

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

Estudio Computacional de las Si,Ge,F-Zeolitas

Director:

Dr. Germán I. Sastre Navarro

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

María Ángeles Pulido Junquera

Valencia 2007

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ZEOLITAS	5
2.1. Estructura	6
2.2. Propiedades y aplicaciones	10
2.3. Síntesis	13
2.3.1. Especies orgánicas como ADE	16
2.3.2. Especies inorgánicas como ADE	17
2.3.2.1. <i>Cationes alcalinos</i>	17
2.3.2.2. <i>Aniones fluoruro</i>	18
2.3.2.3. <i>Elementos T(III) y T(IV)</i>	19
2.4. Caracterización	20
<u>Bibliografía</u>	25
3 METODOLOGÍA	33
3.1 Mecánica Molecular	34
3.1.1 Formas funcionales de la energía potencial	34
3.1.1.1 <i>Interacciones entre dos cuerpos</i>	35
3.1.1.1.1 Interacciones de corto alcance	35
3.1.1.1.2 Interacciones de largo alcance	36
3.1.1.2 <i>Interacciones entre tres cuerpos</i>	37
3.1.1.3 <i>Interacciones entre cuatro cuerpos</i>	38

3.1.1.4 <i>Polarizabilidad</i>	38
3.1.2 Truncamiento de los potenciales	40
3.1.3 Parametrización	41
3.1.4 Potenciales utilizados	43
3.1.5 Cálculos	44
3.1.5.1 <i>Energía de red y geometría de equilibrio</i>	44
3.1.5.2 <i>Frecuencias vibracionales</i>	46
3.1.5.3 <i>Defectos</i>	47
3.2 Mecánica Cuántica	48
3.2.1 Formalismo de la Mecánica Cuántica	48
3.2.1.1 <i>Ecuación de Schrödinger</i>	48
3.2.1.2 <i>Aproximación de Born-Oppenheimer</i>	49
3.2.2 Aproximaciones electrónicas	51
3.2.2.1 <i>Hartree-Fock</i>	51
3.2.2.2 <i>Métodos Post Hartree-Fock</i>	53
3.2.2.2.1 <i>Métodos Variacionales</i>	53
3.2.2.2.2 <i>Métodos Perturbativos</i>	55
3.2.2.3 <i>Teoría del funcional de la densidad</i>	56
3.2.3 RMN	59
3.2.3.1 <i>Formalismo</i>	59
3.2.3.2 <i>Elección del campo vectorial</i>	61
<u>Bibliografía</u>	64
4. INTERACCIÓN ZEOLITA-ADE	67
4.1 Antecedentes Históricos	68

Índice	iii
<hr/>	
4.2 Metodología	70
4.3 Resultados	75
4.3.1 Redes	75
4.3.1.1 <i>EUO</i>	75
4.3.1.2 <i>ITH</i>	76
4.3.1.3 <i>IWR</i>	77
4.3.1.4 <i>IWW</i>	77
4.3.2 ADEs	78
4.3.3 Sistema red-ADE	79
4.3.3.1 <i>Pentametonio</i>	83
4.3.3.2 <i>Hexametonio</i>	91
4.3.3.3 <i>Heptametonio</i>	94
4.3.3.4 <i>Octametonio</i>	96
4.3.4 Efecto de elongación de la cadena	98
<u>Bibliografía</u>	103
5. PAPEL DEL GE COMO ADE EN LA SÍNTESIS DE Si,Ge-ZEOLITAS	107
5.1. Antecedentes Históricos	108
5.2. Metodología	111
5.2.1. Energía de sustitución Si → Ge	111
5.2.2. Energía de formación de las Si,Ge-zeolitas	113
5.3. Resultados	115
5.3.1. Substitución isomórfica Si → Ge	115
5.3.1.1. <i>Dependencia de la geometría inicial</i>	127

