupo etilo, así como las resonancias a 11 y 9 ppm asignadas al carbono primario del grupo etilo y al metilo en posición 4, respectivamente.

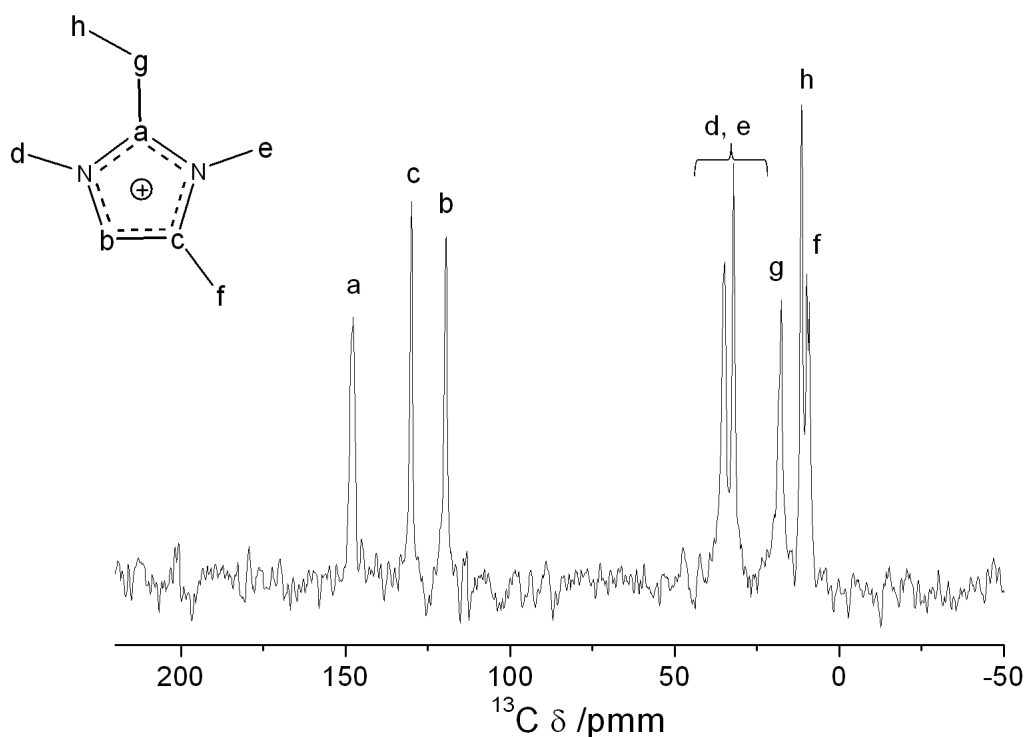


Figura 7.9. Espectro de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS RMN del material HPM-2 (AZ10702).

b) MAS RMN de ^{29}Si .

En los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si del material HPM-2 (Figura 7.10, izquierda) se puede observar dos señales en la zona -110 a -120 ppm característica de núcleos de Si en entornos $\text{Si}[\text{OSi}]_4$, es decir, especies Q^4 correspondientes a entornos completamente silíceos. Además en este mismo espectro se

observa otra señal ancha de gran intensidad centrada alrededor de -101 ppm, correspondientes a especies Q^3 , es decir Si en entornos $\underline{\text{Si}}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}]^-$, que evidencia una gran cantidad de defectos de conectividad para este material (23% de defectos SiOH o SiO^-). Por otro lado, al aumentar el tiempo de retraso entre adquisiciones (*delay time*) de 60 a 180 s, se puede observar una mejora de la relación señal ruido, pero con aproximadamente las mismas intensidades relativas para Q^3/Q^4 . Las intensidades relativas derivadas de una deconvolución del espectro con mayor tiempo de retraso se muestra en la Tabla 7.5.

El espectro de una zeolita **MTF** sin calcinar obtenida usando la amina HMI (Figura 7.10, derecha), muestra una gran resolución de sitios cristalográficos y casi total ausencia de defectos de conectividad a pesar de que, como veremos, no ocluye fluoruro. Esto se explica porque la amina se incorpora a la zeolita sin protonar¹¹ y el pH de síntesis es cercano a neutro, lo que favorece la condensación de silanoles.²⁵ El espectro es casi coincidente con el de una zeolita **MTF** calcinada (Figura 7.10) y las intensidades relativas aproximadas de las distintas resonancias (Tabla 7.6) están de acuerdo con la estructura propuesta para la zeolita calcinada.¹¹

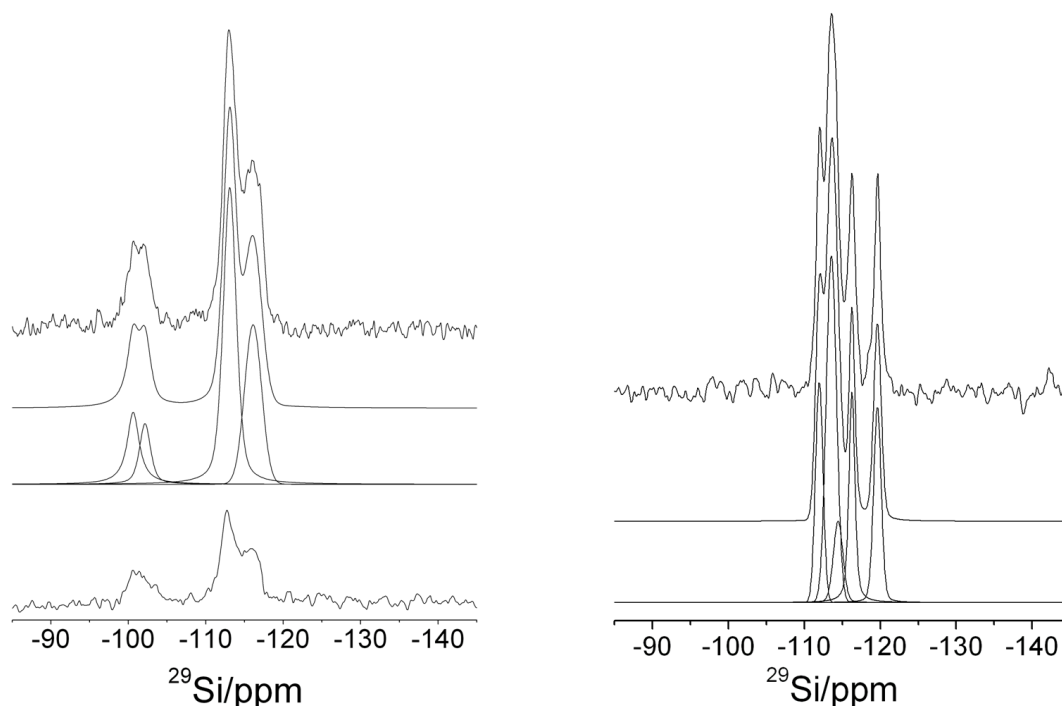


Figura 7.10. Espectros de MAS RMN de ^{29}Si del material HPM-2 (izquierda, a tiempos de retraso de 180 (arriba) y 60 s (abajo)) y de zeolita **MTF** sintetizada con HMI (derecha, tiempo de retraso de 60s), ambos sin calcinar. Se muestra la simulación y los componentes deconvolucionados de dos de los espectros.

Tabla 7.5 Intensidades relativas en los espectros de ^{29}Si MAS RMN de HPM-2^a y HMI-MTF

Muestra	δ /ppm	Intensidad relativa ^b	Asignación
2E134TMI-HPM-2	-116.1	12	Q ⁴
	-113.1	22	Q ⁴
	-102.2	4	Q ³
	-100.6	6	Q ³
HMI-MTF	-118.5	8	Q ⁴
	-115.4	8	Q ⁴
	-113.4	12	Q ⁴
	-112.6	8	Q ⁴
	-111.2	8	Q ⁴

^aObtenidas por deconvolución del espectro con 180s de tiempo de retraso (Figura 7.9, izquierda arriba).

^bAproximadas y referidas a 44Si (celda unidad de MTF calcinada)

En la Figura 7.11, se muestran los espectros correspondientes a la zeolita MTF calcinada obtenida con el catión 2E134TMI y con la amina HMI. Se puede apreciar en primera instancia la desaparición de la gran cantidad de defectos de conectividad observada en HPM-2 sin calcinar. Además el espectro presenta una resolución de varios sitios cristalográficos, con no menos de 4 resonancias en el rango de -107 a -121 ppm correspondientes a Si en entornos $\text{Si}[\text{OSi}]_4$ y una gran coincidencia con el espectro de la zeolita MTF calcinada reportada en la literatura,¹¹ como cabe esperar para materiales de igual composición (SiO_2) y estructura (MTF). Las intensidades relativas de los picos deconvolucionados para ese material (2:2:3:2:2) eran consistentes con la estructura reportada en el grupo espacial $C2/m$, que contiene 6 posiciones cristalográficas para el Si con multiplicidades 4:8:8:8:8:8.¹¹

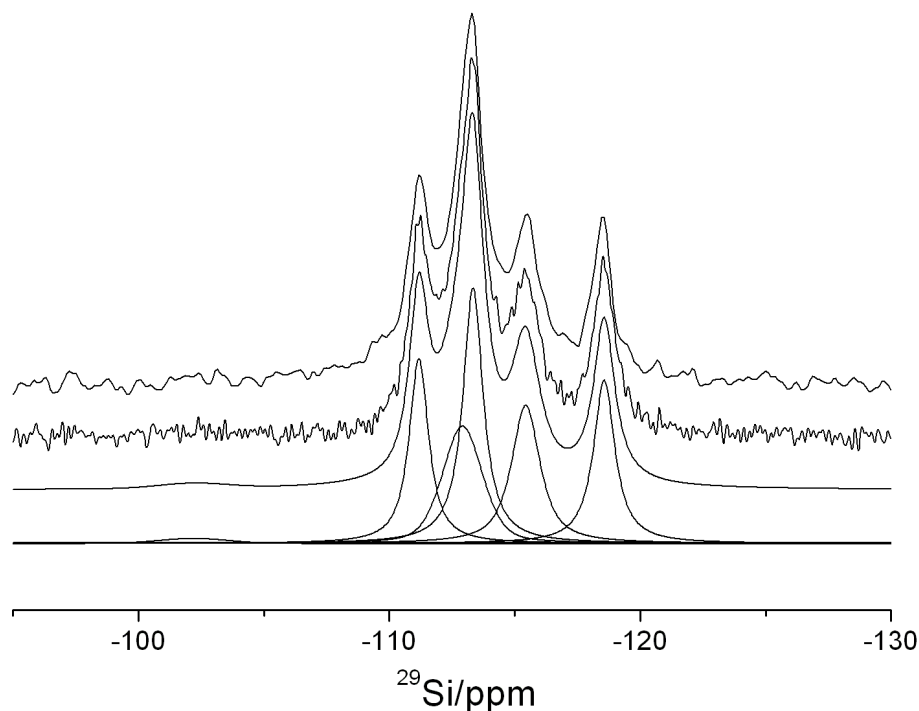


Figura 7.11. Espectros de MAS RMN de ^{29}Si de las zeolitas **MTF** calcinadas (de arriba abajo): obtenida a partir del precursor HPM-2 sintetizado con 2E134TMI, sintetizada usando HMI, simulación del espectro de la zeolita calcinada obtenida con HMI y componentes deconvolucionados.¹¹

c) MAS RMN de ^{19}F .

En la Figura 7.12 correspondiente al espectro de MAS RMN de ^{19}F del material HPM-2 obtenido con el catión 2E134TMI, se distinguen dos señales, una fina e intensa alrededor de -127 ppm y la otra con poca intensidad a -156 ppm. Ambas señales se encuentran fuera del rango típico de RMN de ^{19}F de zeolitas puramente silíceas, ya que, no se aprecia señales entre -35 y -80 ppm característica de F^- ocluidos en cavidades de zeolitas de red silíceas. Posiblemente estas señales se deban a F^- que estén interaccionando con Si, formando especies de Si hexacoordinadas, es decir, formando su correspondiente hexafluorosilicato o alguna especie $\text{SiO}_x\text{F}_{(6-x)}$ en la superficie de la zeolita. En la misma figura se muestra el espectro de la zeolita obtenida con HMI, donde no se observa ninguna señal, evidenciando la nula oclusión de F en este material, lo que está de acuerdo con la literatura.¹¹

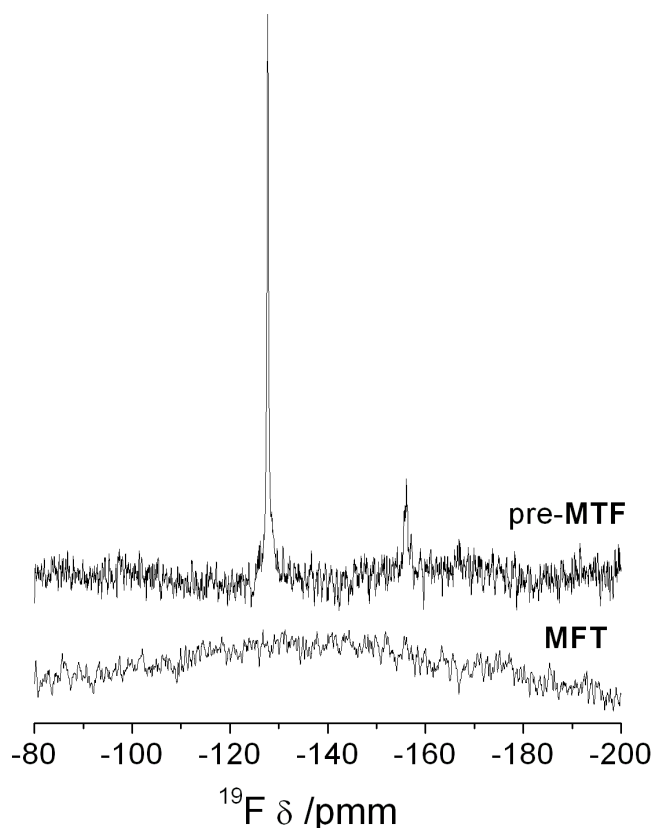


Figura 7.12. Espectros de MAS RMN de ^{19}F de HPM-2 (AZ10702, arriba) y HMI-MTF (abajo).

d) MAS RMN de ^1H

La Figura 7.13 presenta los espectros de RMN de ^1H de tres materiales que contienen el catión 2E134TMI: HPM-2, STW e ITW. Como se ha visto en esta sección para HPM-2 y se demostrará en las siguientes para STW e ITW, el catión está esencialmente intacto en los tres materiales. Los espectros están dominados por un conjunto de resonancias mal resueltas en la región 1-7ppm, correspondientes fundamentalmente al catión orgánico (ver Figura 3.10 d), y por sus correspondientes bandas de rotación. Sólo en el caso de HPM-2 se observa además una señal ancha y poco intensa a 16,0 ppm, ausente en los demás espectros. Una señal a campo tan bajo no es debida al catión orgánico y ha de corresponder a protones muy desapantallados, típicos de enlaces de H muy fuertes.²⁶ Nosotros la asignamos a protones en enlaces de hidrógeno del tipo $\text{Si-O-H}\cdots\text{O}^-\text{Si}$ con una distancia entre los oxígenos de unos 2,47Å, de acuerdo a la correlación experimental entre desplazamiento químico y distancia O-O establecida por Eckert y colaboradores para silicatos.²⁷ Esta distancia revela una fortaleza notable del enlace de H, muy superior al típico de zeolitas puramente silíceas sintetizadas en medio básico, donde el enlace de H en grupos $\text{Si-O-H}\cdots\text{O}^-\text{Si}$ aparece en

torno a 10,2 ppm, correspondiente a una distancia O-O de 2,70 Å.²⁸ Recientemente se han reportado resonancias a desplazamientos químicos similares en varios silicatos laminares: a 16,2 ppm en Na-kanemita,²⁹ 16,6 en MCM-47,³⁰ 16,3 en Na-RUB-18,³¹ 16,4 en RUB-41,¹⁹ 16,7 en RUB-39,³² 16,4 en RUB-15³³ y 15,8 en RUB-52 y RUB-53.³⁴ En el espectro de HPM-2 se observa también un hombro a unas 9 ppm que ha de corresponder a enlaces de H más débiles (distancia O-O alrededor de 2,75 Å).

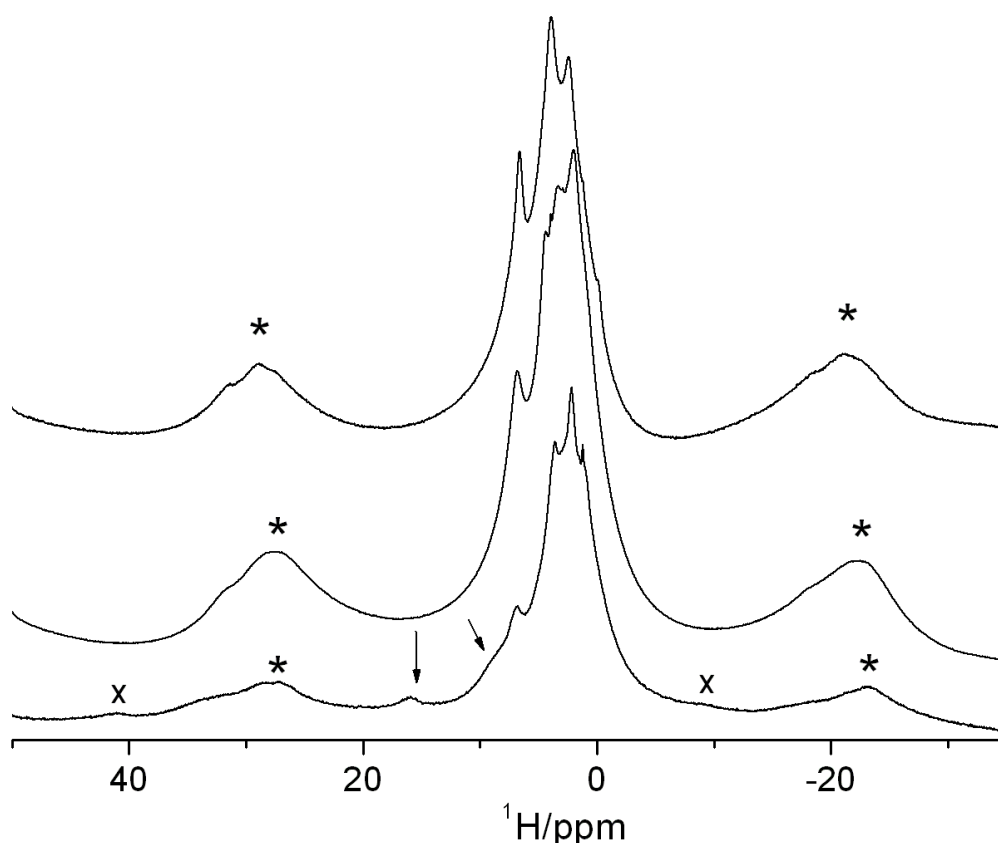


Figura 7.13. Espectros de ^1H MAS RMN de tres sólidos que contienen el catión 2E134TMI ocluido (de abajo arriba): HPM-2 (muestra AZ10702), STW, ITW. Las flechas señalan resonancias asignadas a H en enlaces de H fuertes a 16 ppm y moderadamente fuertes a unas 9 ppm (hombro). Las bandas de rotación de las resonancias más intensas y de la señal a 16ppm están señaladas con * y x, respectivamente.

No es posible cuantificar la concentración de enlaces de H en el espectro debido al solapamiento de la resonancia de unas 9 ppm con las señales del catión, a la posible existencia de agua con desplazamientos químicos similares a los del agua (alrededor de 4.8ppm), a que las bandas de rotación se extienden más allá del espectro y a que éste tiene una línea base incierta.

7.3.1.5. Adsorción de N_2 de la zeolita **MTF**.

A continuación se presenta la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77K de la zeolita **MTF**, es decir, de la fase HPM-2 calcinada (Figura 7.14). Como se puede apreciar, este material presenta una isoterma de tipo 1, según la clasificación de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT),³⁵ correspondientes a materiales microporosos, es decir, aumenta rápidamente a bajas presiones y posteriormente alcanza un plateau de saturación.

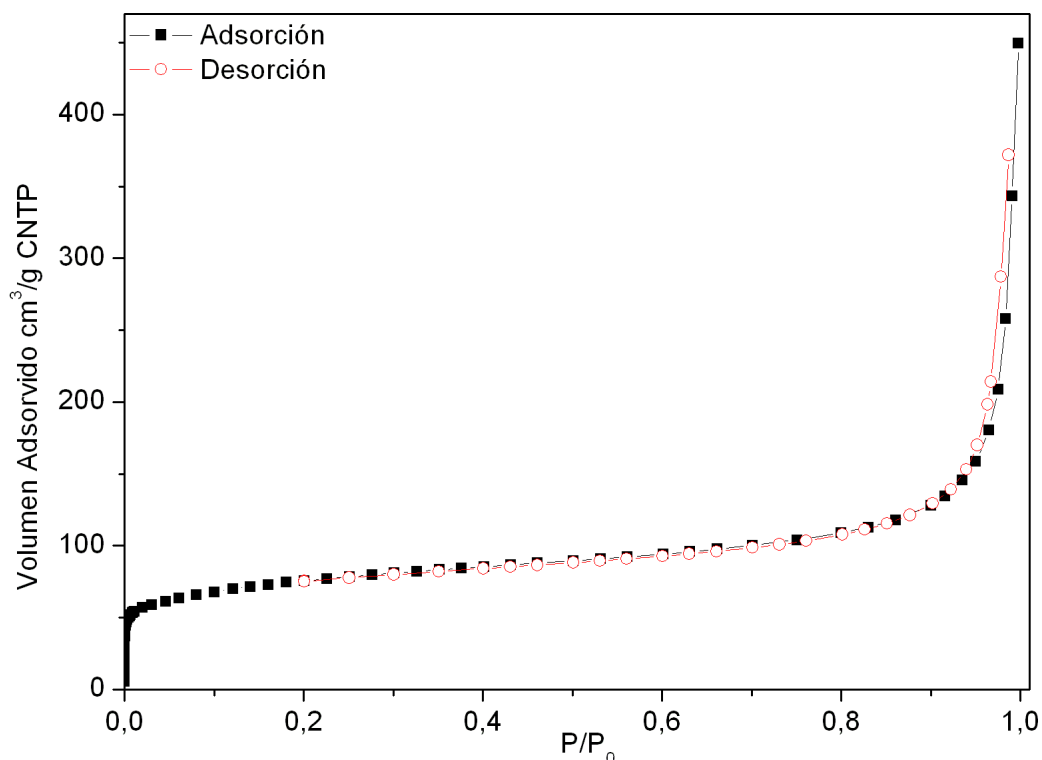


Figura 7.14. Isotherma de adsorción de N_2 a 77K de la zeolita **MTF** calcinada.

Por otro lado, en la Figura 7.15, correspondiente a la distribución de tamaño de microporo de la zeolita **MTF**, el cual fue determinado mediante el método de Horvath-Kawazoe,³⁶ podemos observar que el tamaño de microporo de esta fase zeolítica es de aproximadamente 4 Å.

En la Tabla 7.6 se listan las propiedades texturales de la zeolita **MTF**, donde se puede evidenciar que el valor de la superficie específica es de aproximadamente 236,4 $m^2 \cdot g^{-1}$, en donde la contribución de los microporos es de ~ 48% de la superficie total, mientras que su tamaño de poro es de aproximadamente 4 Å.

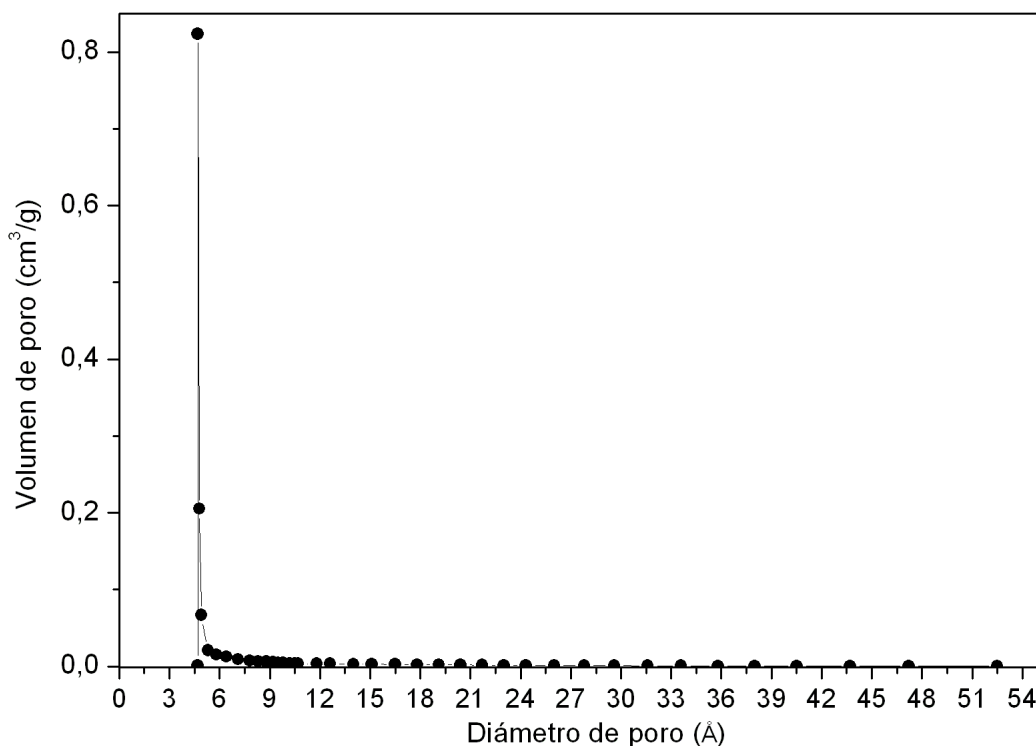


Tabla 7.15. Distribución del tamaño de microporo de la zeolita **MFT** (método Horvath-Kawazoe).

Tabla 7.6. Propiedades texturales de la zeolita **MTF** calcinada.

S_{BET} (m ² /g)	S_{MIC} (m ² *g ⁻¹)	S_{EXT} (m ² *g ⁻¹)	V_{MIC} (cm ³ *g ⁻¹)	V_T (cm ³ *g ⁻¹)	Diámetro de poro (Å)
236,4	113,4	123,0	0,06	0,13	4,0

7.3.1.6. Espectroscopia infrarroja (FT-IR).

En la Figura 7.16 se puede observar los espectros infrarrojos (IR) de los materiales HMP-2 antes y después de calcinar. Se puede evidenciar como HPM-2 muestra una banda alrededor de 991 cm⁻¹, una zona en la que generalmente aparecen vibraciones de tensión de enlaces Si-O polarizados³⁷ como Si-OH o Si-O⁻,^{38, 39, 40, 41, 42} Si-O-B,⁴³ Si-O^{δ-}.....Ti^{δ+}.⁴⁴ Esta vibración aparece alrededor de 960-970cm⁻¹ para Si-OH y a mayores números de onda para Si-O⁻ R⁺.⁴⁵ En el caso de HPM-2, la presencia de esta banda a 991cm⁻¹ corrobora la gran cantidad de defectos de conectividad observada en el RMN de ²⁹Si. Tras la calcinación, en el espectro de la zeolita **MTF** las señales correspondientes a grupos Si-OH o SiO⁻ desaparecen, debido a procesos de condensación, como también mostraba el RMN de ²⁹Si.