5.3.1.2. <i>Dependencia de la geometría final</i>	129
5.3.2. Localización preferencial del Ge en las unidades D4R	132
5.3.3. Estabilidad termodinámica de las Si,Ge-zeolitas	136
<u>Bibliografía</u>	142
6. LOCALIZACIÓN Y PAPEL DEL ANIÓN FLUORURO EN LAS SI,F-ZEOLITAS	145
6.1. Antecedentes Históricos	146
6.2. Metodología	150
6.2.1. Potenciales interatómicos	151
6.2.2. Modelos	152
6.2.2.1. <i>Celdas unidad</i>	152
6.2.2.2. <i>Cajas</i>	155
6.2.3. Distribuciones y propiedades energéticas del anión F ⁻	157
6.3. Resultados	160
6.3.1. Incorporación del anión F ⁻ a la red zeolítica como defecto puntual	161
6.3.1.1. <i>Estructura ITH</i>	161
6.3.1.2. <i>Estructura STT</i>	164
6.3.1.3. <i>Estructura IFR</i>	165
6.3.1.4. <i>Estructura STF</i>	166
6.3.2. Distribución espacial del anión F ⁻ en las Si-zeolitas	168
6.3.2.1. <i>Estructura ITH</i>	168

Índice	v
6.3.2.2. Estructura STT	171
6.3.2.3. Estructura IFR	172
6.3.2.4. Estructura STF	174
6.3.3. Entorno próximo del anión F ⁻ en las Si-zeolitas	177
6.3.4. Aplicación: Distribución del anión F ⁻ en la estructura IWR	181
<u>Bibliografía</u>	185
7. ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL ESPECTRO DE RMN DE ¹⁹ F EN LAS SI, GE,F-ZEOLITAS CON UNIDADES D4R	189
7.1. Antecedentes históricos	190
7.2. Metodología	192
7.2.1. Potenciales interatómicos	192
7.2.2. Métodos de primeros principios	194
7.2.3. Modelos	195
7.3. Resultados	198
7.3.1. Geometría obtenida mediante potenciales interatómicos	198
7.3.2. Cálculo de los desplazamientos químicos de RMN de ¹⁹ F	203
7.3.2.1. Unidades 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R	203
7.3.2.2. Unidades Si,Ge-D4R	208
7.3.3. Espectro de RMN de ¹⁹ F en las Si,Ge-zeolitas	213
<u>Bibliografía</u>	216
8. CONCLUSIONES	219

I. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio del papel de las moléculas orgánicas, de los átomos de Ge y de los aniones fluoruro, F^- , en la síntesis de materiales zeolíticos mediante el uso de técnicas computacionales basadas en Mecánica Molecular y métodos de primeros principios. A continuación se describe brevemente la manera en la cual la presente memoria fue organizada.

En el Capítulo II, *Zeolitas*, se realiza una descripción de los materiales simulados en este trabajo, las zeolitas. Inicialmente aspectos estructurales, relacionados con el trabajo realizado, son mostrados. Posteriormente, se puede encontrar un análisis de las propiedades y aplicaciones que convierten a las zeolitas en minerales de elevada relevancia industrial y cuyo estudio es en la actualidad un área en continuo desarrollo. Finalmente, los factores implicados en la síntesis de zeolitas y los métodos experimentales de caracterización estructural son analizados.

En el Capítulo III, *Metodología*, se realiza una descripción de la metodología utilizada en el desarrollo del presente trabajo. En primer lugar, se describen los métodos basados en la Mecánica Molecular utilizados en este trabajo. Se analizan aspectos tales como las formas funcionales y la posterior parametrización utilizada en la descripción de la energía, el problema del truncamiento de los potenciales y la inclusión de la polarizabilidad para describir algunos de los átomos simulados. Aspectos como la obtención de la geometría de equilibrio, de las frecuencias de vibración y la inclusión de defectos en la red son igualmente descritos. Finalmente, los métodos basados en la Mecánica Cuántica son tratados. Tras la descripción de las aproximaciones utilizadas y el planteamiento del formalismo, se describe la obtención de magnitudes relacionadas con la Resonancia Magnética Nuclear que será posteriormente utilizadas en este trabajo.

En el Capítulo IV, *Interacción zeolita-ADE*, es analizado el papel de las moléculas orgánicas como agentes directores de estructura, ADEs, en la síntesis de Si-zeolitas. La

metodología planteada para realizar el estudio es mostrada y, posteriormente se muestran los resultados obtenidos al aplicar dicha metodología al estudio de los cationes pentametonio, hexametonio, heptametonio y octametonio como ADEs en la síntesis de las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW.

En el Capítulo V, *Papel del Ge como ADE en la síntesis de Si,Ge-zeolitas*, el papel del Ge como ADE en la síntesis de Si,Ge-zeolitas es analizado. Tras la descripción de la metodología utilizada en el estudio se realiza el estudio de la sustitución isomórfica de Si por Ge en las estructuras AST, ASV, BEA, BEC, ISV, ITH, IWR, IWW y LTA y analizados los factores implicados en dicha sustitución. Posteriormente, se analizan los factores que puedan estar implicados en la localización preferencial de los átomos de Ge en las unidades D4R (Double Four Membered Ring). Finalmente, la variación de la estabilidad termodinámica de las estructuras BEA, BEC e ISV con diversos contenidos en Ge es analizada.

En el Capítulo VI, *Localización y papel de anión fluoruro en las Si,F-zeolitas*, el papel del anión fluoruro como ADE en la síntesis de Si-zeolitas y su localización es estudiado. Una vez descrita la metodología utilizada, fue estudiada la incorporación del anión fluoruro en las estructuras IFR, ITH, STF y STT pura sílice y analizados los factores implicados en la distribución del anión en la red. Posteriormente, se estudió la distribución del anión en las estructuras IFR, ITH, STF y STT en presencia de las moléculas orgánicas utilizadas como ADEs orgánicos en las síntesis de las zeolitas pura sílice. El conocimiento adquirido en el estudio del anión fluoruro en las estructuras anteriores fue utilizado para analizar la distribución del F en la estructura IWR, cuya distribución no es totalmente conocida experimentalmente.

En el Capítulo VII, *Estudio computacional del espectro de RMN de ^{19}F en las Si,Ge,F-zeolitas con unidades D4R*, la localización de los átomos de Ge en las unidades D4R es

estudiada mediante la simulación del espectro de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) de ^{19}F . Inicialmente se realiza el estudio de la metodología que permita una adecuada descripción de las señales observadas experimentalmente. Posteriormente, se realiza la simulación del espectro de RMN de ^{19}F cuando el anión fluoruro es alojado en las unidades D4R y con diversos contenidos de Ge y se analiza la aparente controversia encontrada en la literatura en la asignación de desplazamientos químicos en las Si,Ge,F-zeolitas.

En el Capítulo VIII, *Conclusiones*, son indicadas las conclusiones más significativas del trabajo presentado en esta memoria.

II. ZEOLITAS

2.1. ESTRUCTURA

La unidad estructural de la mayoría de formas de sílice y de los minerales silicatos es la unión tetraédrica de cuatro oxígenos alrededor de un átomo de silicio, SiO_4 . Las diferencias estructurales entre los distintos tipos de silicatos vienen dadas por el número de vértices que comparten las distintas unidades tetraédricas al unirse entre ellas. Existen materiales pertenecientes a la familia de los silicatos con grados de polimerización muy diferentes. Así, podemos encontrar materiales cuya estructura está basada en tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$ simples –nesosilicatos- o estructuras basadas en un entramado tridimensional infinito de tetraedros con los cuatro vértices compartidos, $[\text{SiO}_{4/2}]^{-4}$, tectosilicatos.