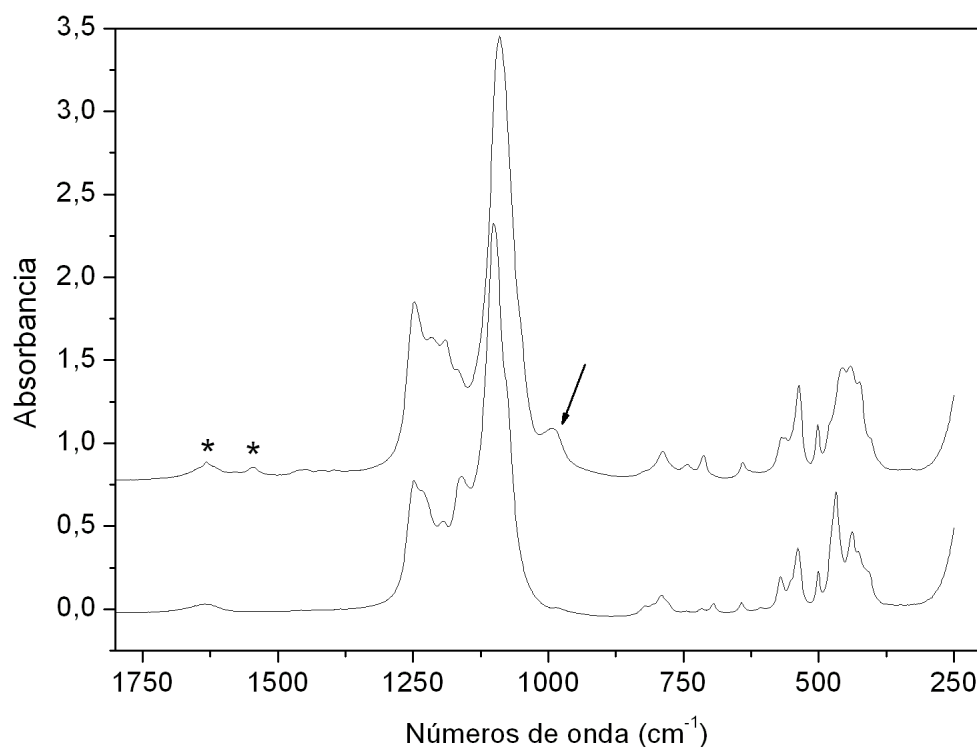


Figura 7.16. Espectros de IR del material HPM-2, antes (arriba) y después de calcinar (abajo), obtenido con el catión 2E134TMI. La banda asignada a la tensión del enlace Si-OH y Si-O⁻ se muestra con una flecha.

Los espectros IR de la zeolita HMI-MTF antes y después de calcinar se muestran en la Figura 7.17, donde no se observa ninguna vibración en la zona correspondiente a defectos, lo que está de acuerdo con la ausencia de resonancias alrededor de -101 ppm en los correspondientes espectros de ^{29}Si MAS NMR. El espectro de la zeolita calcinada es esencialmente coincidente con el de HPM-2 calcinada, confirmando que se trata de materiales con igual composición y estructura.

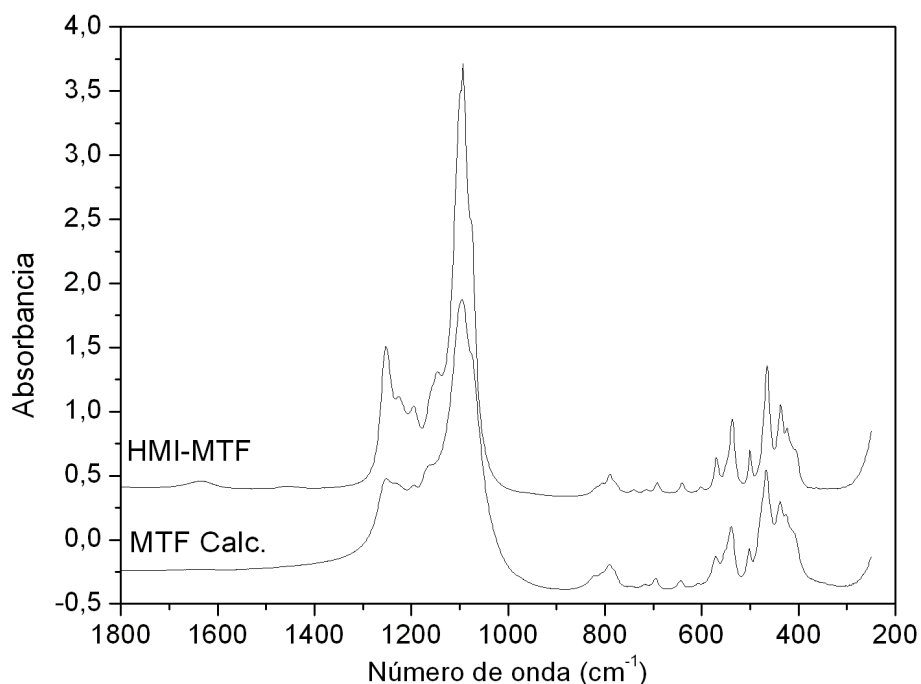


Figura 7.17. Espectros de IR de la zeolita **MTF** antes y después de calcinar, obtenidas con hexametilenimina.

7.3.1.7. Modelo propuesto para HPM-2

Una vez calcinada, HPM-2 es claramente una zeolita con el tipo estructural **MTF**, que se muestra en la Figura 7.18-derecha. Esta zeolita se caracteriza por una muy alta densidad de red ($20,6 \text{ Si/nm}^3$), cercana a la de las fases densas de la sílice ($22,6 \text{ Si/nm}^3$ para tridimita). Sin embargo es claramente porosa, con canales de 8MR que corren a lo largo de [001]. En el plano *ac*, esta zeolita está formada por láminas de considerable densidad, que denominaremos *mtf*, separadas por los poros mencionados. Sin embargo, antes de la calcinación HPM-2 presenta características muy diferentes, siendo probablemente un material laminar (Figura 7.18-izquierda). La primera reflexión en difracción de rayos X aparece a unos $5,07^\circ 2\theta$ (radiación $\text{CuK}\alpha$), lo que supone un espaciado de unos $17,43 \text{ \AA}$. Si se trata, como la primera reflexión de **MTF**, de la reflexión (020), el borde *b* de su celda correspondería a $34,86 \text{ \AA}$, es decir, $4,15 \text{ \AA}$ mayor que el borde *b* de **MTF** ($30,71 \text{ \AA}$). Dado que HPM-2 presenta una gran cantidad de defectos de conectividad y teniendo en cuenta la existencia de enlaces de hidrógeno considerablemente fuertes que indican distancias $\text{O}\cdots\text{O}$ de $2,47 \text{ \AA}$ (señal a $16,0 \text{ ppm}$ en el espectro de ^1H MAS RMN), podemos pensar que HPM-2 es un material laminar constituido por las láminas densas *mtf*. El catión orgánico ocuparía el espacio interlaminar y las láminas se mantendrían unidas a través de enlaces de H fuertes entre

Si-O-H y Si-O⁻ y a través de las propias interacciones entre la carga del catión y del silanolato (Figura 7.18-izquierda). Esto explicaría que el material pueda alojar un catión tan grande como 2E134TMI, mucho mayor que HMI. Con respecto a la zeolita **MTF**, este modelo para HPM-2 requeriría que todos los enlaces Si⁴-O17-Si⁴ estuvieran desconectados, lo que supondría una proporción de Q₃ de un 18,2% (8 sitios Si⁴ para un total de 44Si). La celda se debería expandir $2 \times 2,47 = 4,94 \text{ \AA}$ y dado que sólo lo hace $4,15 \text{ \AA}$, la dirección de los O enlazados por enlace de H no debe ser exactamente perpendicular a las láminas. Al calcinar la zeolita se produciría la condensación de defectos, para lo que es necesario: a) que el catión orgánico se degrade para dar una especie más pequeña, b) que esta especie sea neutra, cediendo un protón al Si-O⁻. La naturaleza de esta degradación y las razones por las que el contenido en silanoles/silanolato excede el estrictamente necesario (23% frente al 18.2% de Si⁴) requerirán seguir trabajando en este tema.

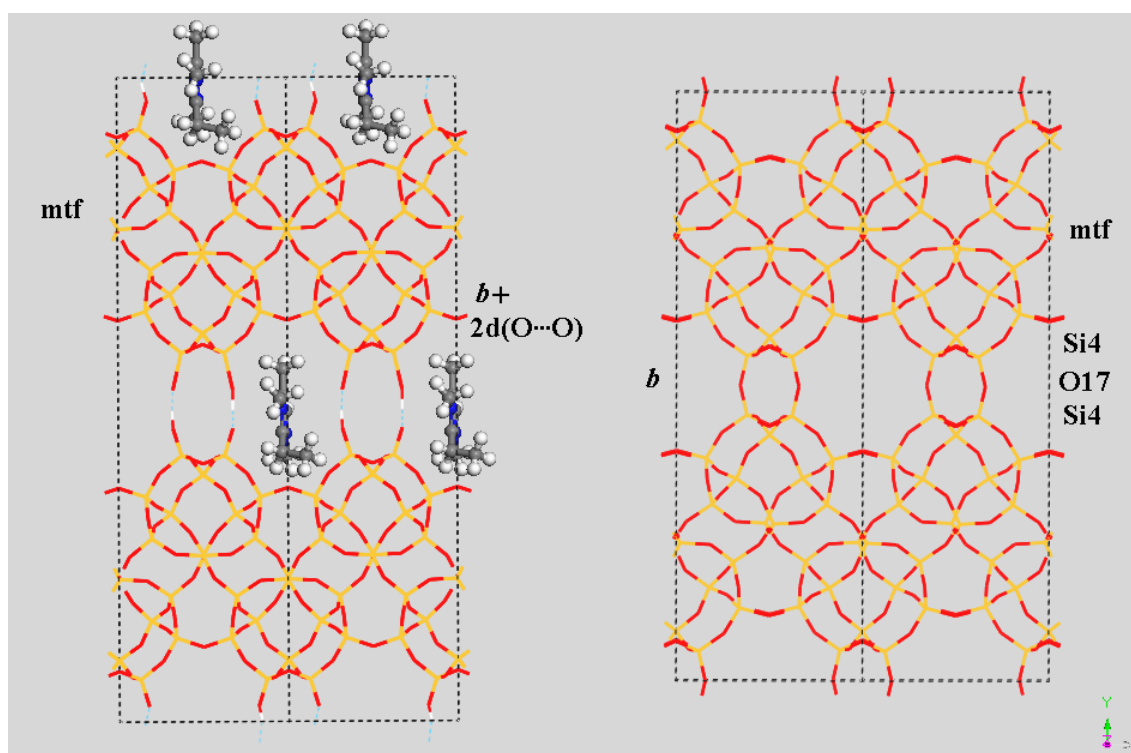


Figura 7.18. Estructura de la zeolita **MTF** (derecha) y modelo propuesto para HPM-2, en el que todos puentes Si⁴O17Si⁴ están sin conectar (SiO⁻ + SiOH) y las láminas mtf se mantienen por interacción electrostática (SiO⁻ 2E134TMI⁺) y enlaces de H fuertes (representados por líneas discontinuas de color azul). Si amarillo, O rojo, N azul, C gris, H blanco.

Como se mencionó más arriba, existen varios materiales laminares que al calcinar producen zeolitas por condensación de silanoles, aunque ninguno hasta ahora producía zeolita **MTF**. Estos precursores laminares pueden ser utilizados para producir nuevos materiales. Por ejemplo, es posible en ocasiones conectar los silanoles a través

de un puente de Si (haciendo reaccionar el material laminar, por ejemplo, con diclorodimetilsilano en medio ácido), dando lugar a las “Interlayer Expanded Zeolites” (IEZ).⁴⁶ Estos materiales no son realmente zeolitas, ya que no presentan la estructura característica de tetraedros que comparten todos sus vértices una y sólo una vez: la conexión entre las láminas se realiza a través de, por ejemplo, un Si tipo Q₂, (=Si(OH)₂ o =Si(OR)₂, donde “=” indica los dos enlaces a los antiguos silanoles). A pesar de eso, son materiales que pueden presentar propiedades y aplicaciones interesantes. También es posible en ocasiones “deslaminar” un precursor laminar para obtener lo que se denominan “zeolitas deslaminadas”, que obviamente tampoco son zeolitas.

Nuestros esfuerzos por deslaminar HPM-2 mediante una variedad de métodos han sido completamente infructuosos, observando, en general, que todos los tratamientos producían una pérdida grande de materia (lo que apunta posiblemente a que las láminas aisladas se disolvían en esas condiciones o no se recuperaban por centrifugación) (Tabla 7.7). Similares resultados han sido reportados para Nu-6(1) por Gorgojo y col..⁴⁷ En nuestros la ausencia de deslaminación se concluye del hecho de que los patrones de difracción no cambiaban apreciablemente.

Tabla 7.7. Distintos intentos de deslaminación del material HPM-2 bajo distintas metodologías.

<i>Procedimiento</i>	<i>pH</i>	<i>Referencia</i>	<i>Rendimiento</i>	<i>Deslaminación</i>
HNO ₃ , 70°C	ácido	48	35%	No
TMACl+TPAOH+80°C	13	49, 50	38%	No
TMABr+TPAOH+Temp. ambiente	13	51	48%	No
TMACl+TPAOH+ultrasonidos	9	47	75%	No

7.4. STW (HPM-1).⁵

7.4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE LA ZEOLITA HPM-1.

7.4.1.1. Difracción de rayos X.

En la Figura 7.19 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la zeolita HPM-1 obtenida con el catión 2E134TMI. Se puede apreciar que el material presenta una buena cristalinidad sin observarse ninguna reflexión adicional que nos indique impurezas. El patrón de difracción de la zeolita HPM-1 fue indexado utilizando el programa N-TREOR⁵² implementado en el software CMPR.⁵³ Las extinciones sistemáticas eran consistentes con los pares de grupos espaciales enantiomorfos: $P6_1/P6_5$ y $P6_122/P6_522$.

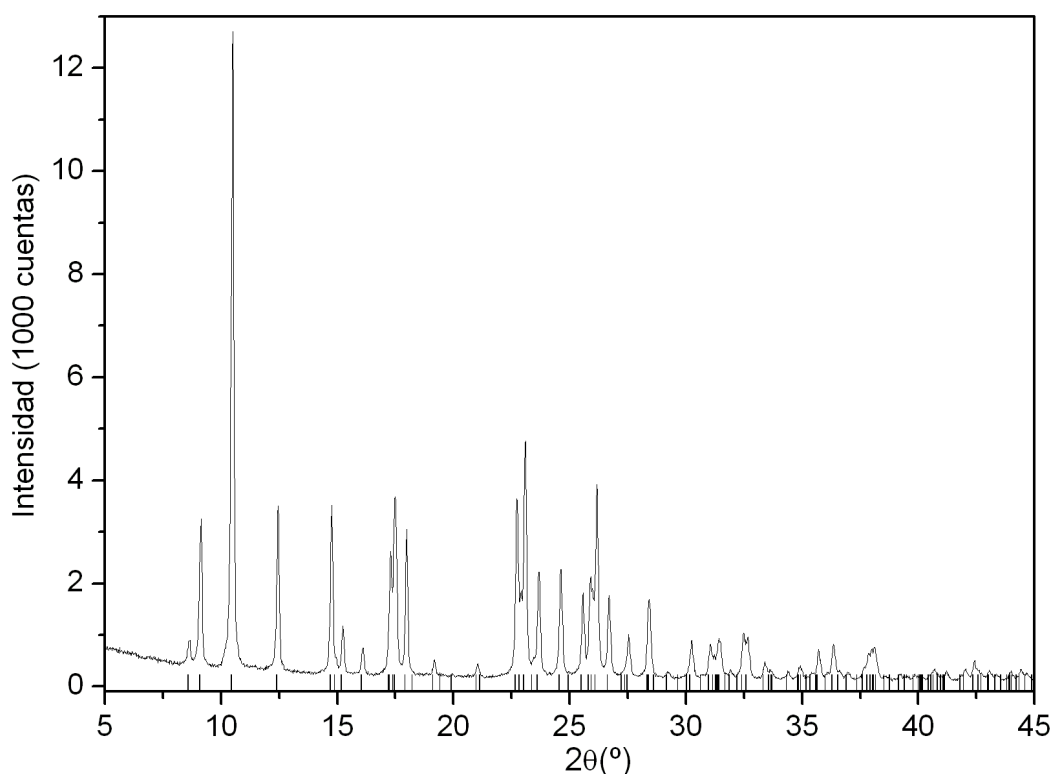


Figura 7.19. Difracción de rayos X de la zeolita HPM-1, utilizando el catión orgánico 2E134TMI. Las marcas verticales señalan las reflexiones permitidas en el grupo espacial $P6_122$ o $P6_522$.

Por otro lado, se ha realizado un estudio de estabilidad térmica de la zeolita HPM-1, calcinándola a temperaturas de 750°C y 900°C a humedad ambiental. En la Figura 7.20, se presentan los patrones correspondientes a este estudio, en donde se

puede evidenciar la gran estabilidad térmica de la zeolita HPM-1, pues, tras la calcinación, eliminando tanto el orgánico como los aniones fluoruro, la estructura no ve afectada soportando temperaturas de al menos hasta 900°C. En contraste, la zeolita SU-32 (STW), presenta una estabilidad tanto térmica como química muy limitada, debido a un gran contenido de germanio en su estructura ($\text{Ge/Si} > 1$), siendo a su vez esas altas concentraciones de Ge esenciales para su cristalización. De hecho en el informe original se expresa textualmente la poca estabilidad térmica, al amorfizar a una temperatura alrededor de 400°C.⁵⁴ Debido a su composición posiblemente su estructura se degrade después de calcar incluso a temperatura ambiente debido a la humedad ambiental, puesto que este es el comportamiento observado en zeolitas con mucho germanio.⁵⁵ Este es el caso también de un material pseudozeolítico quiral que contiene germanio en su estructura y se degrada rápidamente a temperatura y humedad ambiental.⁵⁶

Por ello, y a pesar de haber pocas dudas respecto de la estabilidad frente a la humedad de una zeolita puramente silíceas y carente de defectos, la zeolita HPM-1 calcinada se mantuvo a una humedad relativa del 100% durante 16 días a temperatura ambiente, sin que colapse o se observe alguna degradación de la estructura.

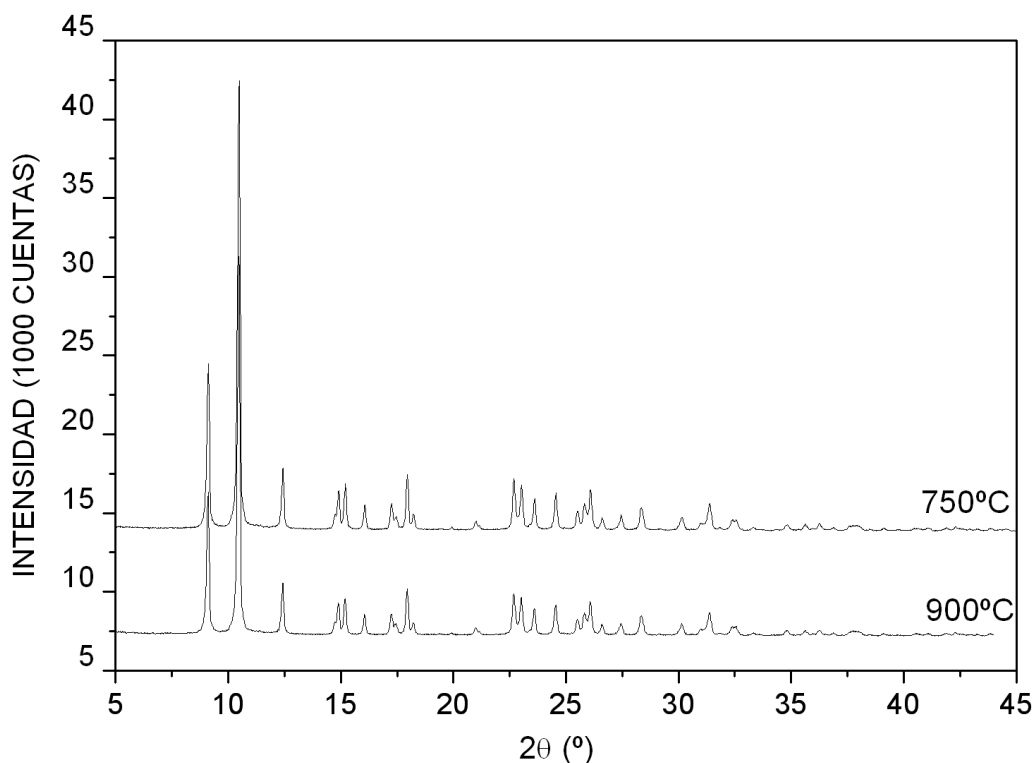


Figura 7.20. Difracción de rayos X de la zeolita HPM-1 calcinada a distintas temperaturas a humedad ambiente.

7.4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).

En la Figura 7.21 se puede observar las imágenes de FE-SEM de la zeolita HPM-1 obtenida con el catión 2E134TMI. En ocasiones, los cristales presentan una morfología regular de prismas hexagonales formando aglomerados (Figura 7.21-a, b). En otras ocasiones se forman aglomerados de pequeños cristales en forma de vainas (Figura 7.21-c).

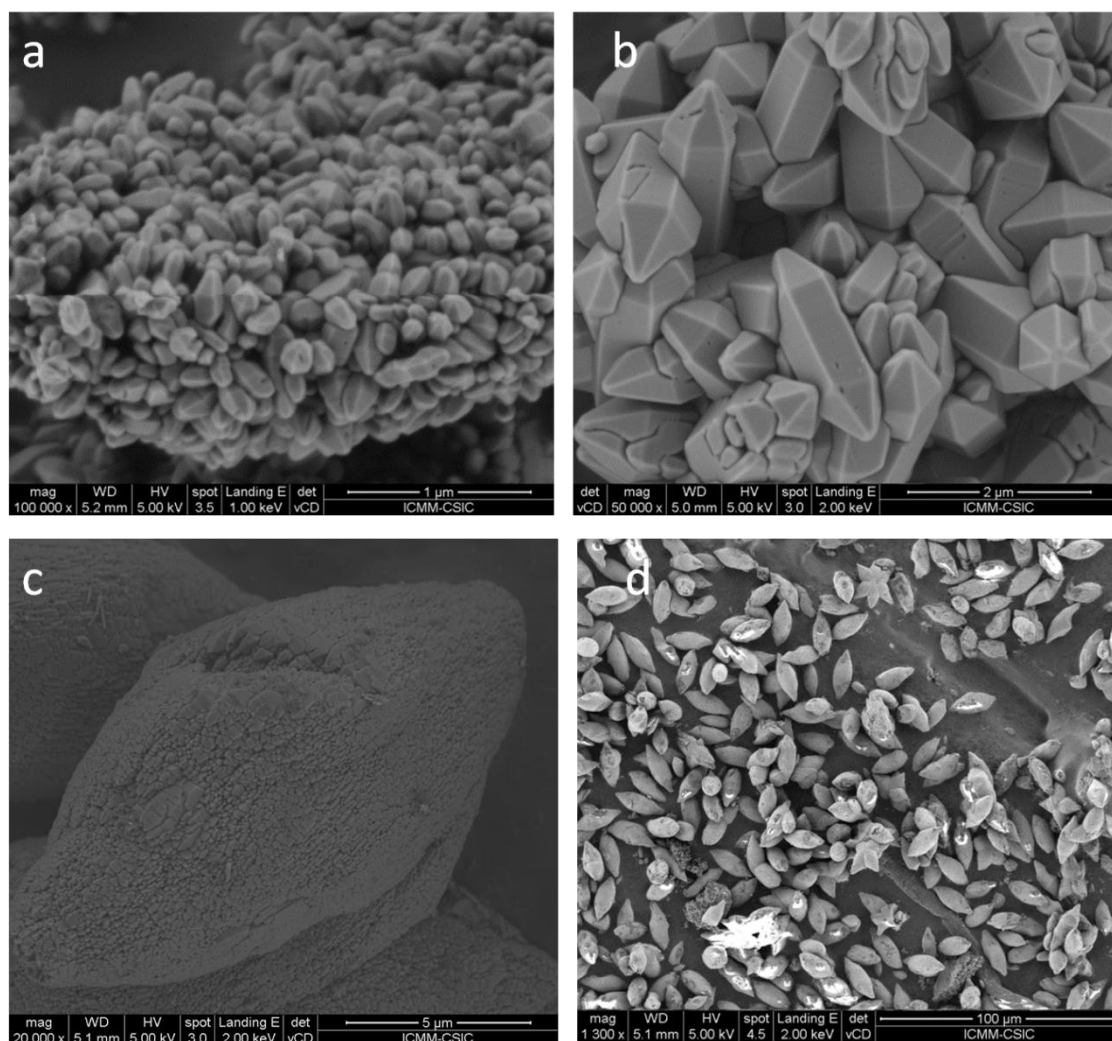


Figura 7.21. Imágenes de FE-SEM de la zeolita HPM-1 obtenida con el catión 2E134TMI. Las relaciones H_2O/SiO_2 correspondientes cada imagen son: a) $H_2O/SiO_2 = 4,5$, 11 días (AZ19301); b) $H_2O/SiO_2 = 5,7$, 7 días (AZ24901); c) y d) $H_2O/SiO_2 = 5,5$, 16 días (AZ19601).

7.4.1.3. Análisis térmico y químico elemental.

El contenido de material ocluido dentro de las cavidades de la estructura zeolítica HPM-1, se estudió por análisis termogravimétrico y químico.

En la Figura 7.22 se puede observar el análisis térmico de la zeolita HPM-1 obtenida con el catión orgánico 2E134TMI. La pérdida de peso debida a la combustión/descomposición térmica de la materia orgánica y desorción de los restos originados, ocurre en una sola etapa que comienza alrededor de 440°C. La pérdida de peso total es del 21,54 %.

Los datos obtenidos a partir del análisis químico se resumen en la Tabla 7.8, podemos observar que la relación molar C/N experimental es muy cercana a la teórica, lo que nos sugiere que el catión orgánico 2E134TMI se ha incorporado principalmente intacto dentro de las cavidades de la zeolita HPM-1. Por otro lado en esta misma Tabla 7.8 observamos que terminan ocluidos poco más de seis cationes orgánicos dentro de las cavidades de la zeolita por celda unidad. Además, se observa que no hay agua en la zeolita (no hay exceso de H sobre el teórico) lo que concuerda bien con la ausencia de procesos de desorción por debajo de 400°C en el TG (Figura 7.22).

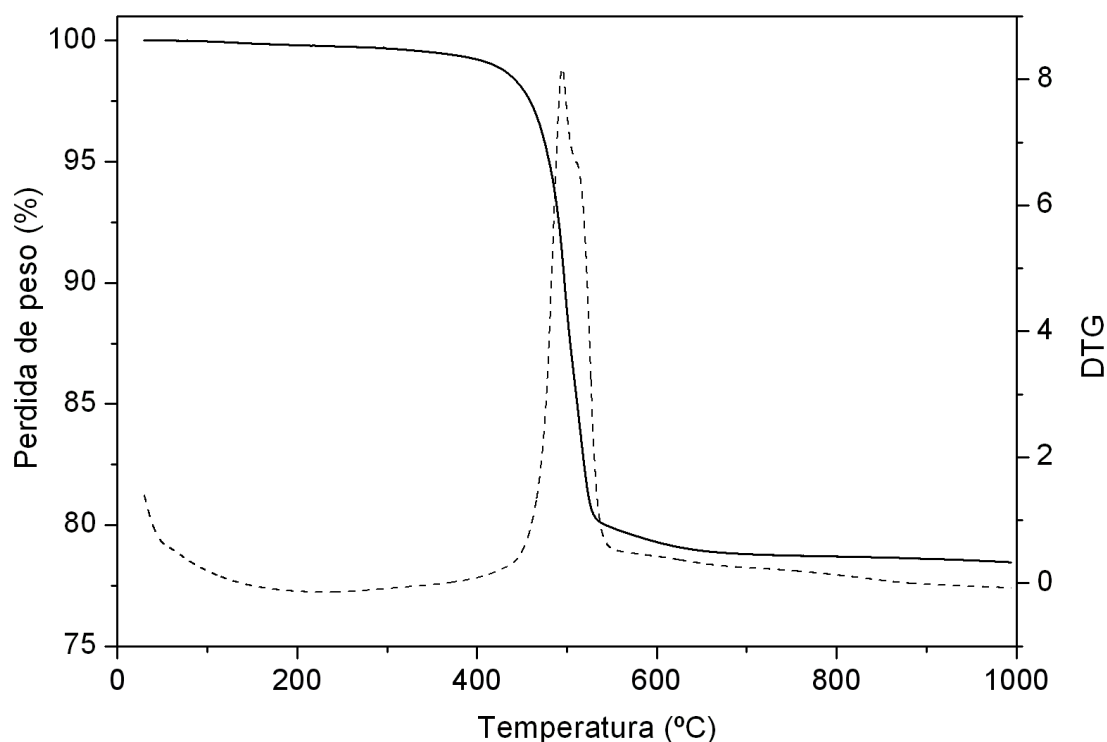


Figura 7.22. ATG (línea continua, eje izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de la zeolita HPM-1.

Tabla 7.8. Análisis químico de la zeolita HPM-1.

%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	TG ^b	Formula empírica ^c
11,81	2,0	3,7	3,7(4,0)	7,5(7,5)	78.46(78.79)	[C ₈ H ₁₅ N ₂ F] _{6.1} [SiO ₂] ₆₀

^aRelación molar. Los valores teóricos vienen dados entre paréntesis.

^bSDA calculado a partir del análisis químico de N y el residuo en TG, asumiendo que el SDA está intacto, y su carga se compensa con F. El H₂O se ha calculado a partir del exceso de H analizado respecto al del SDA y puede comprender tanto H₂O como OH en SiOH.

De acuerdo con la estructura propuesta (sección 7.4.1.8) existen 6 cavidades $[4^6 5^8 8^2 10^2]$ y 6 cajas $[4^6]$ (D4R) por celda unidad de **STW**, por lo que la composición química reflejada en la Tabla 7.8 indica que en el material sin calcinar hay ocupación completa de ambas cavidades por parte del catión 2E134TMI y el anión F^- , respectivamente.

7.4.1.4. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN).

a) MAS RMN de ^{13}C .

La integridad de la molécula orgánica ocluida en el interior de la estructura HPM-1, se estudió mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C (CP MAS RMN, Figura 7.23). Se puede apreciar las resonancias típicas del anillo aromático alrededor de 150-115 ppm, y los sustituyentes metilo en posiciones 1 y 3 (C-N) alrededor de 36 y 31 ppm. El C secundario del grupo etilo aparece a unas 18ppm. De manera análoga a lo que observamos con 1E23DMI-ITW (capítulo 6, sección 6.3.1.4), el C primario del grupo etilo y el metilo en posición 4 aparecen exactamente solapados en el espectro. Por lo tanto, se siguió la misma metodología de la sección 6.3.1.4 para la disolución del material zeolítico para la verificación de la integridad del catión orgánico, es decir, ~0,06g del material zeolítico HPM-1 se disuelve en ~ 1,16 ml de HF (48%). La solución se diluye en ~ 4ml de D_2O y se le agrega una gota de MeOH para tener una referencia para observar si en este caso también existe un desplazamiento de la señal de DHO como se observó con el material 1E23DMI-ITW.

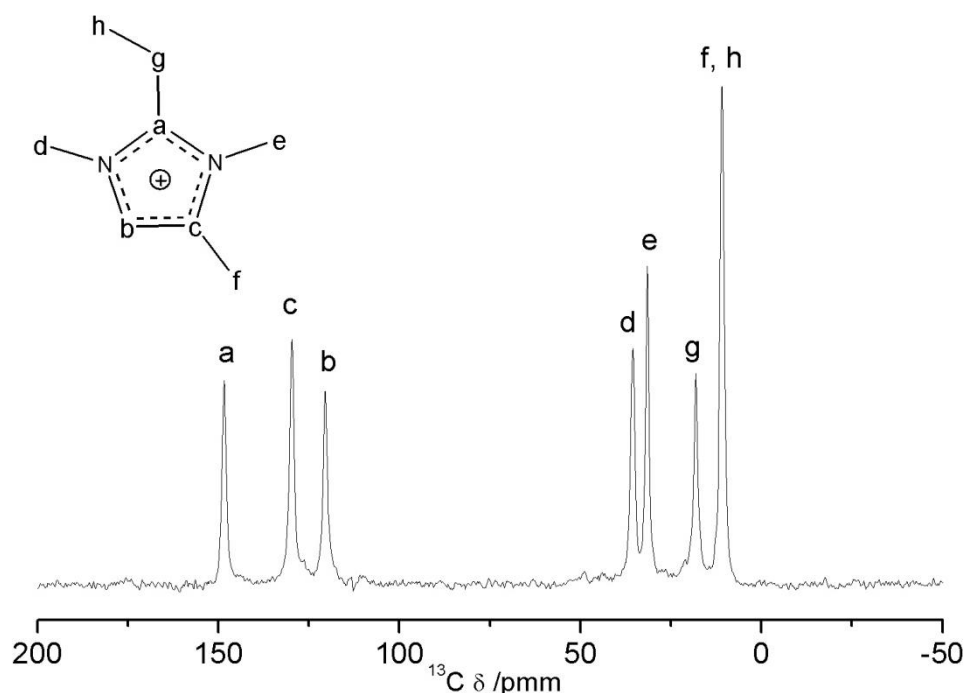


Figura 7.23. Espectro de $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS RMN de la zeolita HPM-1 utilizando el catión 2E134TMI.

En la Figura 7.24 se puede observar el RMN de ^1H y ^{13}C del material zeolítico disuelto HPM-1 obtenida con el catión 2E134TMI, en donde se aprecia y se confirma que el catión 2E134TMI termina ocluido intacto en las cavidades de la zeolita HPM-1. En el espectro de RMN de ^1H las intensidades relativas y multiplicidades de cada una de las resonancias nos confirman la integridad del catión. También podemos observar como la señal de DHO aparece unos 0,11 ppm a campo más alto de lo habitual, utilizando como referencia la señal $\underline{\text{H}}\text{-C}$ de metanol a 3.34ppm y comparándolo con el espectro original de ^1H del catión 2E134TMI en forma yoduro. Mientras que en el caso del espectro de RMN de ^{13}C en disolución se observa claramente las señales de los C (h y f) que en el espectro de MAS RMN de ^{13}C aparecían solapados. Sin embargo, la señal del carbono en posición 2 del anillo presenta una baja intensidad por lo que no se puede apreciar con claridad, ya que se puede confundir con el ruido, de la misma forma como se observo en el espectro de RMN de ^{13}C del material disuelto 1E23DMI-ITW (capítulo 6, sección 6.3.1.4).

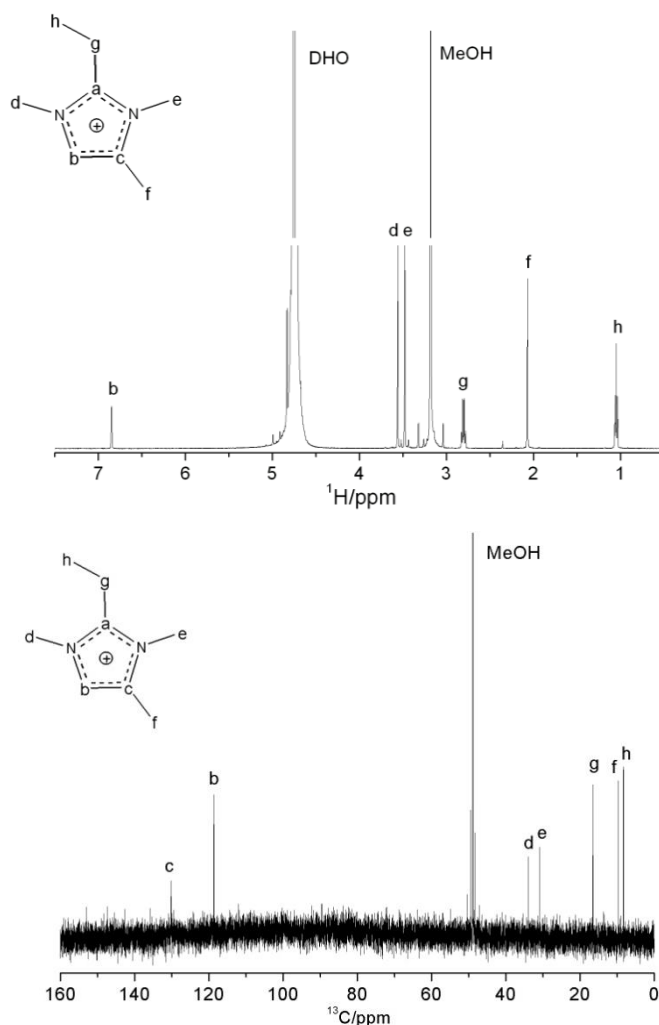


Figura 7.24. RMN de ^1H y ^{13}C (arriba y abajo, respectivamente) en D_2O del material 2E134TMI-HPM-1 disuelto en HF. Se utiliza MeOH como referencia.

b) MAS RMN de ^{29}Si .

Los espectros de resonancia magnética nuclear para la zeolita HPM-1 se muestran en la Figura 7.25. En la Figura 7.25-arriba-(a) se puede observar el RMN de ^{29}Si de la zeolita HPM-1, que presenta dos resonancias alrededor de -106 y -113 ppm con intensidades relativas 4:1, característica de núcleos de Si en entornos $\text{Si}[\text{OSi}]_4$, es decir especies Q^4 . El desplazamiento químico de la resonancia más intensa, -106.3 ppm, es un campo considerablemente bajo para entornos $\text{Si}[\text{OSi}]_4$, que sugiere una gran concentración (80%) de sitios con ángulos SiOSi muy bajos (de acuerdo con la ecuación de Thomas y col.⁵⁷ el ángulo promedio SiOSi debe ser del orden de 139.5°). Esta resonancia presenta una asimetría a campo alto, por lo que en la Figura.7.25-arriba-(b), se presenta una deconvolución alternativa con 3 resonancias, con intensidades relativas 7:1:2. Por otro lado, este material revela muy baja concentración de defectos de

conectividad, pues no se observan señales alrededor de -102 ppm características de entornos $\underline{\text{Si}}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\underline{\text{Si}}[(\text{OSi})_3\text{O}]^-$. Tampoco se aprecia ninguna resonancia que nos indique la presencia de Si pentacoordinado o que manifieste cambios de coordinación entre 4 y 5 (señales alrededor de -145 y entre -120 a -150 , respectivamente).

Por otro lado en la Figura 7.25-abajo, se puede observar el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si correspondiente a la zeolita HPM-1 calcinada (750°C), el cual revela cuatro resonancias con intensidades relativas 1:2:1:1 aproximadamente, en la región de especies Q^4 , es decir, correspondiente a núcleos de Si en entornos completamente silíceos, sin que se evidencie ninguna señal que nos indique defectos de conectividad del tipo Si-OH o Si-O $^-$ (alrededor de -102 ppm). También en este caso se observa que 3 de las resonancias (con una intensidad del 80% del total) están a campo considerablemente más bajo que la restante, lo que sugiere que también en el material calcinado hay una gran concentración de sitios cristalográficos con ángulos SiOSi promedio muy agudos (esta cuestión se retomará al describir la estructura, sección 7.4.1.8). La nula presencia de defectos de conectividad en la zeolita HPM-1, además de su composición puramente silícea, le brinda su gran estabilidad.

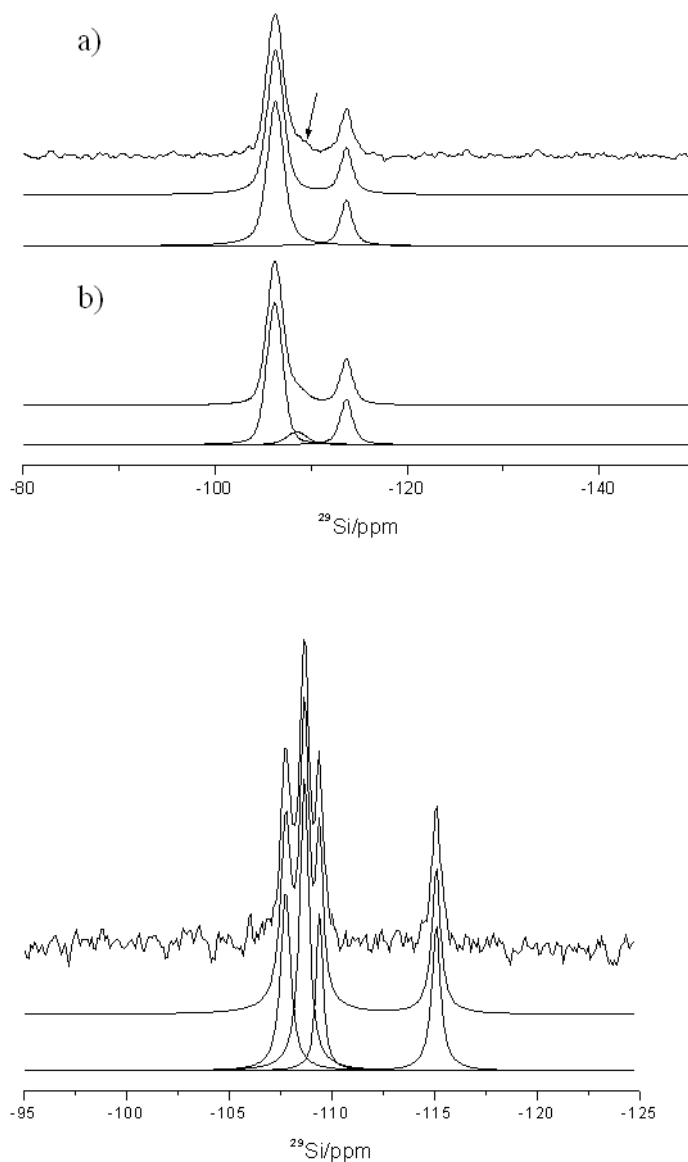


Figura 7.25. Espectros de MAS RMN de ^{29}Si de la zeolita HPM-1 antes de calcinar (arriba) y calcinada (abajo), obtenida con el catión 2E134TMI. En cada espectro se muestra (de arriba a abajo) el espectro experimental, su simulación y los componentes deconvolucionados individuales. Para el espectro de arriba, se presentan dos deconvoluciones alternativas: con dos (a) y tres resonancias (b, para dar cuenta de la asimetría señalada con una flecha).

c) MAS RMN de ^{19}F .

El espectro de MAS RMN de ^{19}F de la zeolita HPM-1 sintetizada con el catión 2E134TMI se muestra en la Figura 7.26, la cual muestra una única señal, alrededor de -35.7 ppm, indicando claramente que los aniones fluoruro terminan ocluidos en pequeñas cavidades de doble anillo de cuatro tetraedros (D4R) en entornos completamente silíceos silíceos.⁵⁸

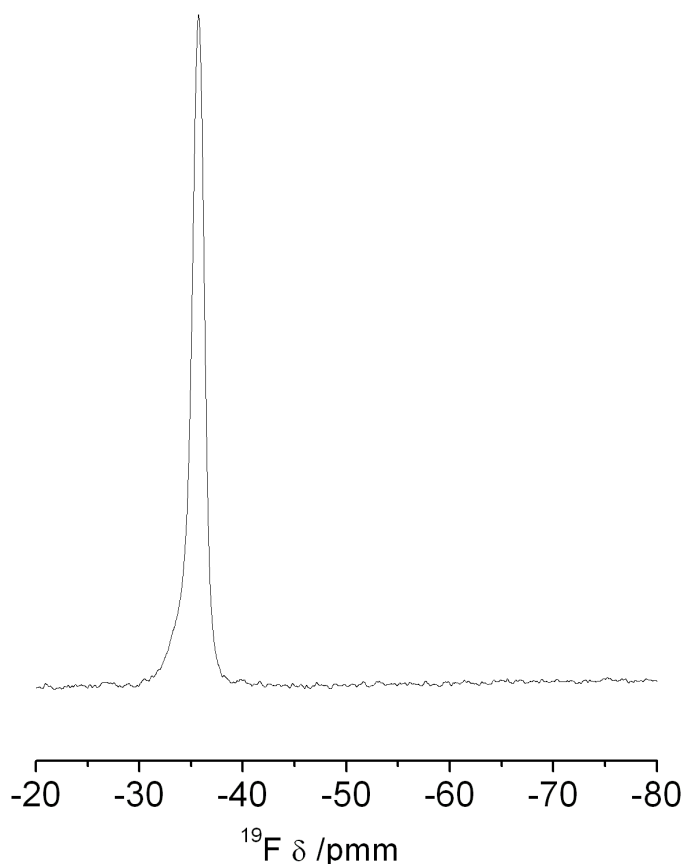


Figura 7.26. Espectro de MAS RMN de ^{19}F de la zeolita HPM-1.

7.4.1.5. Adsorción de N_2 de la zeolita STW (HPM-1).

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la zeolita calcinada HPM-1, es presentada en la Figura 7.27, donde se observa una isoterma de tipo I, según la clasificación de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT),³⁵ es decir, está asociada a un aumento considerable de volumen adsorbido a bajas presiones relativas ($< 0,003$) alcanzando un plateau hasta aproximadamente $0,6 P/P_0$ (presiones intermedias), siendo estas características típicas de materiales que presentan un sistema de microporo. También podemos observar en la misma Figura 7.27 un pequeño salto de poco más de $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de volumen adsorbido, en alrededor de $0,62 P/P_0$, que podría indicarnos un cambio de ordenamiento del adsorbato dentro de los poros de la zeolita,⁵⁹ en nuestro caso la zeolita HPM-1.

En la Figura 7.28, podemos apreciar la distribución de tamaño de microporo de la zeolita HPM-1 determinado mediante el método de Horvath-Kawazoe,³⁶ indicando un tamaño de microporo de aproximadamente 5 \AA .

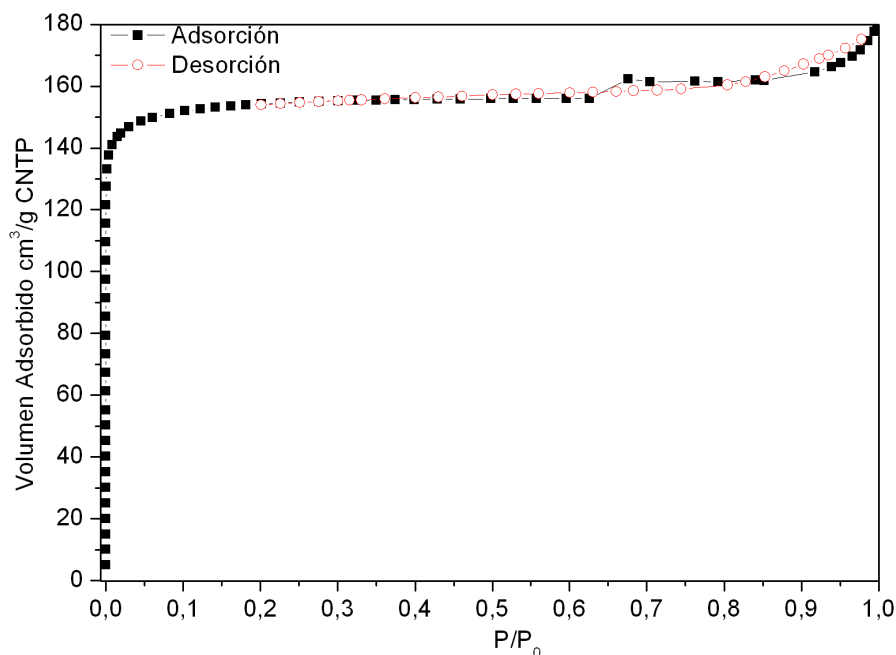


Figura 7.27. Isotherma de adsorción de N₂ a 77K de la zeolita HPM-1 calcinada.

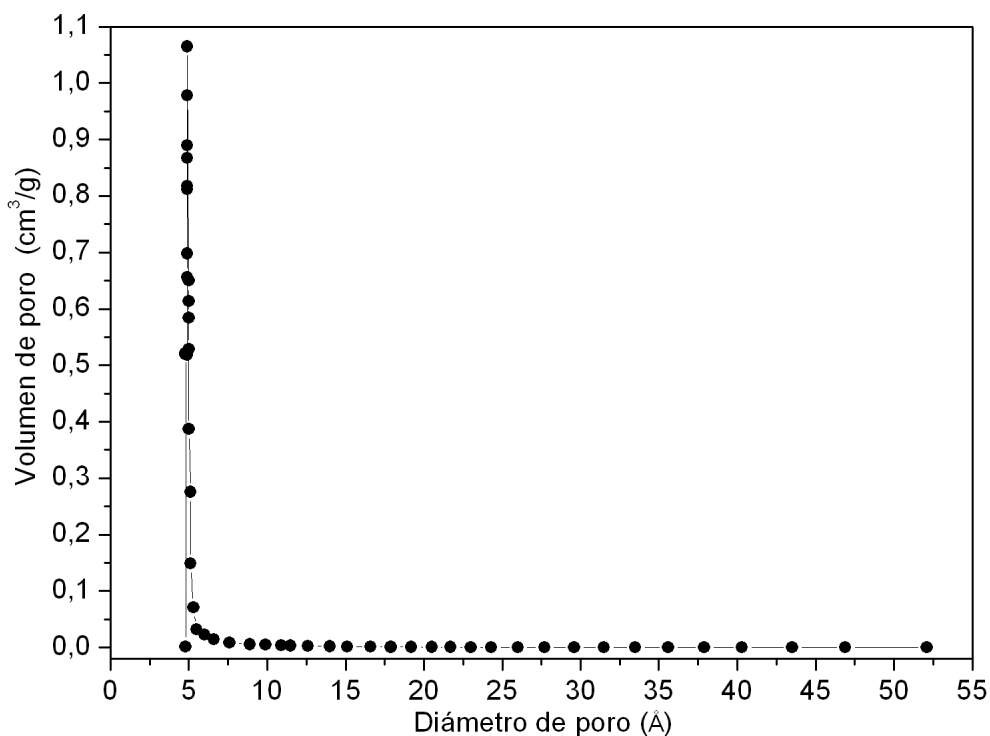


Tabla 7.28. Distribución del tamaño de microporo de la zeolita HPM-1 (método Horvath-Kawazoe).

Por otro lado, en la Tabla 7.9 se listan las propiedades texturales de la zeolita HPM-1, donde podemos observar primeramente que el valor de superficie específica (S_{BET}) de la zeolita HPM-1 es de $462,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, siendo la presencia de microporos la de mayor contribución, 92,88% de la superficie total, mientras que el diámetro de poro es de aproximadamente 5 \AA , como se puede observa también en la Figura 7.28.

Tabla 7.9. Propiedades texturales de la zeolita HPM-1 calcinada.

S_{BET} (m^2/g)	S_{MIC} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{EXT} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{MIC} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diámetro de poro (Å)
462,5	429,6	33,0	0,22	0,24	5,0

7.4.1.6. Espectroscopia infrarroja (FT-IR).

Los espectros infrarrojos (IR) de la zeolita HPM-1 sin calcinar y calcinada se muestran en la Figura 7.29. El espectro de la zeolita HPM-1 sin calcinar muestra una señal aproximadamente en 496 cm^{-1} asignada a vibraciones muy localizadas en las cavidades de doble anillos de cuatro tetraedros (D4R) conteniendo F^- .⁶⁰ Mientras que para el material HPM-1 calcinado, se puede evidenciar un desplazamiento y un aumento de intensidad de la señal asignada a unidades D4R a 470 cm^{-1} .⁶⁰ Estas vibraciones asignadas a D4R con o sin fluoruro aparecen consistentemente en esas mismas regiones en **AST** (496 y 470 cm^{-1} , respectivamente), **ISV** (502 y ~ 477)⁶¹ e **ITW** (502 y 460 cm^{-1})⁶⁰ y actualmente se asignan a una vibración de respiración en antifase de dos anillos opuestos de las unidades D4R, con un desplazamiento a mayores números de onda cuando la unidad contiene F, debido a la disminución de la masa reducida del modo y a las repulsiones F-O.⁶⁰

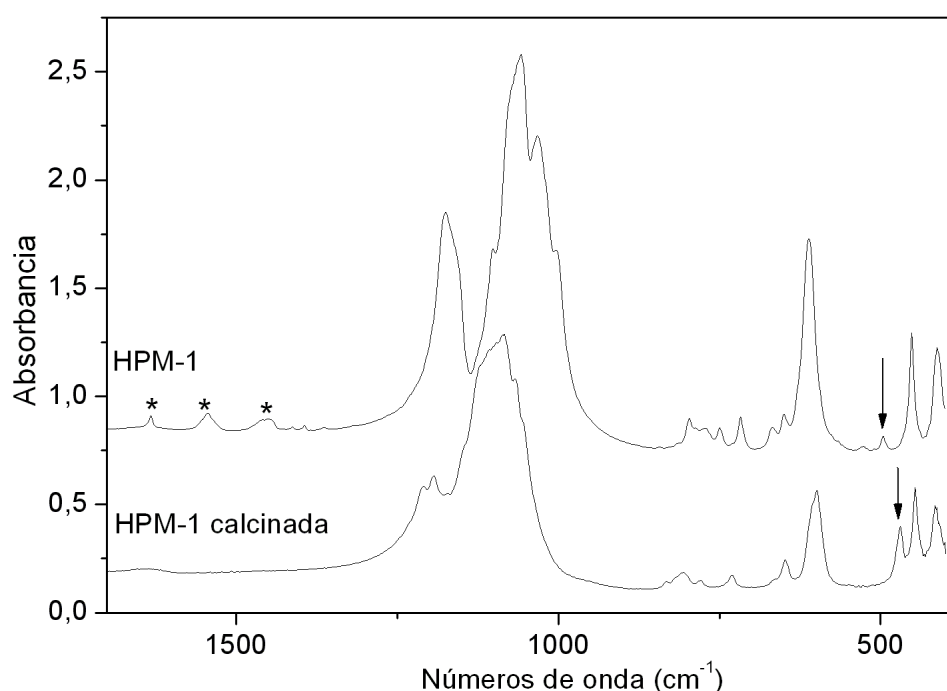


Figura 7.29. Espectros de IR de la zeolita HPM-1 antes y después de calcinar, obtenida con el catión 2E134TMI. Una vibración localizada en la cavidad de doble anillos de cuatro se muestra con una flecha.