El término “zeolita” (del griego ‘zeo’ hierve y ‘lithos’ piedra) es utilizado por primera vez en 1756 por el científico sueco Cronstedt para referirse a un curioso mineral que acababa de descubrir.^[1] La propiedad más llamativa de dicho material era la expulsión de agua violentamente al calentarlo y la rehidratación del mismo al enfriarlo. El hecho de que la deshidratación de las zeolitas ocurriera sin pérdida de la integridad cristalina,^[2] así como su capacidad de absorción de líquidos^[3] y gases,^[4] sugirió ya en aquel entonces que estos compuestos podían poseer una estructura microporosa continua.^[3] Esto fue posteriormente confirmado por estudios de difracción de rayos X en analcima, así como en zeolitas fibrosas.^[5,6] Posteriormente, la adsorción selectiva de moléculas en la zeolita chabacita^[7] condujo al concepto de “tamiz molecular” enunciado por J. W. McBain^[8] en 1932.

Se definen las zeolitas –pertenecientes al grupo de los tectosilicatos- como aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura es una red tridimensional de

unidades tetraédricas $\text{SiO}_{4/2}$ y $\text{AlO}_{4/2}$ enlazadas entre sí, a través de átomos de oxígeno. Esta disposición da lugar a la formación de cavidades intracristalinas, de tamaño suficientemente grande como para alojar moléculas en su interior. En realidad, además de las zeolitas propiamente dichas –en las cuales la red está únicamente compuesta por Si, Al y O- fue necesario ampliar la definición de zeolita para incorporar otro tipo de materiales estructuralmente análogos y en los cuales las posiciones tetraédricas han sido parcial o totalmente sustituidas por otros elementos –P, Ge, B, Ti,... entre otros. Así pues, de aquí en adelante se utilizará siempre el término zeolita o material zeolítico para designar a cualquier material cristalino microporoso cuya estructura esté formada por unidades $\text{TO}_{4/2}$ unidas por los vértices formando una red tridimensional, independientemente de su composición.

Son muchas las estructuras conocidas hasta hoy en día, por lo que se recurre a agrupaciones de un pequeño número de tetraedros para descomponerlas. Se conocen como unidades de construcción secundarias,^[9] SBU, (Secondary Building Units) mostradas en la Figura 2.1, y todas las estructuras pueden describirse por combinación de ellas, mostrándose un ejemplo en la Figura 2.2. La Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas asigna un código de 3 letras a cada topología de red aceptada.^[9] Este código se citará entre paréntesis para designar su estructura. A cada topología se le llama estructura, y dentro de una misma ‘estructura’, a cada composición química se le llama ‘material’ o ‘zeolita’. Este sistema sigue las recomendaciones de la IUPAC sobre nomenclatura de zeolitas,^[10] atendiendo exclusivamente a la conectividad de los átomos en coordinación tetraédrica, utilizando la máxima simetría de la topología, sin tener en cuenta las diferencias en simetría y tamaño de celda unidad que puedan derivarse de cambios en la composición química del material.