7.4.1.7. Refinamiento Rietveld del material 2E134TMI-STW calcinado.

Los datos de difracción de rayos X de la zeolita HPM-1 calcinada, se obtuvieron usando un difractómetro convencional en geometría Bragg-Brentano con radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). El patrón de difracción se indexó en el sistema hexagonal con $a=11,945$, $c=29,771 \text{ \AA}$, usando el programa TREOR⁵² dentro de la suite CMPR.⁵³ Las extinciones sistemáticas fueron consistentes con los pares de grupos espaciales enantiomorfos $P6_1/P6_5$ y $P6_122/P6_522$. Además, se observó en el espectro de MAS RMN de ^{19}F (sección 7.3.2.4) de la zeolita HPM-1 sin calcinar la oclusión de los aniones fluoruro en cavidades D4R (resonancia a $-35,7 \text{ ppm}$).⁶² Por lo tanto, una búsqueda de tipos estructurales zeolíticos que contienen unidades D4R,⁶³ y teniendo en cuenta los resultados de indexado, nos llevó a concluir que la estructura HPM-1 podría ser el isomorfo puramente silíceo de SU-32. El refinamiento Rietveld de un modelo $P6_122$ basado en la estructura **STW** (coordenadas fraccionarias del Si y O obtenidas desde la base de datos de la IZA⁶³ con los parámetros iniciales de celda reportados más arriba) se llevó a cabo usando el programa GSAS⁶⁴ usando la interfaz gráfica EXPGUI.⁶⁵ El fondo se ajustó gráficamente usando la función de Chebyshev con 18 coeficientes, y se mantuvo fijo hasta las últimas etapas del refinamiento, en que se refinó. Inicialmente, se aplicaron restricciones suaves en las distancias Si-O y O-O ($1,610$ y $2,612 \text{ \AA}$, respectivamente), pero estas fueron gradualmente reducidas hasta ser completamente eliminadas. Se introdujo una corrección de rugosidad de la superficie para dar cuenta de una disminución de intensidad a ángulos bajos.⁶⁶ El gráfico Rietveld final se muestra en la Figura 7.30, la información sobre los parámetros cristalográficos experimentales para el refinamiento Rietveld se resumen en la Tabla 7.10, mientras que las posiciones atómicas y desplazamientos atómicos isotrópicos, así como los ángulos y distancias Si-O de la zeolita **STW** (HPM-1) calcinada obtenida con el catión 2E134TMI se muestran en las Tablas 7.11 y 7.12, respectivamente.

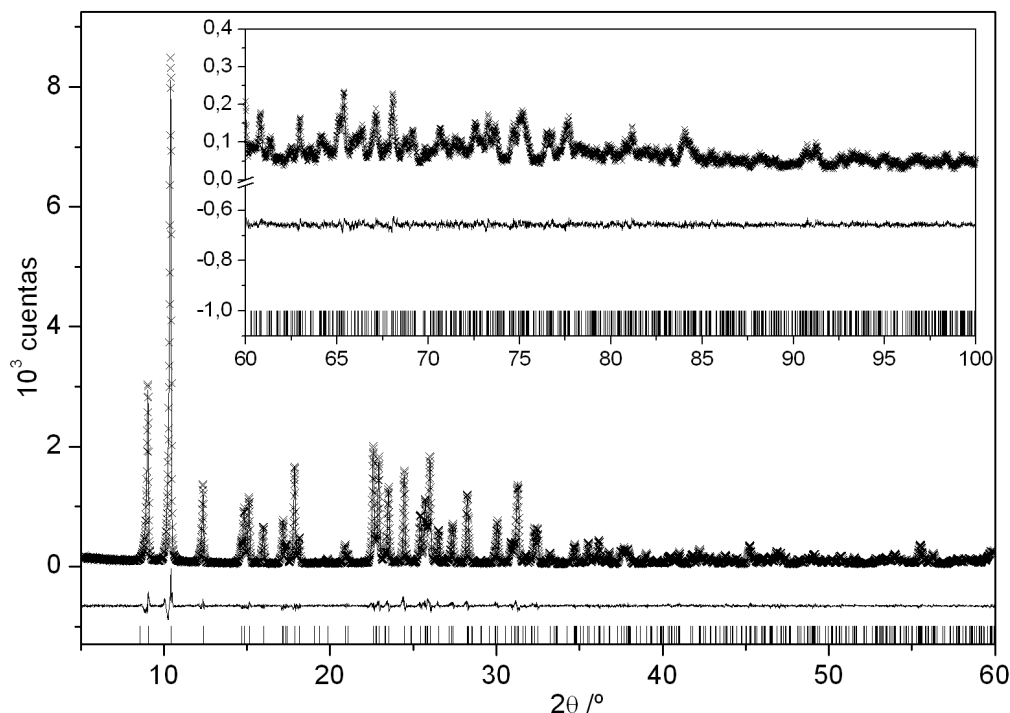


Figura 7.30. Difractograma de la zeolita SiO₂-STW (HPM-1) calcinada obtenida con el catión 2E134TMI: datos experimentales (x) y simulación de la estructura refinada en el grupo espacial *P6₁22* (línea continua). La línea inferior muestra la diferencia entre experimental y calculado y las marcas verticales indican las posiciones de las reflexiones permitidas. $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$.

Tabla 7.10. Parámetros cristalográficos experimentales para el refinamiento Rietveld de la zeolita STW obtenida con el catión 2E134TMI.

Composición	[SiO ₂] ₆₀
Longitud de onda (Å)	1,5406 Å
Temperatura (K)	293 K
Rango 2θ.	5-100°
Tamaño de paso	0,01°
Número de puntos	9502
Número de reflexiones	823
Grupo espacial	<i>P6₁22</i>
parámetros de la celda unidad	
<i>a</i> (Å)	11,93558(12)
<i>c</i> (Å)	29,7500(4)
Volumen de celda (Å ³)	3670,33
R _{wp}	0,0963
R _p	0,0729
R _F ²	0,03295
χ^2 reducida	1,285

Tabla 7.11 Coordenadas atómicas fraccionarias y parámetros de desplazamiento atómico isotrópicos de la zeolita SiO₂-STW (HPM-1) calcinada sintetizada con el catión 2E134TMI.^a

Sitios	x/a	y/b	z/c	U _{iso}
Si1	0,69766(34)	0,37606(35)	0,03328(12)	0,0262(12)
Si2	0,5310(4)	0,4140(4)	0,96723(11)	0,0288(14)
Si3	0,2997(4)	0,3964(4)	0,85103(11)	0,0240(12)
Si4	0,2471(4)	0,3337(4)	0,95162(12)	0,0241(12)
Si5	0,97003(34)	0,12102(35)	0,96633(11)	0,0204(12)
O1	0,9204(8)	0,0	0,0	0,0187(32)
O2	0,3425(7)	0,5813(7)	0,33297(21)	0,0187(22)
O3	0,1236(6)	0,2135(6)	0,97211(19)	0,0170(22)
O4	0,9313(5)	0,8625(9)	0,25	0,0196(34)
O5	0,9034(6)	0,2073(6)	0,97909(21)	0,0116(23)
O6	0,3257(5)	0,6515(10)	0,25	0,0311(35)
O7	0,3769(6)	0,3318(6)	0,96732(20)	0,0240(26)
O8	0,7746(7)	0,3089(7)	0,01388(24)	0,0342(27)
O9	0,7911(7)	0,5281(7)	0,03329(22)	0,0261(27)
O10	0,2400(6)	0,3279(7)	0,89754(24)	0,0372(26)
O11	0,5809(7)	0,5576(7)	0,98408(23)	0,0279(29)
O12	0,5816(4)	0,1632(9)	0,25	0,021(4)

^aParámetros [$a = 11,93558(12)$ Å; $c = 29,7500(4)$ Å]

Tabla 7.12. Distancias y ángulos de las zeolita STW (HPM-1) calcinada obtenida con el catión 2E134TMI.

<i>Par de átomos</i>	<i>Distancia (Å)</i>	<i>Angulo</i>	<i>(°)</i>
Si1-O2	1,579(7)	O2-Si1-O6	112,9(5)
Si1-O6	1,597(4)	O2-Si1-O8	107,6(4)
Si1-O8	1,598(7)	O2-Si1-O9	108,5(4)
Si1-O9	1,585(7)	O6-Si1-O8	108,9(4)
		O6-Si1-O9	110,1(4)
		O8-Si1-O9	108,8(4)
Si2-O2	1,603(7)	O2-Si2-O7	107,2(4)
Si2-O7	1,594(7)	O2-Si2-O11	110,0(4)
Si2-O11	1,588(7)	O2-Si2-O12	111,0(5)
Si2-O12	1,612(4)	O7-Si2-O11	111,0(4)
		O7-Si2-O12	108,6(4)
		O11-Si2-O12	109,1(4)
Si3-O5	1,593(6)	O5-Si3-O8	109,2(4)
Si3-O8	1,598(7)	O5-Si3-O10	107,2(4)
Si3-O10	1,584(7)	O5-Si3-O11	114,0(4)
Si3-O11	1,586(8)	O8-Si3-O10	112,0(4)
		O8-Si3-O11	107,9(5)
		O10-Si3-O11	106,6(4)
Si4-O3	1,578(6)	O3-Si4-O7	109,8(4)
Si4-O7	1,629(7)	O3-Si4-O9	113,4(4)
Si4-O9	1,627(7)	O3-Si4-O10	110,0(4)
Si4-O10	1,611(7)	O7-Si4-O9	107,8(4)
		O7-Si4-O10	108,4(4)
		O9-Si4-O10	107,2(5)
Si5-O1	1,6079(34)	O1-Si5-O3	109,4(4)
Si5-O3	1,608(7)	O1-Si5-O4	108,91(29)
Si5-O4	1,5803(35)	O1-Si5-O5	110,2(4)
Si5-O5	1,630(6)	O3-Si5-O4	112,30(33)
		O3-Si5-O5	106,9(4)
		O4-Si5-O5	109,2(5)
		Si5-O1-Si5	170,7(8)
		Si1-O2-Si2	139,7(5)
		Si4-O3-Si5	144,0(5)
		Si5-O4-Si5	169,9(8)
		Si3-O5-Si5	140,8(5)
		Si1-O6-Si1	145,2(8)
		Si2-O7-Si4	143,5(5)
		Si1-O8-Si3	145,2(5)
		Si1-O9-Si4	157,2(5)
		Si3-O10-Si4	148,2(5)
		Si2-O11-Si3	156,8(6)
		Si2-O12-Si2	145,6(8)

7.4.1.8. Descripción de la estructura de HPM-1 calcinada.

El poro principal en HPM-1 consiste en un ordenamiento helicoidal a lo largo de [001] de cavidades $[4^6 5^8 8^2 10^2]$ (Figura 7.31) con acceso a través de ventanas de 10 tetraedros, 10MR, cuyos diámetros cristalográficos libres (distancia entre O opuestos descontando sus radios de van der Waals, $2 \times 1,35 \text{ \AA}$) mínimo y máximo son 5,36 y 5,80 \AA , respectivamente. Existen además poros menores, de 8MR (3,29-4,56 \AA), que corren perpendiculares al eje helicoidal. La Figura 7.32 muestra tres vistas de la zeolita, en las

que se ha delineado un poro 10MR para remarcar su carácter helicoidal y la Figura 7.33 muestra la disposición helicoidal de las ventanas de 10MR a lo largo de la dirección [001].

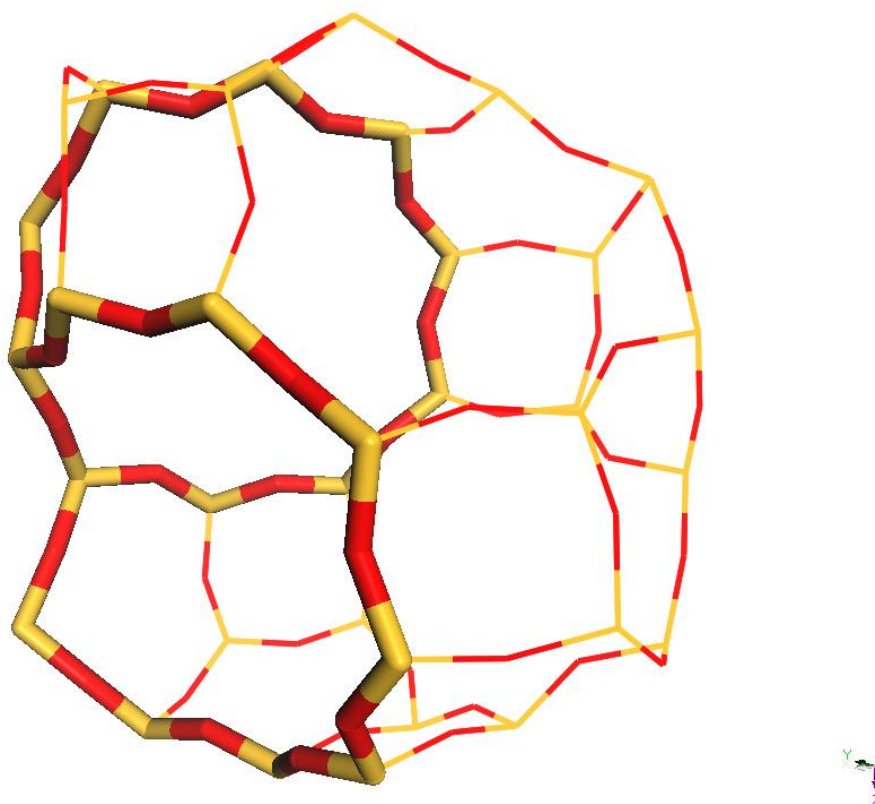


Figura 7.31. Cavidad principal de la zeolita HPM-1 [$4^65^88^210^2$].

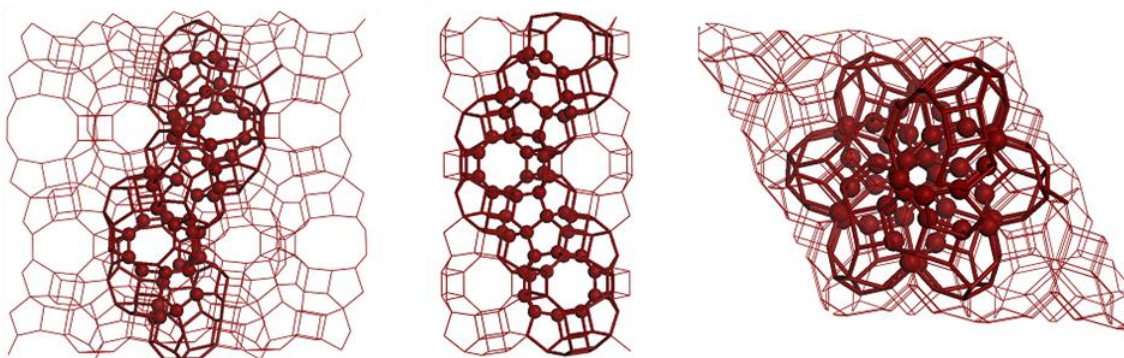


Figura 7.32. Tres vistas a lo largo de [100], [110] y [001] (de izquierda a derecha) de la zeolita HPM-1 calcinada, en el grupo espacial $P6_122$. Sólo se representa la conectividad de tetraedros (el Si está representado por los vértices y los O estarían cerca del centro de cada segmento). Un poro de 10MR está resaltado con barras más gruesas, y el centro de los tetraedros que conforman los anillos de 10 MR se ha representado como bolas.

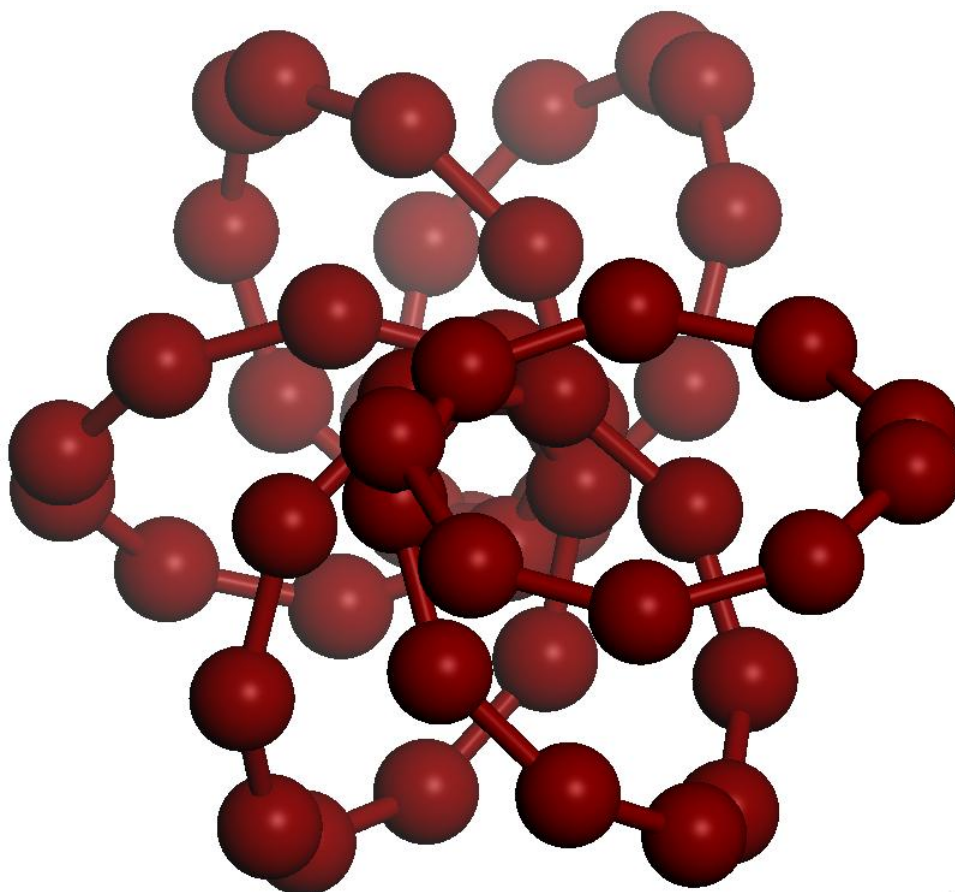


Figura 7.33. Disposición helicoidal de las ventanas de 10MR del poro principal de HPM-1 en la dirección [001] (difuminado al profundizar en esa dirección) en el grupo espacial $P6_722$.

Aunque no se ha utilizado ningún aditivo quiral durante la síntesis de HPM-1 y el catión 2E134TMI no es tampoco quiral, se han descrito casos de rotura espontánea de simetría que dan lugar a cristalizaciones homoquirales a partir de unidades aquirales⁶⁷ y de acuerdo con Viedma este tipo de situaciones pueden ser más habituales de lo que se pensaba.^{68, 69, 70} En nuestro caso, no es posible determinar mediante difracción de rayos X en polvo si la simetría de los cristales corresponde al grupo espacial $P6_722$, a su enantiomorfo $P6_522$, o si se trata de una mezcla de cristales de ambos tipos con o sin algún enriquecimiento en uno de los enantiómeros. El hábito de los cristales (Figura 7.21) tampoco permite distinguir ambos enantiómeros. Por último, el dicroísmo circular en estado sólido de muestras microcristalinas presenta dificultades difíciles de solventar, como la aparición de artefactos debidos a birrefringencia lineal y dicroísmo lineal.^{71, 72} Esta cuestión, que es previa a cualquier intento de cristalizar la zeolita enriquecida en alguno de los enantiómeros, queda para trabajo futuro.

Las distancias Si-O y ángulos O-Si-O y Si-O-Si están dentro de los valores típicos en zeolitas SiO₂. Sin embargo, llama la atención que hay 4 de 5 posiciones

crystallográficas, todas con la misma multiplicidad, que tienen un promedio de ángulos Si-O-Si bastante más agudo que la quinta. Hemos asignado esas resonancias a las posiciones Si1, Si2, Si3 y Si4, todas pertenecientes a unidades D4R, a diferencia de Si5, que une distintas unidades D4R sin formar parte de ellas (Figura 7.34). Como muestra la Tabla 7.13 esto concuerda cualitativamente con los resultados MAS RMN de ^{29}Si (Figura 7.25-abajo), aunque los desplazamientos químicos de los 5 sitios sugerirían que los ángulos promedio podrían ser incluso inferiores (entre 1,5 y 4,2°) a los determinados en el refinamiento.

Tabla 7.13. Comparación de los ángulos Si-O-Si promedios obtenidos por refinamiento de Rietveld y calculados a partir de los desplazamientos químicos de MAS RMN de ^{29}Si .^a

Sitio	Si-O-Si promedio ^b	Resonancia ^{29}Si asignada	Angulo Si-O-Si calculado ^c	Diferencia ^d
Si1	146,8	-108,7	143,7	-3,1
Si2	146,4	-107,8	142,2	-4,2
Si3	147,7	-108,7	143,7	-4,0
Si4	148,2	-109,4	144,9	-3,3
Si5	156,3	-115,1	154,8	-1,5

^aÁngulos en grados, desplazamientos químicos en ppm.

^bA partir del refinamiento de Rietveld;

^cSegún la correlación experimental de Thomas y colaboradores.⁵⁷

^dÁngulo calculado a partir de los desplazamientos en RMN menos el valor cristalográfico.

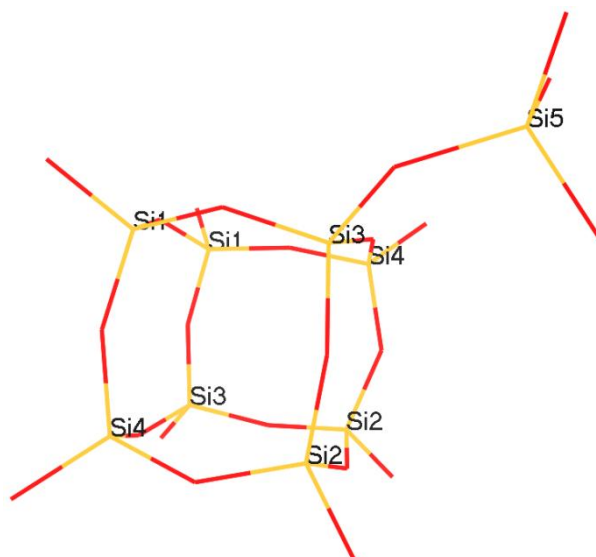


Figura 7.34. Posiciones cristalográficas del Si en STW. Si1 a Si4 pertenecen a la unidad D4R, mientras que Si5 une distintas unidades D4R.

Respecto a la zeolita sin calcinar, las resonancias observadas en el espectro de MAS RMN de ^{29}Si (Figura 7.25) también indican una gran población (80%) de sitios cristalográficos ocupados por Si con ángulos muy agudos (Tabla 7.14). Además, la probable existencia de una resonancia a -108.5 ppm (observada como una asimetría de

la resonancia a -106.2ppm) sugiere que la simetría de la zeolita sin calcinar debe ser menor que $P6_122/P6_522$ (posiblemente, $P6_1/P6_5$, donde la topología **STW** tendría 10 sitios para el Si con igual multiplicidad).

Tabla 7.14. Ángulos Si-O-Si promedios obtenidos a partir del desplazamiento químico de MAS RMN de $^{29}\text{Si}^a$.

Desplazamiento químico	Intensidad relativa	Angulo S-iO-Si promedio ^b	Asignación
-113,7	2	152,4	no D4R
-106,2	7	139,4	D4R
-108,5	0,9	143,4	

^aÁngulos en grados, desplazamientos químicos en ppm

^bSegún la correlación experimental de Thomas y col.⁵⁷

Por último cabe resaltar que la síntesis de HPM-1 contradice previos indicios o incluso conclusiones firmes en relación a la imposibilidad de que exista una zeolita de estructura **STW** y composición completamente SiO_2 . Por un lado, se ha propuesto como criterio para que una estructura hipotética sea factible experimentalmente el que la estructura posea una “ventana de flexibilidad”.⁷³ Una ventana de flexibilidad es un rango de densidades en el que la zeolita puede deformarse sin alejarse de las distancias de enlace y ángulos tetraédricos ideales: las deformaciones se producen mediante rotaciones de las uniones entre tetraedros perfectos. Fuera de esa ventana, los tetraedros se deforman, lo que permite interpretar la ventana de flexibilidad como un rango de posibles deformaciones en los que la estructura varía su densidad sin que resulte tensionada. Este rango se calcula usando modelos geométricos de tetraedros rígidos TO_4 unidos a través de enlaces TOT deformables. Todas las zeolitas silícicas estudiadas poseían una amplia ventana de flexibilidad⁷³ y se ha propuesto que tal ventana aumenta las probabilidades de que se obtenga una buena interacción *host-guest* que establezca la zeolita, puesto que esa capacidad de deformación permitiría optimizar las interacciones con las especies huéspedes.⁷⁴ Sin embargo, la estructura **STW** carece de ventana de flexibilidad lo que sugeriría que es poco factible como silicato.⁷⁵ Además, cálculos de mecánica molecular concluían que la tensión en **STW** sería prohibitivamente elevada, por lo que su factibilidad se descartó de un modo rotundo.⁷⁶ La síntesis de **STW** demuestra que un análisis de la zeolita calcinada puede errar en sus predicciones simplemente porque la zeolita que se sintetiza no es una red SiO_2 sino un complejo *host-guest* en el que puede haber una flexibilidad mejorada. De este modo, en el caso de HPM-1 muy probablemente la flexibilidad y relajación necesarias las proporciona la

polarización del enlace Si-O ocasionada por la interacción con el catión 2E134TMI y el anión fluoruro, que permite una gran deformación de la red al disminuir el carácter covalente de los enlaces, de manera análoga a lo propuesto para **ITW**.^{60, 77} Esto permite no sólo eliminar tensiones sino posiblemente también minimizar el volumen y maximizar los contactos *host-guest*. Nótese que al calcinar la zeolita se produce una expansión de la red desde 3605 Å³/cu (según el indexado encontrado) hasta 3670 Å³/cu (según la estructura calcinada refinada): la zeolita vacía es casi un 2% más grande que cuando está llena. Hemos descrito efectos similares para ITW en el capítulo 5.

7.5. ZEOLITA **ITW**.

7.5.1. Difracción de rayos X de la zeolita **ITW**.

Se puede observar, en la Figura 7.35-arriba, que el material 2E134TMI-**ITW** muestra el patrón particular de la zeolita **ITW**, sin que se aprecie un doblado de celda. A su vez se puede evidenciar una gran cristalinidad sin observarse alguna otra reflexión que no pertenezca a esta fase. Por otro lado en la Figura 7.35-abajo, se puede constatar como la zeolita **ITW** es más estable que la zeolita HMP-1, favoreciendo la primera a tiempos de cristalización largos.

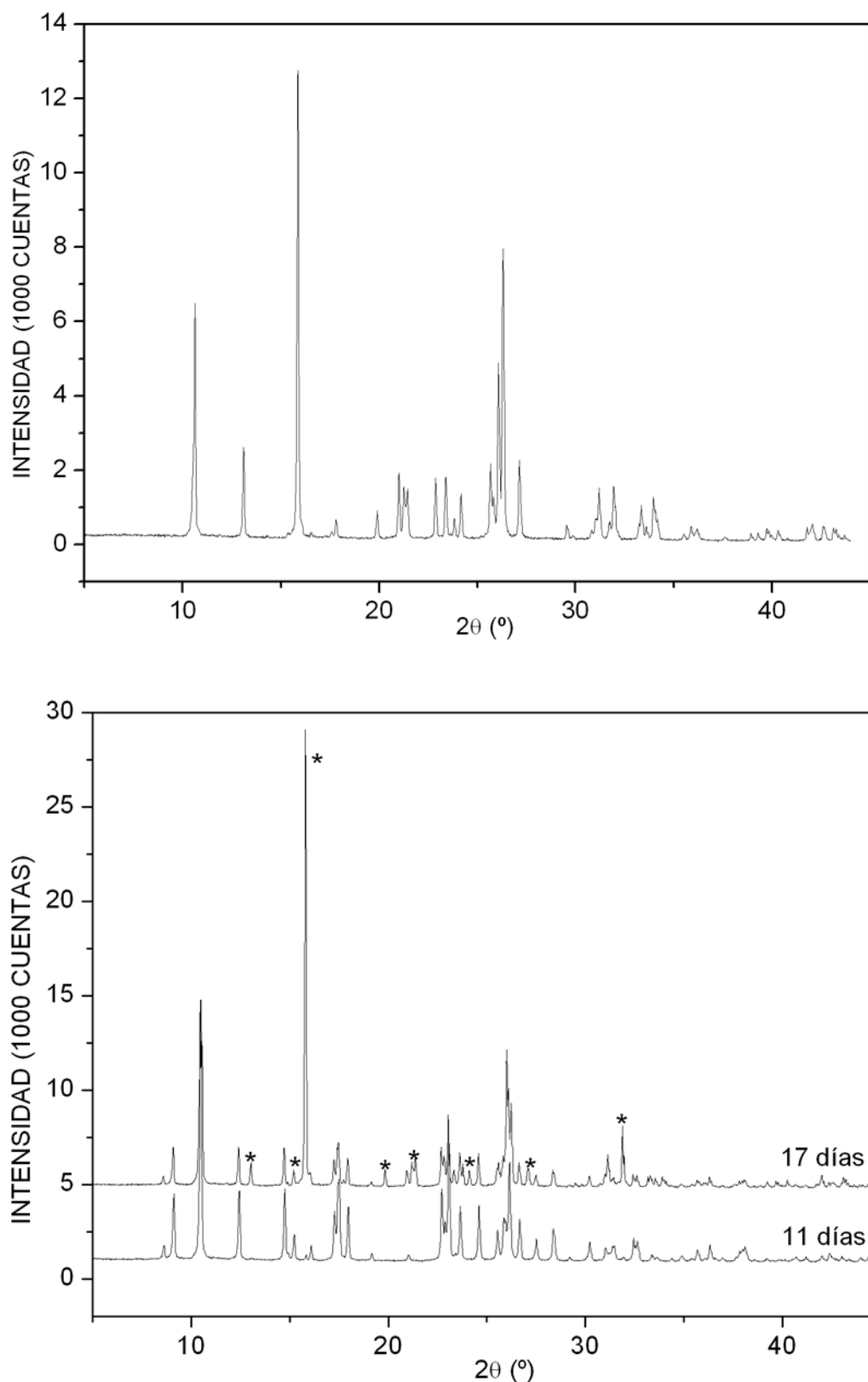


Figura 7.35. Difracción de rayos de rayos X de la zeolita **ITW** obtenida con el catión 2E134TMI a $H_2O / SiO_2 = 5,7$, 39 días de cristalización (arriba). Transformación de la zeolita HPM-1 a **ITW**, a $H_2O / SiO_2 = 4,5$ (abajo), las reflexiones pertenecientes a la zeolita **ITW** se señalan con asteriscos.

7.5.2. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).

En la Figura 7.36 se muestran las imágenes de FE-SEM de la zeolita **ITW** utilizando el catión 2E134TMI. Se puede observar que el material muestra cristales del orden de las decenas de micras con morfología regular altamente interpenetrados. Se puede apreciar como los cristales parecen estar cristalizando formando maclas, sin que se observe alguna impureza.

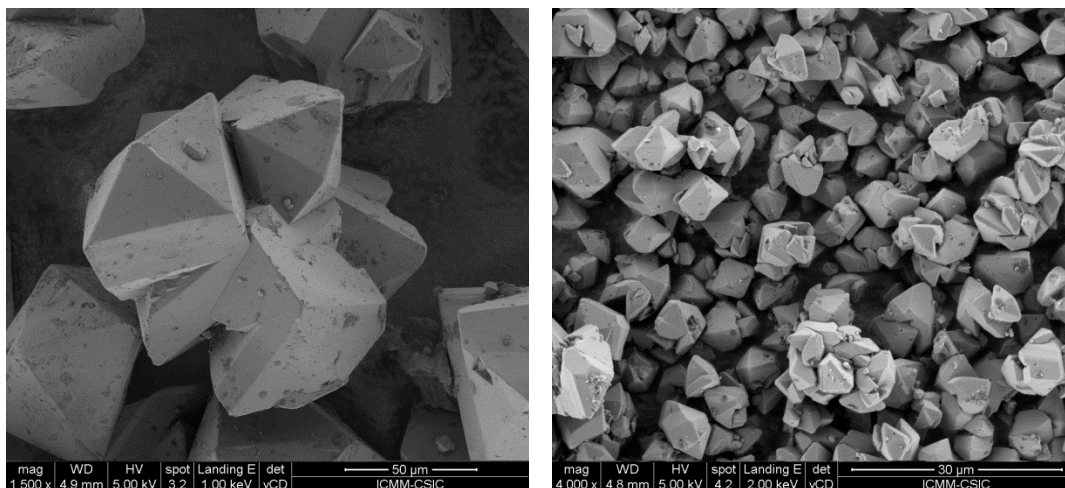


Figura 7.36. Imágenes de FE-SEM de la zeolita HPM-1 obtenida con el catión 2E134TMI

7.5.3. Análisis térmico y químico elemental.

En la Figura 7.37 se muestra el análisis térmico de la zeolita **ITW** obtenida con el catión 2E134TMI, donde se puede apreciar que la pérdida de la materia orgánica (catión 2E134TMI) y anión F^- empieza a una temperatura muy alta, alrededor de $600^{\circ}C$, en donde comienza la combustión/descomposición térmica del catión que se encuentra ocluido en las cavidades de la zeolita y la desorción de los restos originados. Finalmente la pérdida total de masa fue alrededor de 18,36 %. La temperatura a la que se produce esa pérdida de peso es casi $200^{\circ}C$ superior a la observada en 2E134TMI-STW, lo que seguramente es consecuencia del menor tamaño de poro de **ITW** (8MR frente a 10MR).

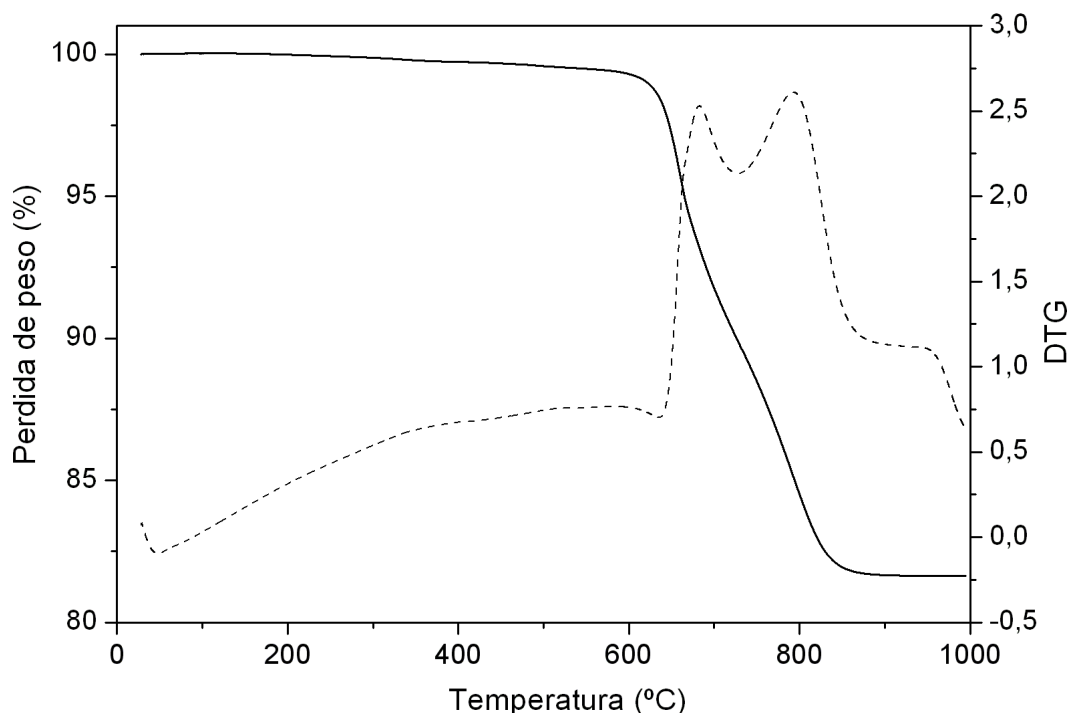


Figura 7.37. ATG (línea continua, eje izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de la zeolita **ITW**.

El análisis químico del material 2E134TMI-**ITW** se resume en la Tabla 7.15. Se puede observar cómo los valores experimentales de la relación molar C/N son muy cercanos a los teóricos, lo que nos sugiere que el catión termina en mayor medida intacto dentro de las cavidades de la zeolita **ITW**. El contenido en cationes es de uno por cavidad [$4^4 5^4 6^4 8^4$], 2 por celda en el grupo espacial *Cm*.

Tabla 7.15. Análisis químico de la zeolita **ITW**.

%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	TG ^b	Formula empírica ^{bc}
9,93	1,8	3,1	3,7(4,0)	8,1(7,5)	81,64 (81,50)	[C ₈ H ₁₅ N ₂ F] _{2,0} [SiO ₂] ₂₄ : 0,6H ₂ O

^aRelación molar. Los valores teóricos vienen dados entre paréntesis.

^bResiduo en TG considerado como SiO₂.

^cSDA calculado a partir del análisis químico de N, asumiendo que el SDA está intacto, y su carga se compensa con F. El H₂O se ha calculado a partir del exceso de H analizado respecto al del SDA y puede comprender tanto H₂O como OH en SiOH.

7.5.4. Resonancia Magnética Nuclear (MAS RMN).

a) MAS RMN de ¹³C.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹³C CP MAS RMN de la zeolita **ITW** obtenida con el catión imidazolio 2E134TMI, se muestra en la Figura 7.38, en donde se puede observar que el catión termina ocluido en las cavidades de la zeolita **ITW**, ya que se puede evidenciar las resonancias correspondientes al anillo imidazolio

alrededor de 145-122 ppm. Además de las resonancias alrededor de 38 y 33 ppm correspondientes a los grupos metilos en posición 1 y 3 (C-N), y la del C secundario del grupo etilo a 21 ppm. Las resonancias asignadas a metilos con enlace a C se observan alrededor de 9 y 11 ppm.

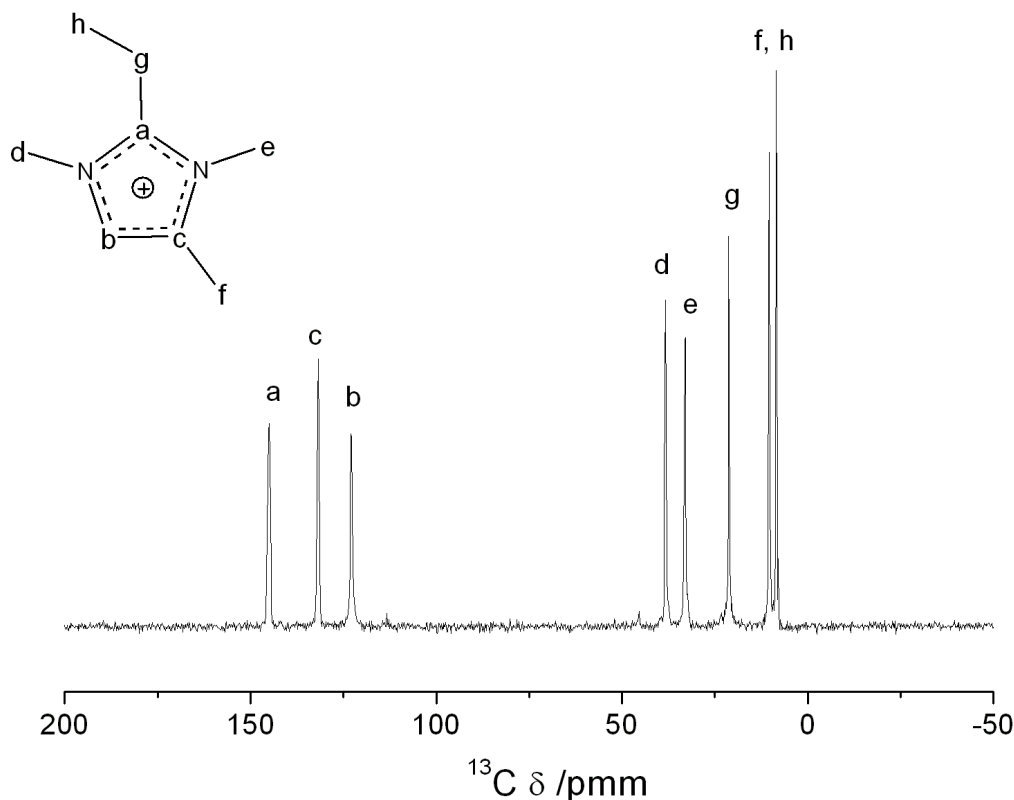


Figura 7.38. Espectro de $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS RMN de la zeolita **ITW** utilizando el catión 2E134TMI.

b) MAS RMN de ^{29}Si .

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si del material 2E134TMI-**ITW** de la Figura 7.39 se observan dos resonancias alrededor de -107 y -116 ppm, correspondientes a Si en entornos $\text{Si}[\text{OSi}]_4$, es decir correspondiente a especies Q^4 con resolución de diferentes sitios cristalográficos. Las intensidades de ambas resonancias son 63 y 37%, muy próximas a las esperadas para la estructura ITW (4 Si en D4R, 2 fuera de D4R). Asimismo en este mismo material no se aprecia ninguna otra resonancia, lo que nos indica la ausencia de defectos de conectividad (zona alrededor de -102 ppm, correspondiente a Si en entornos $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}]^-$) y de Si en coordinaciones distintas a 4.

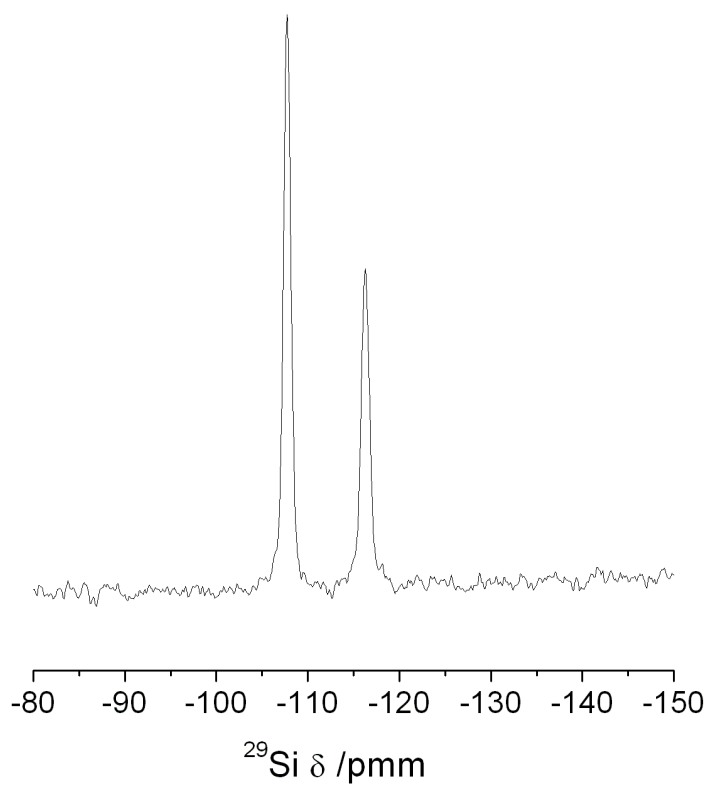


Figura 7.39. Espectro de MAS RMN de ^{29}Si de la zeolita **ITW**, obtenida con el catión 2E134TMI.

c) MAS RMN de ^{19}F .

El espectro de MAS RMN de ^{19}F del material 2E134TMI-**ITW** se muestra en la Figura 7.40 en donde se puede observar una única señal alrededor de -39 ppm, característica de F en unidades D4R y observada también en las zeolitas **ITW** sintetizadas con otros cationes.

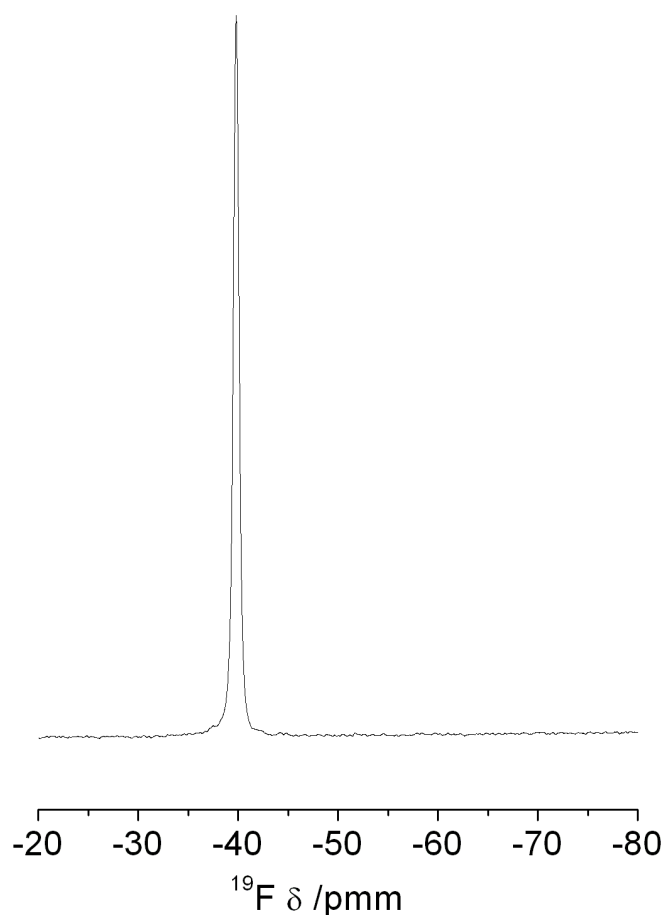


Figura 7.40. Espectro de MAS RMN de ^{19}F de la zeolita **ITW**.

7.5.5. Espectroscopia infrarroja (FT-IR).

En la Figura 7. 41 se muestra el espectro infrarrojo (IR) del material zeolítico 2E134TMI-**ITW**, donde se observa una señal en aproximadamente 500 cm^{-1} (señalado con una flecha) correspondiente a cavidades de doble anillos de cuatro tetraedros (D4R) conteniendo F^- ,⁶⁰ asociada a la estructura zeolítica **ITW**.⁶⁰ Por otro lado, es posible apreciar bandas alrededor de $1640\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ (señaladas con asteriscos), características del catión orgánico 2E134TMI.

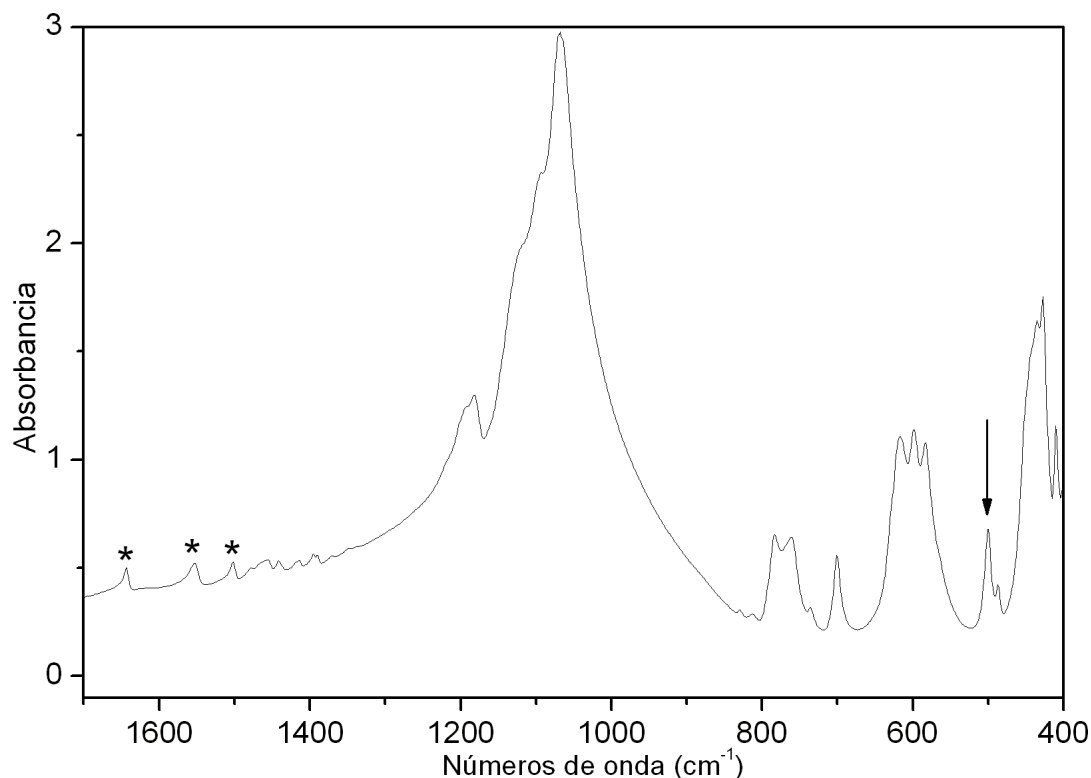


Figura 7.41. Espectro de IR del material zeolítico 2E134TMI-ITW. Una vibración característica de la cavidad de doble anillos de cuatro tetraedros y otras asignadas al compuesto orgánico ocluido en la red son señalados con una flecha y asteriscos respectivamente.

7.6. CONCLUSIONES.

Se ha sintetizado un nuevo catión orgánico, 2E134TMI, el cual es capaz de cristalizar dos distintas estructuras zeolíticas, la HPM-1 e ITW, que no son estructuras por defecto, y un material precursor de la zeolita MTF, la fase HPM-2. Estos efectos directores de estructura ocurren de una manera eficaz a 175°C, pero no a 150°C donde se requieren tiempos muy largos para obtener HPM-2 (precedida de una fase de naturaleza zeolítica que no se ha podido obtener con suficiente cristalinidad para permitir una caracterización adecuada).

La obtención de la nueva zeolita HPM-1 es sumamente importante, pues es la primera estructura zeolítica con un poro helicoidal puramente silíceo, lo que le proporciona una gran estabilidad térmica soportando temperaturas de al menos hasta 900°C sin que su estructura colapse. Además la zeolita HPM-1 se logra obtener pura, en contraste a la zeolita SU-32 (STW), la cual bajo las condiciones de síntesis descritas en el reporte original,⁵⁴ cocrystaliza con la zeolita SU-15, la cual es un germanosilicato aquiral, con código estructural SOF, existiendo una competición entre estas dos

zeolitas. Por ello, en general se obtienen mezclas de ambas zeolitas presentando además impurezas en el producto final de GeO_2 que no ha reaccionado.⁵⁴

Estas características de HPM-1 hacen que esta zeolita pueda ser potencialmente utilizada en innumerables aplicaciones, como por ejemplo, en química asimétrica, siempre y cuando se obtenga en forma homoquiral. Esta fase zeolítica se favorece a concentraciones altas y tiempos de cristalización cortos. Se ha observado la transformación de la zeolita HPM-1 a **ITW**, que se obtiene pura a tiempos de cristalización largos y concentraciones altas. Por tanto, el catión 2E134TMI posee una buena selectividad hacia fases silíceas que poseen unidades D4R. El catión 2E134TMI presenta una hidrofobicidad media cercana a la de 123TMI, por lo que cabe esperar que, junto con el F, muestre un efecto similar de transferencia de carga y polarización del enlace Si-O que permite la cristalización de estructuras muy tensionadas por la alta concentración de unidades D4R (zeolitas **ITW** y **STW**). La síntesis de HPM-1 desmiente las predicciones que consideraban que la estructura STW no sería factible en forma SiO_2 . En nuestra opinión, la flexibilidad y relajación necesarias para que SiO_2 -STW cristalice es aportada por las interacciones *host-guest*.