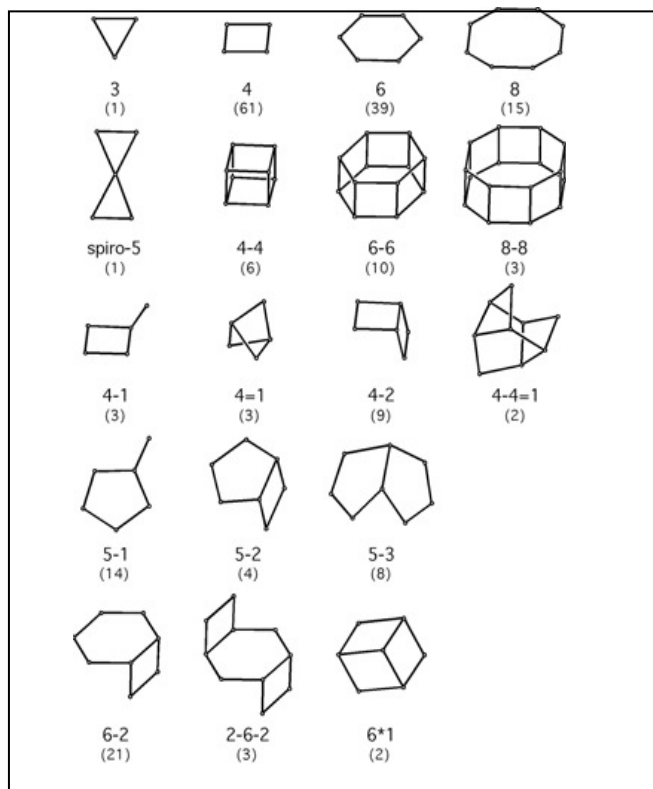


Figura 2.1. Unidades de construcción secundarias (SBUs)

Cada estructura posee un sistema de canales y cavidades diferente, y se describe según el número de tetraedros de la ventana que da acceso al interior de los canales, si tiene o no ensanchamientos o cajas, si se extienden en una, dos o tres direcciones del espacio y si los canales se intersectan.

Atendiendo al tamaño de poro, las zeolitas se dividen clásicamente en:

- De poro pequeño -canales delimitados por anillos de 8 tetraedros, denominados 8 MR –membered ring-
- De poro medio -anillos de 10 MR-
- De poro grande -12MR-
- De poro extragrande -anillos de más de 12 MR-

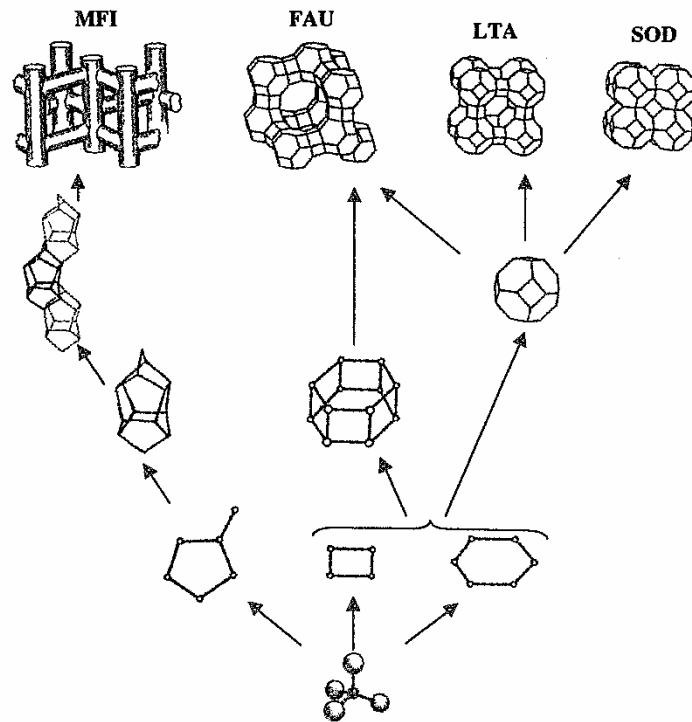


Figura 2.2. Esquema de construcción de las estructuras basadas en tetraedros TO₄.

Atendiendo a la disposición espacial de los canales en la estructura las zeolitas el espacio microporoso se clasifican en:

- ✧ unidimensionales
- ✧ bidimensional
- ✧ tridimensional

La Tabla 2.1 muestra varias zeolitas y la descripción de su estructura microporosa indicando el número de anillos que componen los canales o cavidades, así como su distribución espacial.

Tabla 2.1. Clasificación de zeolitas atendiendo a las propiedades de su sistema microporoso.