Además, se ha logrado sintetizar también un material, HPM-2, cuya calcinación da lugar a la fase zeolítica **MTF**. A partir de esta fase, considerando la posibilidad de que se tratase de un material laminar, hemos planteado una posible deslaminación, utilizando varios métodos reportados en la literatura. Sin embargo, no fue posible alcanzar tales objetivos, y por este motivo se seguirá ensayando otras metodologías para su deslaminación.

7.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, *Nature*, **1988**, 332, 249-251.
2. J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. De Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond. A*. **1988**, 420, 375-405.
3. J. Gal, *Chirality*, **2008**, 20, 5-19.
4. A. Rojas, M. A. Cambor, Patente Española, P201131874, **2011**.
5. A. Rojas, M. A. Cambor, *Angew.Chem. Int. Edit*, **2012**, DOI: 10.1002/ange.201108753.
6. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
7. A. Rojas, M. A. Cambor, manuscrito en preparación
8. L. A. Villaescusa, Universidad Politécnica de Valencia, Tesis, **1999**.
9. A. Rojas, E. Martínez-Morales, C. M. Zicovich-Wilson, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 255-2263.
10. Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **1996**, 6, 213-229.
11. P.A. Barrett, M.J. Diaz-Cabañas, M.A. Cambor, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2919-2927.
12. L. Schreyeck, P. Caullet, J.C. Mougénel, J.-L. Guth, B. Marler, in H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 105, Elsevier, Amsterdam, **1997**, 1949.
13. L. Schreyeck, P. Caullet, J.C. Mougénel, J.L. Guth, B. Marler, *Micropor. Mater.*, **1996**, 6, 259-271.
14. R. Millini, G. Perego, W.O. Parker Jr., G. Bellussi, L. Carluccio, *Micropor. Mater.*, **1995**, 4, 221-230.
15. M. E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science*, **1994**, 264, 1910-1913.
16. M. A. Cambor, A. Corma, M.-J. Diaz-Cabanás, Ch. Baerlocher, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 44-51.
17. L. Puppe, J. Weisser, *US Patent*, **1984**, 4,439,409.
18. S. I. Zones, S.J. Hwang, M.E. Davis, *Chem. A Eur. J*, **2001**, 7, 1990-2001.
19. Y. Wang, B. Marler, H. Gies, U. Müller, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 43-49.
20. B. Marler, N. Ströter, H. Gies, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 83, 201-211.
21. D. L. Dorset, G.J. Kennedy, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 15216-1522.

-
22. T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43 (37), 4892.
 23. S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, M. Brunelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, (37), 4933-4937.
 24. B. Marler, M.A. Cambor, H. Gies, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, 90, 87-101.
 25. M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.*, **1999**, 9, 59-76.
 26. B. Schröter, H. Rosenberg, *J. Mol. Struct.* **1983**, 96, 301.
 27. H. Eckert, J.P. Yesinowski, L.A. Silver, E.M. Stolper, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 2055-2064.
 28. H. Koller, R.F. Lobo, S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 12588-12596.
 29. D. C. Apperley, M.J. Hudson, M.T.J. Keene, J.A. Knowles, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 577-582.
 30. A. Burton, R.J. Accardi, R.F. Lobo, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2936-2942.
 31. M. Borowski, I. Wolf, H. Gies, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 38-43.
 32. Y. X. Wang, H. Gies, J.H. Lin, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4181-4188.
 33. H. Gies, B. Marler, *Acta Cryst.*, **2011**, A67, C651.
 34. B. Marler, Z. Li, G. Wang, H. Gies, *Acta Cryst.*, **2011**, A67, C650.
 35. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solid Principles, Methodology and Applications, Academic Press, Londres*, **1999**.
 36. G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan*, **1983**, 16, 470-475.
 37. D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 4123-4130.
 38. M. Decottignies, J. Phalippou, J. Zarzycki, *J. Mat. Sci.*, **1978**, 13, 2605-2618.
 39. R. Soda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1961**, 34, 1491-1494.
 40. M. Hino, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1971**, 44, 33.
 41. A. Durán, C. Serna, V. Fornés, J.M. Fernández Navarro, *J. Non-Cryst. Sol.*, **1986**, 82, 69-77.
 42. M. Ocaña, V. Fornés, V.J. Serna, *Bol. Soc. Esp. Min.*, **1986**, 9, 231.
 43. G. Bellussi, R. Millini, A. Carati, G. Maddinelli, A. Gervasini, *Zeolites*, **1990**, 10, 642-649.
 44. M. R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, *Stud. Surf. Sci.*

- Catal.*, **1989**, 48, 133.
45. M. A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 557-559.
46. P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, O. Terasaki, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8178-8187.
47. P. Gorgojo, A. Galve, S. Uriel, C. Téllez, J. Coronas, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, 142, 122-129.
48. E. Bourgeat-Lami, T. Des Courières, D. Angérot, EP0488867A1, **1990**.
49. C. T. Kresge, W. J. Roth, *U. S. Patent* 5278115, 1994.
50. A. Corma, V. Formes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature*, 1998, 396, 353-356.
51. S. Maheshwari, E. Jordan, S. Kumar, F. S. Bates, R. L. Penn, D. F. Shantz, M. Tsapatsis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1507-1516.
52. P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, **1985**, 18, 367.
53. B. H. Toby, *J. Appl. Cryst.*, **2005**, 38, 1040.
54. L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B.L. Lee, M. Kritikos, R.G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, *Nat. Mat.*, **2008**, 7, 381-385.
55. S. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, Tesis, 1997.
56. J. Sun, C. Bonneau, A. Cantin, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, Z. Zou, *Nature*, **2009**, 458, 1154.
57. J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 102, 158.
58. M. A. Cambor, P. A. Barrett, M. J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 48, 11-22.
59. P. L. Llewellyn, J-P, Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, H. Lauter, H. Reichert, J. Rouquerol, *Langmuir*, **1993**, 9, 1846-1851.
60. C. M. Zicovich-Wilson, M. L. San-Roman, M. A. Calmbor, F. Pascale, J. S. Durand-Niconoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 115-11523.
61. L.A. Villaescusa, F.M. Márquez, C.M. Zicovich-Wilson, M.A. Cambor, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 2796.
62. M.A. Cambor, P.A. Barrett, M.J. Díaz-Cabañas, L.A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 48, 11.
63. Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures: <http://www.iza->

structure.org/databases/

64. Larson, A.C.; Von Dreele, R.B. "General Structure Analysis System (GSAS)", **1994**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
65. B. H. Toby, *J. Appl. Cryst.* **2001**, 34, 210-213.
66. W. Pitschke, H. Hermann, N. Mattern, *Powder Diffr.* **1993**, 8, 74.
67. D.K. Kondepudi, R.J. Kaufman, N. Singh, *Science*, **1990**, 250, 975-976.
68. C. Viedma, *Phys. Rev. Let.*, **2005**, 94, 065504.
69. C. Viedma, *Cryst. Growth Des.*, **2007**, 7, 553-556.
70. C. Viedma, *Astrobiology*, **2007**, 7, 312.
71. R. Kuroda, T. Harada, Y. Shindo, *Rev. Sci. Inst.*, **2001**, 72, 3802;
72. T. Buffeteau, F. Lagugné-Labarthe, C. Sourisseau, *Appl. Spectrosc.* **2005**, 59, 732-745.
73. A. Sartbaeva, S.A. Wells, M.M.J. Treacy, M.F. Thorpe, *Nat. Mater.*, 2006, 5, 962-965.
74. M.E. Medina, A.E. Platero-Prats, N. Snejko, A. Rojas, A. Monge, F. Gándara, E. Gutiérrez-Puebla, M.A. Cambor, *Adv. Mat.*, 2011, 23, 5283-5292.
75. V. Kapko, C. Dawson, M.M.J. Treacy, M.F. Thorpe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 8531-8541.
76. G. Sastre, A. Corma, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 1667-1673.
77. C.M. Zicovich-Wilson, F. Gándara, A. Monge, M.A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3461-3471.

**8. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO LOS
CATIONES 1-BENCIL-3-METILIMIDAZOLIO (1B3MI) Y
1-BENCIL-2,3-DIMETILIMIDAZOLIO (1B23DMI).**

8. SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO LOS CATIONES 1-BENCIL-3-METILIMIDAZOLIO (1B3MI) Y 1-BENCIL-2,3-DIMETILIMIDAZOLIO (1B23DMI).

8.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presentará el estudio de dos nuevos cationes orgánicos que tienen como característica la presencia del grupo bencilo como sustituyente en el anillo imidazolio, es decir, ambos cationes contienen dos anillos aromáticos planos (Figura 8.1).

Estas moléculas presentan un volumen importante, y cierta flexibilidad por lo que en un principio se pensaría que tuvieran una selectividad a estructuras unidimensionales con un tamaño de poro grande, o con cruces de canales.

Numerosos estudios se han reportado utilizando especies catiónicas que contienen como sustituyente un grupo bencilo como agentes directores de estructura, encontrando una cierta especificidad hacia estructuras unidimensionales.^{1, 2, 3} Cambor y colaboradores reportaron el uso como agente director de estructura del catión N-bencilquinuclidinio obteniendo la zeolita **IFR**, una estructura puramente silícea, unidimensional,⁴ y más tarde Zones y colaboradores obtendrían la misma estructura pero en forma de borosilicato, utilizando el mismo catión.⁵

Con el objetivo de comprender el comportamiento de los cationes orgánicos como agentes directores de estructura utilizados en este capítulo para la síntesis de zeolitas, nos hemos planteado un estudio mediante métodos computacionales que se basan en simulaciones por mecánica molecular, empleando el módulo *Forcite*, implementado dentro del software Materials Studio,⁶ para determinar tanto la localización de los cationes presentados en este capítulo como sus energías de interacción con la red. Ya que como se verá más adelante, solo el catión 1B3MI tendrá una cierta selectividad hacia la zeolita **MFI**.

Estos estudios se han realizado en colaboración con el Dr. Luis Gómez-Hortigüela, del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC (ICP-CSIC).

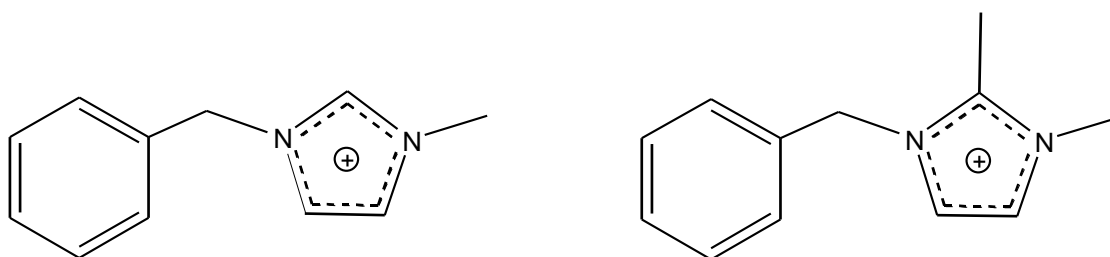


Figura 8.1. Cationes orgánicos utilizados en la síntesis de zeolitas puramente silíceas. 1-bencil-3-metilimidazolio (1B3MI, izquierda), 1-bencil-2,3-dimetilimidazolio (1B23DMI, derecha).

8.2. RESULTADOS DE LAS SÍNTESIS DE ZEOLITAS EN MEDIO FLUORURO.

Las reacciones de síntesis se llevaron a cabo según se ha descrito en el apartado correspondiente al procedimiento experimental (sección 3.1.3)

La composición final del gel de síntesis fue la siguiente:



Donde SDA es un equivalente del catión utilizado en este capítulo, x es la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ la cual se varió entre 3,0 y 10. Los resultados obtenidos a distintos tiempos de cristalización y diferentes relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ se resumen en la Tabla 8.1.

Como se puede observar en la Tabla 8.1 los dos distintos cationes orgánicos permiten la cristalización de la zeolita **MTW** (una estructura por defecto, con poros 1D de tamaño grande 12MR)⁷ bajo distintas condiciones de síntesis (distintas relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, a diferentes tiempos de cristalización). Sin embargo el catión 1B3MI también es capaz de cristalizar la zeolita **MFI** (con dos canales de poro medio, 10MR, que se cruzan), en condiciones de alta concentración, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4,7$ y 3,5. Esta fase, **MFI**, se vuelve más estable conforme la concentración aumenta, ya que, si comparamos el tiempo de cristalización más largo que se ha estudiado (9 días), para ambas relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en donde se ha producido la cristalización de la zeolita **MFI**, se observa que esta fase se mantiene cuando se trabaja a la concentración más alta, mientras que en la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ más alta empieza una transformación de fase de **MFI** a **MTW**. Por lo que se puede decir que la zeolita **MFI** es una fase metaestable con respecto a la fase **MTW**, favoreciéndose esta última a tiempos de cristalización largos, siguiendo la regla de Ostwald. El grado de concentración del gel de síntesis juega un papel importante en la obtención de estas dos estructuras zeolíticas obtenidas, **MFI** ($\text{FD} = 17,9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$), **MTW** ($19,4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$) utilizando el catión 1B3MI, ya que a

concentraciones más altas (H_2O/SiO_2 bajas) se favorece la fase más porosa (menos densa, **MFI**) mientras que la fase menos porosa (más densa, **MTW**) se favorece a concentraciones bajas, de nuevo siguiendo la *regla de Villaescusa*.⁸

Tabla 8.1. Resumen de los resultados en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro utilizando los distintos cationes orgánicos 1B3MI y 1B23DMI como agentes directores de estructura.

<i>Experimento</i>	<i>SDA</i>	<i>H₂O/SiO₂</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tiempo (Días)</i>	<i>Fase obtenida</i>
AZ004		6,3		13	MTW
				14	MTW
				25	MTW + fase densa^a
AZ008	1B3MI	5,7	150	3	Amorfo
				9	MTW+ (MFI)
				14	MTW
AZ018		4,7		5	MFI
				6	MFI
				9	MFI + MTW
AZ023		3,5		3	MFI
				5	MFI
				9	MFI
AZ312		10		6	MTW
				17	MTW
AZ227		6,6		2	MTW
				6	MTW+sol.^b
				13	MTW+sol.^b
AZ210		5,8	150	11	MTW
				18	MTW+sol.^b
AZ219	1B23DMI	5,3		2	Amorfo
				5	MTW+ITW.
				12	MTW+ITW.
AZ306		3,0		6	MTW
				21	MTW+ITW.
AZ259		4,4	130	7	Amorfo
				11	Amorfo+sol. ^b
				16	Amorfo+sol. ^b
AZ309		3,4	175	1	Amorfo
				2	MTW
				5	MTW

^a Fase densa tipo tridimita. ^b Fase soluble, que desaparece al hacer un lavado con agua caliente

Con respecto al catión 1B23DMI, se observa la cristalización de la zeolita **MTW** bajo distintos rangos de relación H_2O/SiO_2 a diferentes tiempos de cristalización, sin presentar indicios de que cristalice la fase **MFI**, a pesar de haber probado las mismas condiciones de síntesis que con el catión 1B3MI. Esto puede parecer, en principio, sorprendente, ya que siendo 1B23DMI algo más voluminoso y rígido que 1B3MI, podría haberse esperado que tuviera una mayor tendencia a producir una zeolita con un espacio libre de mayor tamaño, es decir, con mayor tamaño de poro, con algún

ensanchamiento o cavidad o con un cruce de canales como el que presenta **MFI**. Más adelante se discutirá esto sobre la base de cálculos de mecánica molecular.

Sin embargo, se sospechó que este catión podría presentar una baja solubilidad ya que en algunas de la síntesis se observa la presencia de una fase que no pertenece a **MTW** y que desaparece tras un lavado con abundante agua caliente (~70°C). Esta fase se ha denominado “sol.” (“soluble”) en la Tabla 8.1. La cristalización de esta fase (que podría ser un fluoruro, o hexafluorosilicato, quizá) podría producirse al bajar la temperatura tras la síntesis, pero en el caso de que se produjese a la temperatura de cristalización esto supondría un descenso de la concentración de agentes directores de estructura (catiónicos y aniónicos), especialmente para bajas relaciones agua/sílice, lo que podría afectar a las selectividades de fase observadas. Por esa razón, para comprobar si las selectividades observadas podían estar determinadas por una baja solubilidad a la temperatura de síntesis se realizaron experimentos tanto a menor concentración (agua/sílice=10) como a diferentes temperaturas (130 y 175°C). No se observaron diferencias en la selectividad de fase de la cristalización, excepto que a baja temperatura (130°C) la cristalización es mucho más lenta que a 150°C, obteniéndose una mezcla de amorfo y la denominada fase soluble, que desaparece al lavar con agua caliente.

Asimismo en la Tabla 8.1, en algunos casos se observa la presencia de la fase **ITW** cuando se usa el catión 1B23DMI. Sin embargo, este catión es demasiado grande y voluminoso para terminar ocluido en las cavidades de la zeolita **ITW**. Por lo tanto, la cristalización de la **ITW** podría deberse a que el catión 1B23DMI sufra una rotura debido a nuestras condiciones de síntesis liberando un derivado del anillo imidazol que podría presentar una selectividad hacia la zeolita **ITW**. La descomposición de bencilmetilimidazolios da lugar en general a restos en los que el anillo imidazol puede mantener el sustituyente bencilo o el sustituyente metilo, dependiendo la proporción de ambos tipos de imidazol sustituido de las condiciones y, particularmente del anión presente.⁹ Sin embargo, nuestros intentos de sintetizar la zeolita **ITW** usando 1,2-dimetilimidazol y N₄F (pH de síntesis 9) o HF (pH 6.7) han producido sólo fases amorfas o densas.

8.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.

8.3.1 Caracterización por DRX.

En las Figuras 8.2 y 8.3 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas obtenidas con los cationes 1B3MI y 1B23DMI. En la primera de ellas (Figura 8.2) se observa los difractogramas de los materiales zeolíticos utilizando el catión 1B3MI, en donde se puede evidenciar que la fase que cristaliza primero para una relación agua/sílice de 4,7 es la zeolita **MFI** (5 y 6 días) y a tiempos de cristalización más largos (9 días) se observa una transformación de fase de **MFI** a **MTW**.

Por otro lado se muestra en la Figura 8,3 el patrón de difracción de la zeolita **MTW** obtenida con el catión 1B23DMI junto con las reflexiones adicionales que pertenecen a la fase que en la Tabla 8.1 denominamos “soluble”. Se aprecia que cuando se hace un lavado con agua caliente estas señales desaparecen.

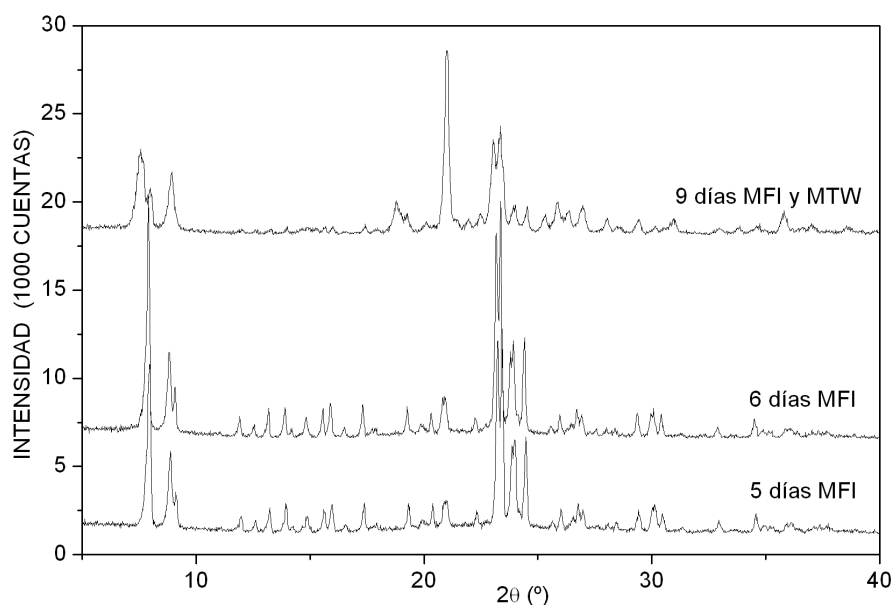


Figura 8.2. Difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en la síntesis de zeolitas, utilizando el catión 1B3MI a relación $H_2O/SiO_2=4,7$.

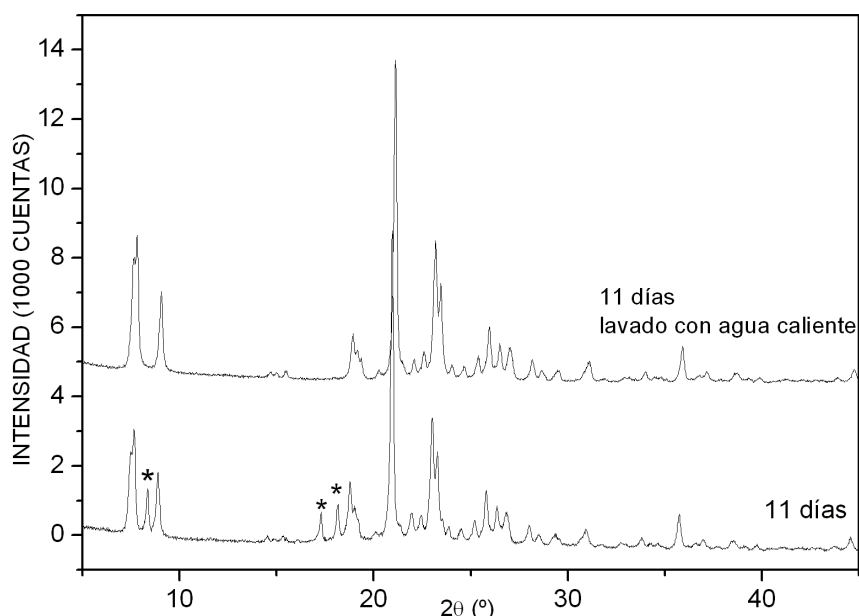


Figura 8.3. Difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en la síntesis de zeolitas utilizando el catión 1B23DMI a relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5,8$. Las reflexiones adicionales pertenecen a la fase “soluble” las cuales se señalan con asteriscos.

En la Figura 8.4, se puede observar también la obtención de la zeolita **MTW** utilizando el catión 1B23DMI, pero en este caso se evidencia la presencia de la fase **ITW**, señalada con asteriscos. Se puede apreciar que no hay un cambio significativo en las intensidades o en el crecimiento de nuevas reflexiones al aumentar el tiempo de cristalización, ya que a 5 y 12 días esta fase zeolítica (**ITW**) parece tener la misma intensidad.

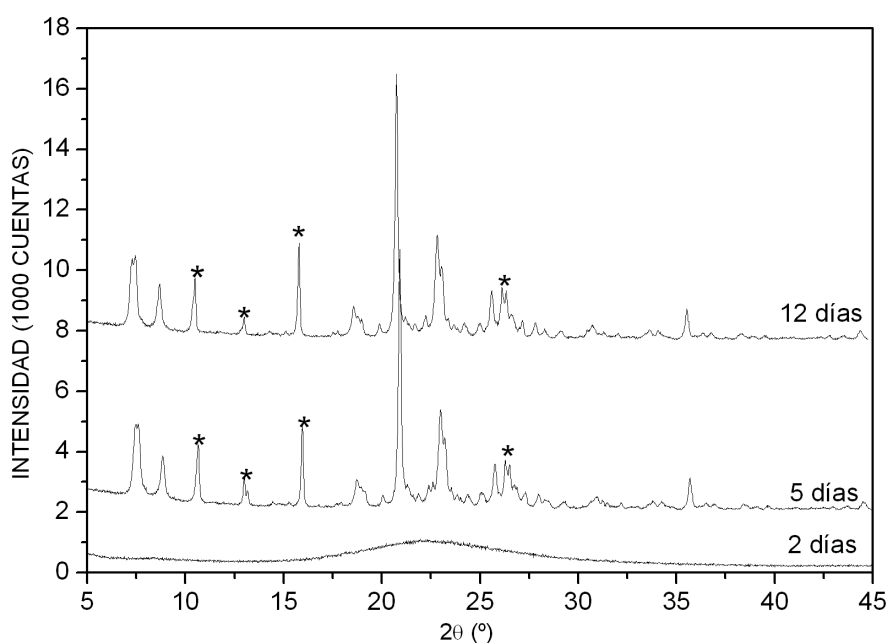


Figura 8.4. Difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en la síntesis de zeolita **MTW**, utilizando el catión 1B23DMI a relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5,3$. Las reflexiones adicionales de la fase **ITW** se señalan con asteriscos.

8.3.2. Análisis térmico y químico.

El material orgánico ocluido dentro de las estructuras zeolíticas fue estudiado por análisis termogravimétrico y químico. En la Figura 8.5 se puede observar los análisis térmicos de las zeolitas **MFI** y **MTW** sintetizadas con los cationes 1B3MI y 1B23DMI. En el caso del material 1B3MI-**MFI** (Figura 8.5-a), se observa que la pérdida del material orgánico debida a la combustión/descomposición térmica comienza alrededor de 246° C, donde su pérdida total de peso fue de 17,12 %. Mientras que para los materiales 1B3MI-**MTW** (Figura 8.5-b) y 1B23DMI-**MTW** (Figura 8.5-c) la pérdida de orgánico comienza a una temperatura de aproximadamente 200 y 198 °C, respectivamente, con una pérdida de peso total de 18,83% para 1B3MI-**MTW**, y 17,37% para 1B23DMI-**MTW**.

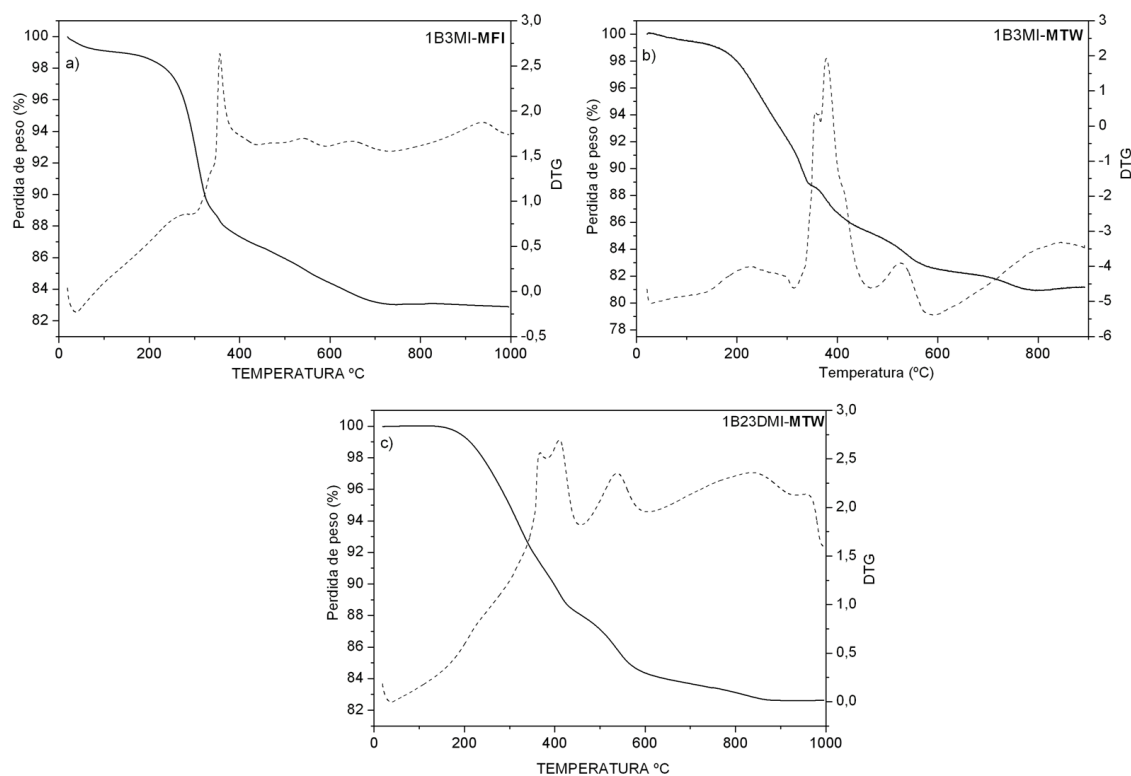


Figura 8.5. ATG y DTG de los materiales: a) 1B3MI-**MFI**, b)1B3MI-**MTW**, c)1B23DMI-**MTW**.

En la Tabla 8.2 se observan los resultados del análisis químico de los sólidos obtenidos así como también los valores teóricos esperados. Se aprecia que para el material 1B3MI-**MFI** el valor en la relación C/N teórico es muy cercano al experimental, lo que nos sugiere que las moléculas terminan ocluidas intactas dentro de los poros de la zeolita **MFI**.

En cuanto a los materiales 1B3MI-MTW y 1B23DMI-MTW, se puede apreciar en ambos casos una desviación importante en la relación C/N experimental y teórica, lo que sugiere que aunque el catión se incorpora mayoritariamente intacto a la zeolita, ésta podría contener también material degradado.

Por otro lado la estructura zeolítica **MFI** ocluye en sus cavidades poco más de cuatro moléculas por celda unidad, mientras que la zeolita **MTW** ocluye poco más de tres cationes 1B3MI o 2.5 1B23DMI.

Tabla 8.2. Análisis químico de los sólidos obtenidos.

SDA	Fase	%C	%H	%N	C/N ^a	H/N ^a	Resto TG % ^b	Formula empírica ^c
1B3MI	MFI	9,2	1,2	1,9	5,6(5,5)	8,8 (6,5)	82,88(84,0)	C ₁₁ H ₁₃ N ₂ F _{4,7} [SiO ₂] ₉₆ :10,8H ₂ O
1B3MI	MTW	11,0	1,2	2,1	6,1(5,5)	7,9 (6,5)	81,17 (83,29)	C ₁₁ H ₁₃ N ₂ F _{3,1} [SiO ₂] ₅₆ :4,4H ₂ O
1B23DMI	MTW	11,6	1,2	1,7	8,0(6,0)	9,8(7,5)	82,63 (84,48)	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ F _{2,5} [SiO ₂] ₅₆ :5,7H ₂ O

^aRelación molar. Los valores teóricos vienen dados entre paréntesis.

^bResto en TG (entre paréntesis valor teórico para la fórmula propuesta)

^cSDA calculado a partir del análisis químico de N y del resto en TG, asumiendo que el SDA está intacto, y su carga se compensa con F. El H₂O se ha calculado a partir del exceso de H analizado respecto al del SDA y puede ser agua como tal o defectos Si-OH.

8.3.3. Microscopía electrónica de barrido (FE- SEM).

En la Figura 8.5 se pueden observar las imágenes de FE-SEM de las dos zeolitas obtenidas con los dos cationes. Se aprecia para 1B3MI-MFI productos cristalinos con una morfología regular, constituida por aglomerados de cristales prismáticos bien definidos, y libres de impurezas. Para el caso de los materiales 1B3MI-MTW y 1B23DMI-MTW, muestran una morfología similar entre sí conformada por cristales aciculares de gran relación de aspecto. En el caso del material 1B3MI-MTW, no se observa la presencia de impurezas, sin embargo para 1B23DMI-MTW se puede evidenciar la presencia de otra fase zeolítica, identificada como **ITW** por difracción de rayos X, en forma de cristales de baja relación de aspecto.

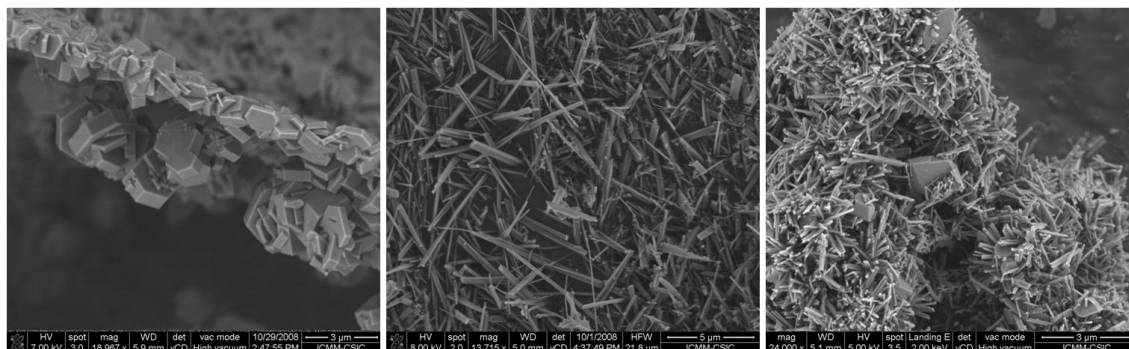


Figura 8.5. Imágenes FE-SEM de las zeolitas obtenidas con los dos cationes orgánicos, de izquierda a derecha: 1B3MI-MFI, 1B3MI-MTW, 1B23DMI-MTW+ITW.

8.3.4. Resonancia magnética nuclear (MAS RMN)

a) CP MAS RMN de ^{13}C .

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C CP MAS RMN de los materiales 1B3MI-MFI, 1B3MI-MTW y 1B23DMI-MTW se presentan en la Figura 8.6. Nos muestran en forma general que los cationes orgánicos terminan ocluidos dentro de la estructura zeolítica. Se puede observar para los materiales 1B3MI-MFI y 1B3MI-MTW, las resonancias características de ambos anillos aromáticos en 150-115 ppm, al igual que el grupo el carbono bencílico en posición 1 y el grupo metilo en posición 3 del anillo imidazolio, alrededor de 52 y 34 ppm, respectivamente. Este último material, 1B3MI-MTW, presenta una mala relación señal/ruido, presentando resonancias mal definidas en la zona de aromáticos, esto probablemente es debido a productos de descomposición del catión orgánico, y que tiene relación con el análisis químico (Tabla 8.2), que muestra una desviación importante en la relación C/N, que es mayor que la esperada.

En cuanto al material 1B23DMI-MTW, se observa, además de las señales comentadas anteriormente, una señal adicional alrededor de 8 ppm, correspondiente al grupo metilo en posición 2 del anillo imidazolio, mientras que al igual que para 1B3MI-MTW, también muestra resonancias mal definidas en la zona de aromáticos por lo que podría presentar material degradado, posiblemente restos bencílicos.

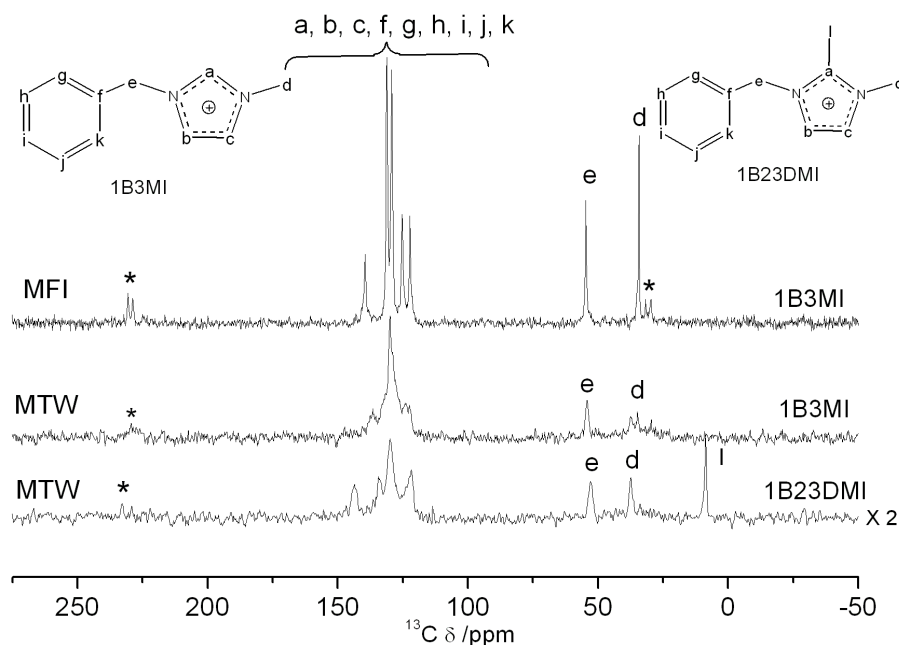


Figura 8.6. Espectro de $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS RMN de las zeolitas **MFI** y **MTW**, obtenidas con los cationes **1B3MI** y **1B23DMI**. Las bandas de rotación se señalan con asteriscos.

b) MAS RMN de ^{29}Si .

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si de los materiales obtenidos se muestran en la Figura 8.7. Se puede apreciar en forma general que el material **1B3MI-MFI** (Figura 8.7-izquierda) muestra una resonancia de gran intensidad alrededor de -104/-120 ppm, que es característica a núcleos de Si en entornos $\text{Si}[\text{OSi}]_4$, es decir, especies Q^4 en entornos completamente silíceos. Para este mismo material no se puede observar con precisión defectos de conectividad (alrededor de -102ppm) correspondientes a especies Q^3 , que evidencien entornos para el Si tipo $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}]^-$, y en dado caso si los hubiese, estos serían en muy baja concentración. Tampoco se observa alguna resonancia en el rango de -140 y -150 ppm que nos indicaría la presencia de Si pentacoordinados en unidades de $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$. En el caso de la zeolita **MTW** obtenida con los cationes orgánicos **1B3MI** y **1B23DMI** (Figura 8.7-derecha), se puede observar que en ambos casos muestran al menos 2 componentes en el rango correspondiente a núcleos de Si en entornos $\text{Si}[\text{OSi}]_4$ (especies Q^4). Para el material **1B3MI-MTW** (Figura 8,7-derecha/arriba), se detecta una muy baja concentración de defectos de conectividad (alrededor de -101 ppm), mientras que no se aprecia claramente la presencia de Si pentacoordinado (-140 a -150 ppm). Por otro lado, el material **1B23DMI-MTW** muestra una resonancia ancha de poca intensidad alrededor de -100 ppm debida a la presencia de defectos de conectividad $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$

o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}]^-$, al igual que se puede observar en este mismo material, una señal de poca intensidad alrededor de -145 ppm correspondiente a núcleos de Si pentacoordinados $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$.

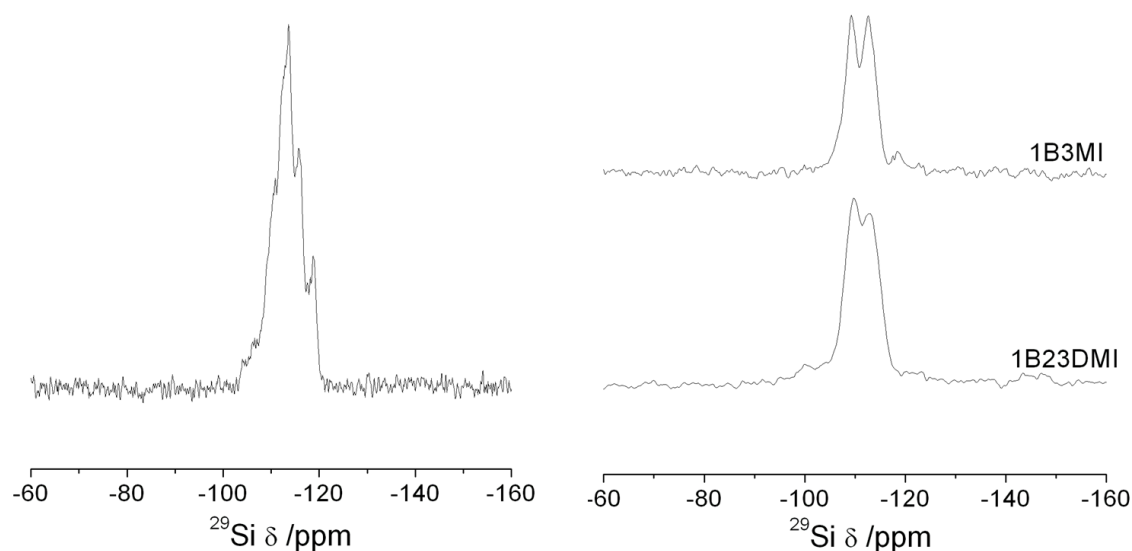


Figura 8.7. Espectros de ^{29}Si de los materiales 1B3MI-MFI (izquierda) y 1B3MI-MTW, 1B23DMI-MTW (derecha).

c) MAS RMN de ^{19}F .

Los espectros de MAS RMN de ^{19}F de los materiales 1B3MI-MFI, 1B3MI-MTW y 1B23DMI-MTW se muestran en la Figura 8.8.

Se puede observar que la zeolita **MFI** sintetizada con el catión 1B3MI (Figura 8.8-izquierda) muestra una banda ancha alrededor de -68 ppm, indicando que los aniones fluoruro están ocluidos en cavidades zeolíticas. Esta resonancia es similar a la encontrada por Koller y colaboradores en el sistema TPA-MFI, observándose una única señal alrededor de -64 ppm.¹⁰

Por otro lado en el caso de los espectros de ^{19}F de 1B3MI-MTW y 1B23DMI-MTW (Figura 8.8-derecha) se aprecia en ambos casos una resonancia alrededor de -78 ppm, de igual forma que en el caso anterior, correspondiente a aniones F ocluidos en cavidades zeolíticas. Sin embargo ambos espectros muestran señales adicionales entre -120 a -124 ppm (una de ellas de gran intensidad), indicando la existencia de impurezas, probablemente F en especies de Si hexacoordinado que generalmente aparecen en el rango de -90 y -160 ppm.¹¹

En la Figura 8.9 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{19}F del material 1B23DMI-MTW con impurezas de la zeolita **ITW**. Podemos observar

claramente la presencia de una señal alrededor de -38 ppm, la cual es característica de flúor ocluido en las pequeñas cavidades de dobles anillos de cuatro tetraedros.¹² Este mismo espectro muestra también la señal comentada anteriormente alrededor de -78 ppm correspondiente al material 1B23DMI-MTW.

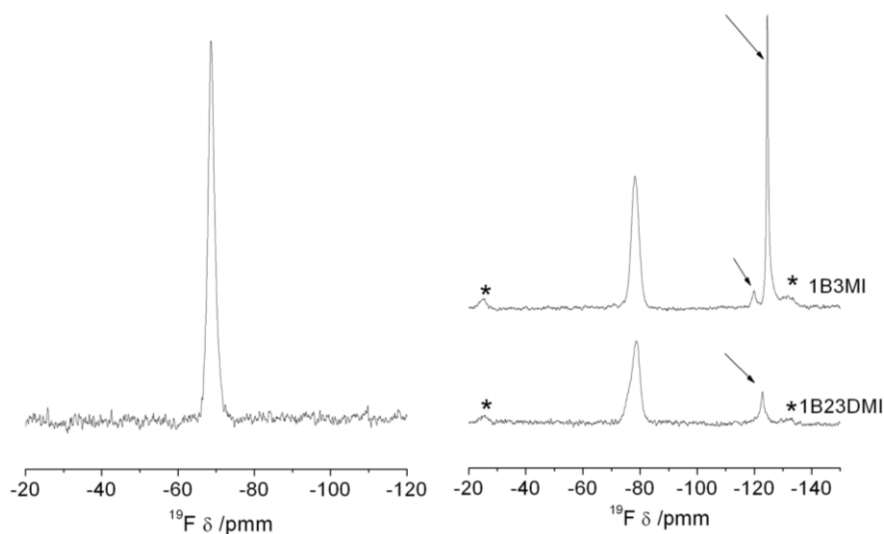


Figura 8.8. Espectros de ^{19}F de las zeolitas 1B3MI-MFI (izquierda) y 1B3MI-MTW y 1B23DMI-MTW (derecha). Las bandas de rotación están señaladas con asteriscos. Las impurezas de hexafluorosilicato están indicadas con flechas.

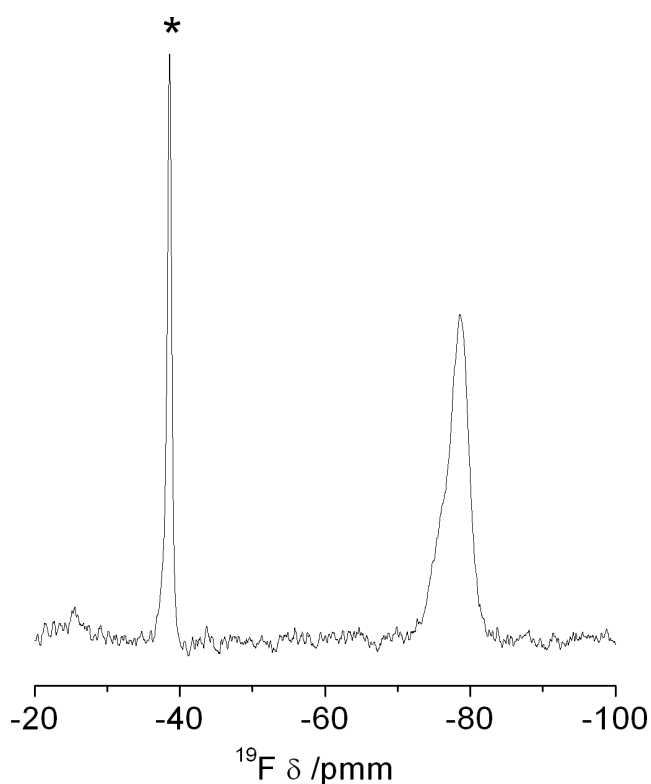


Figura 8.9. Espectro de ^{19}F de una zeolita MTW con impurezas de ITW. La resonancia característica de F en D4R (ITW, -38 ppm) está indicada con asterisco.

8.4. ESTUDIOS COMPUTACIONALES.

El catión 1B3MI muestra una selectividad hacia la zeolita **MFI** que no muestra el catión 1B23DMI. Debido a la complejidad de nuestro sistema y los problemas presentados para su estudio, tal y como se ha comentado en el capítulo 4, sección 4.4.1, es decir, falta de datos de sincrotrón y/o de cristales de suficiente tamaño y calidad para estudios de monocristal, nos hemos planteado un estudio basado en simulaciones por mecánica molecular, para obtener tanto las localizaciones como las energías de interacción de los cationes 1B3MI y 1B23DMI en la estructura zeolítica **MFI**. Estos estudios se han realizado en colaboración con el Dr. Luis Gómez-Hortigüela, del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC (ICP-CSIC).

El procedimiento computacional fue el mismo que el realizado en el capítulo 4 sección 4.4.1, utilizando el módulo *Forcite* implementado en el software Materials Studio,⁶ y usando el campo de fuerzas cvff (*consistent valence force-field*).¹³

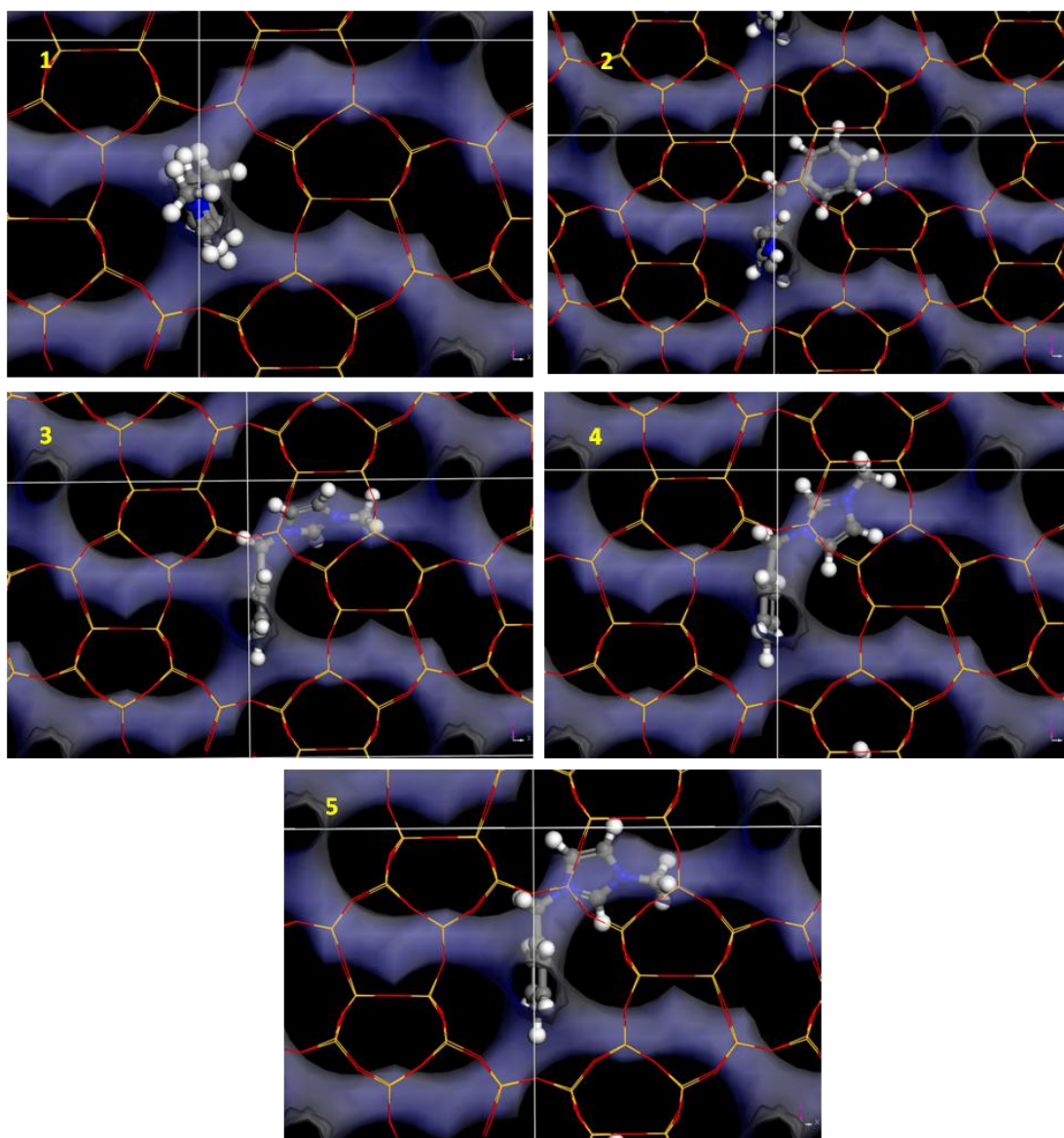
8.4.1. Localización y energía de interacción del catión orgánico 1B3MI con la red zeolítica **MFI**.

Inicialmente se estudió la interacción de un catión 1B3MI por celda unidad. En la Tabla 8.3 y Figura 8.11, se muestran las cinco diferentes localizaciones/orientaciones del catión 1B3MI dentro de la red zeolítica **MFI** que han sido ensayadas.

En la Tabla 8.3 podemos observar que la localización y orientación más estable del catión orgánico dentro de los poros de la zeolita **MFI** corresponde a la prueba 5 (Tabla 8.3), en donde el catión orgánico se localiza en la intersección de los canales, con el grupo bencilo en el canal recto [010] con el plano del anillo paralelo a la dirección del canal y el anillo imidazolio ubicado en el canal sinusoidal [100] perpendicular al anillo de 4MR de la zeolita y con el sustituyente grupo metilo apuntando al anillo. La tendencia del anillo imidazolio a ubicarse cerca del anillo 4MR perteneciente a la cavidad [4¹5²6²] donde se ha localizado los aniones F coordinándose con el Si9,¹⁴ fue similar a la observada con el catión 4BI estudiado en el capítulo 4,¹⁵ lo que parece resultar en una eficaz acción en la dirección estructural hacia esta estructura (**MFI**).

Tabla 8.3. Localización, orientación y energías de interacción del catión 1B3MI en la estructura zeolítica MFI.

Prueba	Localización del catión 1B3MI en la red zeolítica MFI	Orientación del catión 1B3MI dentro de la red zeolítica MFI.	Energía de interacción ^a
1	[010]-canales rectos	Ambos anillos aromáticos (bencilo e imidazolio) alineados dentro de los canales rectos [010]	-77,9
2	Intersección	bencilo en [100]-canal sinusoidal; imidazolio en [010]-canal recto.	-76,8
3		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, paralelo al anillo 4MR	-81,3
4		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, perpendicular al anillo 4MR; N lejos de 4MR	-79,2
5		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, perpendicular al anillo 4MR; N hacia 4MR	-86,2

^aEn kcal/mol por catión.**Figura 8.11.** Diferentes localizaciones y orientaciones estudiadas para el catión 1B3MI en MFI. El número de cada imagen corresponde a la prueba en la Tabla 8.3.

Por otro lado, diferentes orientaciones del anillo imidazolio (girado 180 grados con respecto a la prueba 5, prueba 4, o paralelo al anillo 4MR, prueba 3), implican un peor ajuste en el espacio del canal sinusoidal. Igualmente, la localización del anillo aromático (grupo fenilo) en el canal sinusoidal, prueba 2, también reduce la energía de interacción, posiblemente por el gran tamaño y su planaridad. Finalmente, la localización del catión orgánico 1B3MI (ambos anillos, prueba 1) dentro de los canales rectos, con los canales sinusoidales vacíos, resulta en un decrecimiento en la energía de interacción.

Como se ha comentado anteriormente el valor de empaquetamiento experimental es de alrededor de 4 cationes/celda unidad, existiendo cuatro intersecciones de canales por celda unidad en la red zeolítica **MFI**. Por lo tanto, se han incorporado en la red zeolítica **MFI** los cuatro cationes 1B3MI por celda unidad de acuerdo con la localización más estable, prueba 5, resultando una energía de interacción de -373,5 kcal/mol por c.u (Figura 8.12). A pesar de que el llenado de las cavidades de la zeolita por el catión no es completa, dejando espacio libre entre las intersecciones, el efecto director de estructura del catión 1B3MI es efectivo.

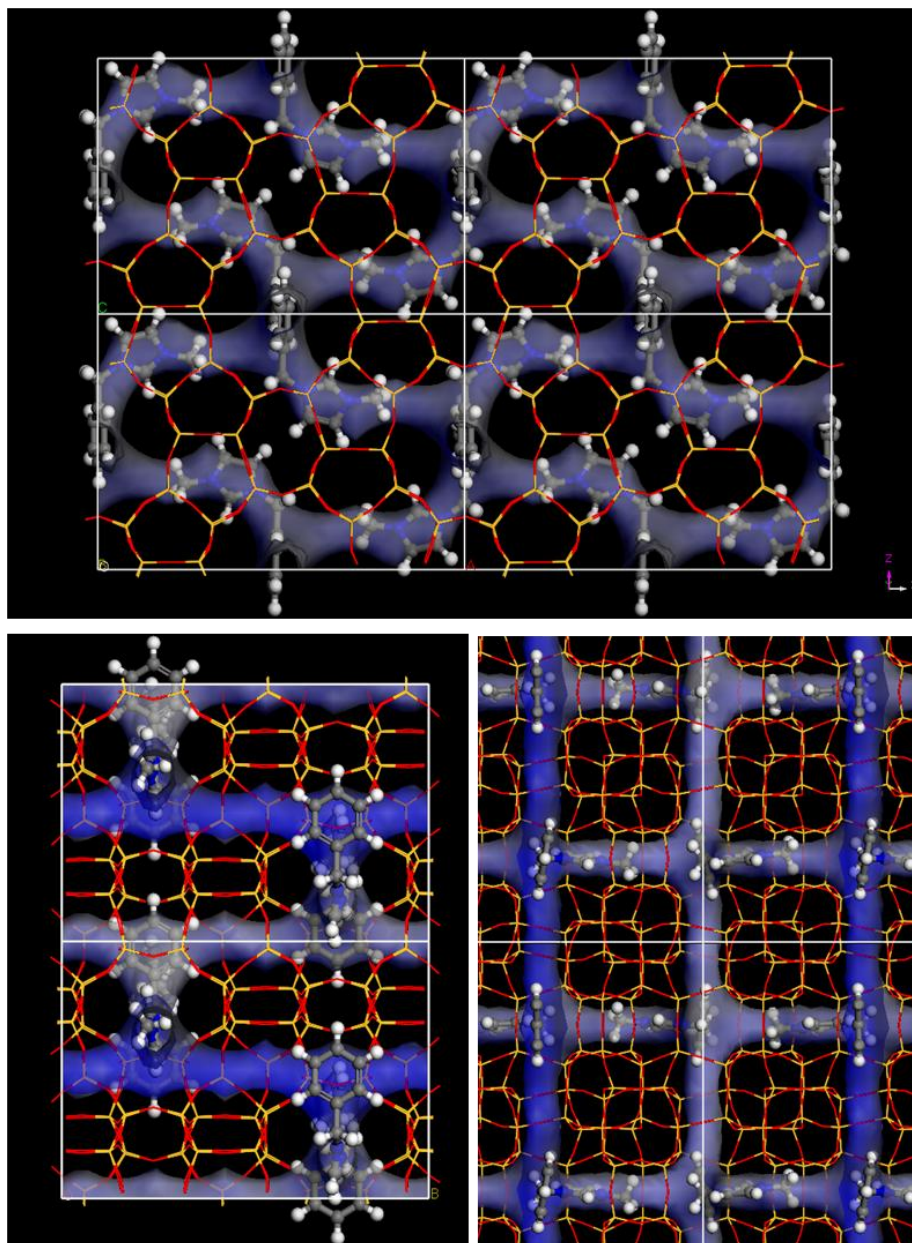


Figura 8.12. Localización final del catión 1B3MI (Tabla 8.3-prueba 5), con 4 cationes por celda unidad.

8.4.2. Localización y energía de interacción del catión orgánico 1B23DMI con la red zeolítica **MFI**.

A continuación se ha estudiado la hipotética ubicación y la energía de interacción del catión 1B23DMI dentro de la red zeolítica **MFI** (Tabla 8.4 y Figura 8.13), utilizando el mismo tipo de localizaciones y orientaciones que con el catión 1B3MI. El empaquetamiento será el mismo que el observado en 1B3MI-**MFI**, debido a que como se ha observado anteriormente no se logra la obtención de la zeolita **MFI** con el catión 1B23DMI.

Tabla 8.4. Localización, orientación y energías de interacción del catión 1B23DMI en la estructura zeolítica **MFI**.

<i>Prueba</i>	<i>Localización del catión 1B3MI en la red zeolítica MFI</i>	<i>Orientación del catión 1B23DMI dentro de la red zeolítica MFI.</i>	<i>Energía de interacción</i>
1	[010]-canales rectos	Ambos anillos aromáticos (bencilo e imidazolio) alineados dentro de los canales rectos [010]	-76,4
2		bencilo en [100]-canal sinusoidal; imidazolio en [010]-canal recto.	-71,6
3		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, paralelo al anillo 4MR	-55,9
4	Intersección	bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, perpendicular al anillo 4MR; N lejos de 4MR	-61,3
5		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, perpendicular al anillo 4MR; N hacia 4MR	-50,2

^aEn kcal/mol por catión

En contraste a lo que se observó para el catión 1B3MI, en donde la situación más estable era cuando el anillo imidazolio se ubicaba en el canal sinusoidal, en este caso esta situación es la más inestable (pruebas 3, 4, 5), llegando incluso a desplazarse el sustituyente bencilo de la posición observada con 1B3MI. Esto es debido al mayor tamaño del extremo imidazolio del catión 1B23DMI en comparación al catión 1B3MI, ya que en el caso del catión 1B23DMI se tiene un sustituyente metilo adicional en posición 2, el cual no puede ser acomodado adecuadamente en este canal. La situación más estable en este caso corresponde al catión alineado con los canales rectos [010]. Además, la energía de interacción por catión, a pesar de ser un catión más grande, es decir, con un mayor número de átomos que potencialmente podrían interactuar y proporcionar una mayor interacción, es notablemente menor (-76,4 kcal/mol por catión, Tabla 8.4-prueba 1) en comparación al catión 1B3MI (-86,2 kcal/mol por catión, Tabla 8.3-prueba 5), lo que explica que el catión 1B23DMI no presente un efecto de dirección estructural hacia la zeolita **MFI**.

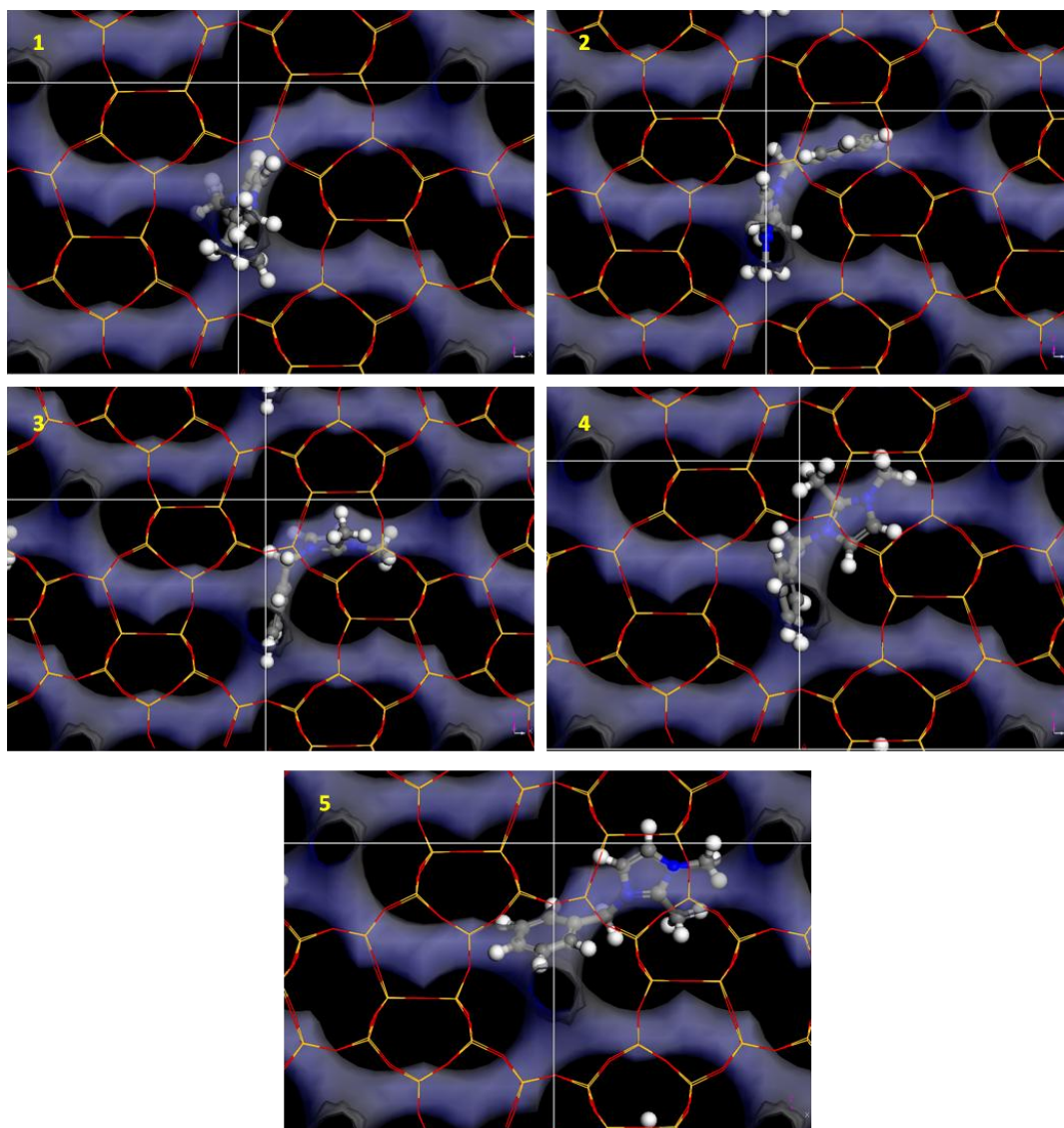


Figura 8.13. Diferentes localizaciones y orientaciones estudiadas para el catión 1B23DMI en MFI. El número de cada imagen corresponde a la prueba en la Tabla 8.4.

Al ocultar los cuatro cationes orgánicos, 1B23DMI, por celda unidad en la situación más estable, con el catión 1B23DMI alineado dentro de los canales rectos: i) si los cationes están orientados con los anillos aromáticos uno frente al otro en cationes consecutivos, la energía de interacción final es de $-291,4$ kcal/mol por c.u (Figura 8.14), ii) si están en lados opuestos su energía final sería $-270,8$ kcal/mol por cu.

Estas energías de interacción son sensiblemente inferiores a las encontradas con el catión 1B3MI, debido al gran empaquetamiento (muy ajustado) de los cationes 1B23DMI en los canales rectos, dejando libres los canales sinusoidales.

Por lo tanto, estos resultados muestran claramente el pobre efecto de dirección estructural del catión 1B23DMI hacia la zeolita **MFI**, lo que concuerda con las observaciones experimentales. Esto es debido a que el catión 1B23DMI contiene un

grupo metilo adicional en posición 2 del anillo imidazolio, volviéndolo de mayor tamaño en comparación al catión 1B3MI, por lo que se torna complicado alojarlo en los canales sinusoidales y por ende da lugar a un bajo rendimiento como agente director hacia la cristalización de la zeolita **MFI**. También estos resultados sugieren que los SDA basados en el anillo imidazolio y que muestren una gran especificidad hacia la zeolita **MFI**, pueden mostrar cierta tendencia a ubicarse cerca de la cavidad $[4^15^26^2]$ en donde se alojan los aniones F.¹⁴

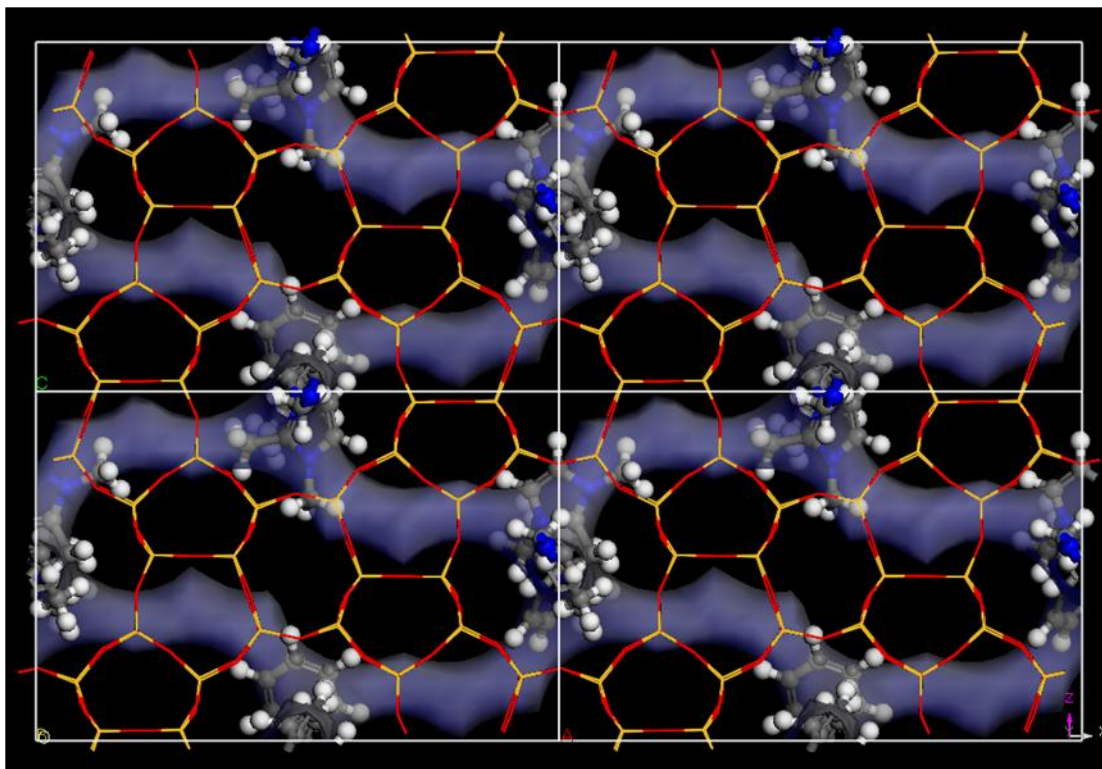


Figura 8.14. Localización final del catión 1B23DMI (Tabla 4-prueba1), con 4 cationes por c.u.

8.5. CONCLUSIONES.

Al utilizar los cationes 1B3MI y 1B23DMI, como agentes directores de estructura, la cristalización que predomina en la síntesis de zeolita es hacia **MTW**. El catión 1B3MI es capaz de cristalizar también la zeolita **MFI**, la cual es una fase metaestable con respecto a la zeolita **MTW** en estas condiciones. La obtención de la zeolita **MFI** se realiza en condiciones de alta concentración (relación H_2O/SiO_2 baja) siguiendo la *regla de Villaescusa*. Esta fase, **MFI**, es más estable cuando la relación H_2O/SiO_2 es más baja, ya que no sufre una transformación tan rápida, como cuando se trabaja a concentraciones un poco más diluidas. En cuanto al catión 1B23DMI solo produce la zeolita **MTW**.

Se ha observado una cocrystalización de zeolita **ITW** con ese catión, que posiblemente se deba a degradación del catión 1B23DMI con los restos del anillo imidazol promoviendo esa cristalización, ya que el catión entero no puede caber en las cavidades de esta zeolita.

En cuanto a nuestros cálculos por mecánica molecular y probando distintas orientaciones del catión 1B3MI dentro de la red, observamos que la situación más estable del catión 1B3MI es con el grupo bencilo alojado en el canal recto con el plano del anillo paralelo a la dirección del canal y el anillo imidazolio ubicado en el canal sinusoidal perpendicular al anillo de 4MR y con el sustituyente metilo hacia éste. En contraste, el catión 1B23DMI muestra una orientación distinta, ya que el catión se aloja en el canal recto (ambos anillos), dejando el canal sinusoidal libre, pero mostrando una energía de interacción mucho menor que el catión 1B3MI. Esto es debido a que el catión 1B23DMI no es capaz de acomodarse en la orientación más favorable para interaccionar con la caja que contiene el F (y en la que sí es capaz de orientarse el catión 1B3MI).

8.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

-
1. M. A. Cambor, P. A. Barret, M. J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 48, 11-22.
 2. A. W. Burton, S. I. Zones, S. Elomari, *Curr. Opin. Colloid in.*, **2005**, 10, 211-219.
 3. Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **1996**, 6, 213-229.
 4. P. A. Barret, M. A. Cambor, A. Corma, R. H. Jones, L. A. Villaescusa, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 4147-4155.
 5. S. I. Zones, S-J. Hwang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**, 58, 263-277.
 6. Forcite Module. Materials Studio 5.5. Accelrys. Inc.
 7. A. Moini, K.D. Schmitt, E.W. Valyoscik, R.F. Polomski, *Zeolites*, **1994**, 14, 504-511
 8. M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *TOP. Catal.*, 1999, 9, 59-76.
 9. B.K.M. Chan, N.H. Chang, M.R. Grimmett, *Aust. J. Chem.*, **1977**, 30, 2005-2013.
 10. H.Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2823-2825.
 11. R. K. Harris, P. Jackson, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 1427-1440.
 12. M. A Cambor, P. A. Barrett, M. J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, *Micropor. Macropor. Mater.*, **2001**, 48, 11-22.
 13. P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A. T. Hagler, *Proteins: Struct, Function Genetics*, **1988**, 4, 31-47.
 14. E. Aubert, P. Florence, M. Souhassou, V. Petříček, C. Lecomte, *C. J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 1110.
 15. A. Rojas, L. Gómez-Hortigüela, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 3845-3856.

9. CONCLUSIONES GENERALES

9. CONCLUSIONES GENERALES.

En esta tesis doctoral se ha desarrollado un trabajo de investigación original sobre la dirección de estructuras zeolíticas puramente silíceas vía fluoruro utilizando cationes orgánicos aromáticos basados en el anillo imidazolio. En total se han sintetizado un total de 13 cationes imidazolios en los que se ha variado sistemáticamente tamaño, forma y flexibilidad, parámetros considerados de gran importancia en la dirección estructural. La eficiencia de estos cationes orgánicos se investigó bajo distintas relaciones H_2O/SiO_2 , es decir, bajo distintas concentraciones, obteniéndose así nuevos ejemplos que corroboran *la regla de Villaescusa*: las fases menos densas se favorecen a bajas relaciones H_2O/SiO_2 (concentraciones altas) y las fases más densas se favorecen a concentraciones bajas.

Se ha observado que los cationes 1,3-dimetilimidazolio (13DMI), 1,2,3-trimetilimidazolio (123TMI), 1,3,4-trimetilimidazolio (134TMI), 1-etil-2,3-dimetilimidazolio (1E23DMI) y 2-etil-1,3,4,-trimetilimidazolio (2E134TMI), presentan una gran especificidad hacia estructuras con dobles anillos de cuatro tetraedros, D4R, cristalizando la zeolita **ITW** en todos los casos, pero con notables diferencias en cuanto a su selectividad. Anteriormente, sólo se había reportado en detalle en la literatura la síntesis de **ITW** con 134TMI, mencionándose apenas que era posible utilizar también 123-TMI. A su vez, se ha confirmado la gran estabilidad de esta fase zeolítica (**ITW**) frente a fases zeolíticas más densas, observándose transformaciones desde las fases zeolíticas densas consideradas “fases por defecto” **TON** (cationes 13DMI y 134TMI) y **MTW** (catión 1E23DMI) a la zeolita **ITW**, que en teoría, y en ausencia de especies ocluidas, sería una fase menos estable en comparación a las fases zeolíticas densas mencionadas. Hasta ahora esto sólo se había observado, muy recientemente, en el caso de la transformación 134TMI-**TON** => 134TMI-**ITW**. Mediante cálculos por teoría del funcional de densidad para los 3 cationes más pequeños, se concluye que esta gran estabilidad de la zeolita **ITW** es debida a las interacciones *host/guest*, es decir, las interacciones que pueden existir entre los agentes directores de estructura (cationes orgánicos y aniones fluoruro) y la red zeolítica, ya que producen una polarización de los enlaces Si-O, tornándolos más iónicos y menos covalentes, proporcionando una fácil distorsión de los enlaces Si-O y relajando las tensiones inherentes a la estructura.

Estos cinco cationes orgánicos presentan en común a su vez, una hidrofobicidad intermedia-alta y una flexibilidad conformacional baja. Dejando de lado, por su carácter

peculiar (ver abajo) el caso de 2E134TMI, se observa que la especificidad en la selectividad hacia la zeolita **ITW** coincide con el orden de hidrofiliidad, $123\text{TMI} \gg 1\text{E}23\text{DMI} > 13\text{DMI} \approx 134\text{TMI}$, y por ende, los cationes más hidrófilos parecen ser mejores directores de estructura hacia zeolitas que, por su tensión estructural, requieren tener el enlace Si-O fuertemente polarizado. En el caso de 123-TMI, el rango de condiciones en los que es posible cristalizar **ITW** es muy amplio y no se ha observado competencia de otras fases.

Se ha resuelto por técnicas de análisis de Fourier y Rietveld los materiales 123TMI-**ITW**, 13DMIF-**ITW** y 1E23DMIF-**ITW**, así como la zeolita **ITW** calcinada obtenida con el catión 123TMI, donde las dos primeras presentaron un doblado de celda con respecto a la estructura reportada originalmente para 134TMI-**ITW**, mientras que en la tercera (1E23DMI-**ITW**), no se evidenció este doblado de celda.

En contraste, el catión 1-etil-3-metilimidazolio (1E3MI) aunque presenta tamaño muy similar a los cationes comentados anteriormente, y que en un principio se pensaría que podría presentar también una especificidad hacia la zeolita **ITW**, este catión solo permitió la cristalización de zeolitas por defecto (**MFI** y **TON**), es decir, zeolitas que no necesitan de un gran efecto director de estructura para su cristalización. A su vez, este catión presentó una hidrofiliidad bastante alta, por lo que podemos pensar que su escasa eficiencia como agente director de estructura específico puede deberse a su excesiva hidrofiliidad o, quizá, a que en relación a su tamaño es más flexible que los cationes mencionados.

En cuanto a la serie de cationes doblemente cargados polimetileno-bis-(N-metilimidazolio), la fase predominante en todos los casos fue la zeolita por defecto **TON**. Esta escasa especificidad en la dirección de estructura puede entenderse como motivada por la gran flexibilidad conformacional de estos cationes, siguiendo el razonamiento siguiente: cuando el agente director de estructura, SDA, puede adoptar conformaciones muy diferentes es el SDA el que se adapta al poro de la zeolita, y no al revés, por lo que se tiende a obtener fases por defecto y un efecto director de estructura inespecífico. En estos cationes son posibles varias rotaciones de la cadena alquílica que cambian de manera significativa la forma del catión. Sin embargo, se encontró un efecto sutil en la dirección estructural hacia la zeolita **MFI** cuando la cadena alquílica era de 4 carbonos (catión 4BI), obteniendo esta fase zeolítica menos densa a bajas relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, siguiendo la regla de Villaescusa. Para este sistema 4BI-**MFI**, se observó un altísimo contenido de orgánico, más del que pueden compensar los aniones F⁻. Las

medidas de espectroscopia de MAS RMN multinuclear de este material, nos han indicado la presencia de defectos de conectividad, en cantidad aproximadamente suficiente para compensar la mitad de las cargas introducidas por el catión orgánico. Mediante cálculos de dinámica molecular se concluyó que sólo para 4BI es posible obtener ese altísimo contenido en orgánico y una energía de estabilización considerable. A su vez, se observó mediante RMN de ^{19}F dos entornos químicos distintos para el F en la misma proporción. Mediante cálculos por DFT fue posible confirmar y explicar la existencia de los distintos entornos químicos para el F, coordinándose a un Si de la cavidad $[4^15^26^2]$ de la zeolita **MFI**, dependiendo de la interacción con cada anillo imidazolio del catión 4BI. En contraste, el catión 1E3MI, considerado como el monómero del catión 4BI, aunque mostró también un efecto director hacia **MFI**, en este material el contenido de orgánico era mucho menor, no presentando defectos de conectividad y, a pesar de que se observaron también dos entornos distintos para el F, estos eran en proporciones muy dispares.

El catión 2-etil-1,3,4-trimetilimidazolio mostró un comportamiento peculiar a diferentes temperaturas, revelándose como un pobre director estructural a 150°C y produciendo en cambio una variedad de resultados interesantes a 175 y 185°C, principalmente la obtención de la zeolita quiral HPM-1. Se trata de la primera zeolita quiral puramente silíceas que presenta un canal helicoidal, con código estructural **STW**, presentando una gran estabilidad térmica, por lo tanto idónea para su posible uso en química asimétrica. A tiempos largos de cristalización también es posible observar una transformación de la zeolita HPM-1 a **ITW**. Esta transformación parece lógica, puesto que **STW** es menos densa y tiene una mayor proporción de unidades D4R que **ITW**, por lo que probablemente ésta última es más estable. En todo caso este catión, con una hidrofobicidad intermedia, presentó a 175°C un claro efecto direccionador hacia zeolitas con D4R (**STW** e **ITW**). Bajo determinadas condiciones es posible obtener además la fase HPM-2, la cual es un material laminar precursor de la zeolita **MTF**, que podría ser utilizada para la obtención de nuevos materiales, tales como “zeolitas deslaminadas” o “zeolitas expandidas en el espacio interlaminar”, aunque los intentos de deslaminar HPM-2 han sido por el momento infructuosos.

Utilizando el catión 2-isopropil-1,3-dimetilimidazolio, solo fue posible la cristalización de la zeolita **MTW** bajo distintas condiciones de síntesis. Por su parte, los cationes más voluminosos utilizados en esta tesis, 1-bencil-3-metilimidazolio (1B3MI) y 1-bencil-2,3-dimetilimidazolio (1B23DMI), produjeron en forma general la zeolita

por defecto **MTW**, quizá debido a su considerable flexibilidad conformacional. Sin embargo, el catión **1B3MI** fue capaz de cristalizar también la zeolita **MFI**, bajo condiciones de alta concentración (relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ baja), de nuevo siguiendo la regla de Villaescusa. Mediante cálculos basados en mecánica molecular, se concluyó que la estabilidad del sistema **1B3MI-MFI** es muy superior a la del hipotético sistema **1B23DMI-MFI** debido al mayor tamaño de éste y a la dificultad de su acomodo cerca de las cajas que contienen el anión fluoruro, obteniéndose así un buen acuerdo con lo observado experimentalmente.