Estructura	Dimensionalidad	Sistema Canales	Tamaño Poros
AST	0D	6	6-MR
IFR	1D	12 [*]	12-MR
MFI	2D	{10↔10} ^{***}	10-MR
ITE	2D	8 [*] ↔8 [*]	8-MR
ISV	3D	12 ^{**} ↔12 [*]	12-MR
ITH	3D	10 [*] ↔10 [*] ↔9 [*]	9-,10-MR
IWR	3D	12 [*] ↔10 [*] ↔10 [*]	10-,12-MR
IWW	3D	12 [*] ↔10 [*] ↔10 [*] ↔8 [*]	8-,10-,12-MR
LTA	3D	8 ^{***}	8-MR

^a Descripción del sistema de canales atendiendo a la notación utilizada por la IZA (Internacional Zeolite Association), www.iza-online.org

Si bien las propiedades de estos materiales están íntimamente ligadas con su estructura, también es un factor fundamental la composición química. Dos materiales pueden tener la misma estructura, pero distinta composición química y diferentes propiedades; como en el caso de la zeolita X^[11] e Y,^[12] ambas con estructura FAU.

2.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES

El tamaño y uniformidad del espacio microporoso de las zeolitas les confieren una serie de interesantes propiedades:

- Intercambio iónico. Esta capacidad se debe a la presencia de cationes en el interior de los canales y cavidades de las zeolitas. Estos cationes tienen una gran movilidad y se pueden intercambiar por otros.

- Adsorción. La existencia de canales y cavidades en el interior de las zeolitas origina una elevada área específica. El hecho de que el tamaño de poro sea uniforme y de tamaño molecular permite adsorber selectivamente moléculas de distintos tamaños en función de las dimensiones de los canales.
- Carácter ácido-base. La presencia de elementos T(III) en la red en disposición tetraédrica genera una carga negativa en la red que es compensada por un catión. Si éste se intercambia por un protón se genera un centro ácido de tipo Brönsted. Por otro lado, si en lugar de protones la zeolita contiene cationes presenta propiedades básicas. Otro tipo de centro ácido de tipo Brönsted son los grupos $-\text{SiOH}$ existentes en la estructura. La basicidad en la estructura de los materiales zeolítico es debido a los oxígenos de la estructura que son bases de Lewis.

Como consecuencia de dichas propiedades y de su elevada estabilidad térmica y química, las zeolitas poseen un gran número de aplicaciones. Las aplicaciones más importantes de las zeolitas, relacionadas con sus propiedades, son:

- ◇ Intercambiadores iónicos. La aplicación más importante es la extracción de cationes Ca^{+2} y Mg^{+2} de aguas domésticas e industriales.^[13] De hecho, se utiliza la zeolita A sódica en la formulación de detergentes, sustituyendo a los polifosfatos altamente contaminantes. También se emplean en extracción de NH_4^+ de aguas residuales^[14] y en la recuperación de isótopos radiactivos (Cs^+ y Sr^{+2}) de las aguas residuales de plantas nucleares.^[15]
- ◇ 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 de las corrientes gaseosas agua y CO_2 -como en el gas natural antes de licuarlo para su almacenamiento-, en la separación de hidrocarburos lineales

ramificados y en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en emisiones de gases industriales y de automoción.^[16-24]

✧ Catalizadores. La catálisis ácida es una de las aplicaciones más importantes de las zeolitas. Se han empleado en una gran cantidad de procesos industriales derivados del refino y transformación del petróleo,^[16] como son el craqueo e isomerización de hidrocarburos y olefinas. Así, ya en los años 60 se sustituyeron las sílice-alúminas amorfas por la zeolita faujasita en el craqueo catalítico del gasoil.^[17] También se emplean como catalizadores en procesos de química fina.^[18]

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 fenómeno se conoce como selectividad de forma.^[19,20] Un ejemplo es la introducción de un grupo alquil en el tolueno con metanol empleando ZSM-5 (MFI),^[21] que permite obtener selectivamente el isómero para-xileno, dada su rápida difusión respecto al orto- y meta-xileno.

También se pueden utilizar como catalizadores básicos. Se emplean en reacciones que transcurren a través de un carbanión, y tienen gran aplicación potencial en química fina. Un ejemplo es la reacción de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y derivados de ésteres malónicos. De hecho, esta reacción se ha utilizado para medir la fortaleza de los centros básicos de las zeolitas.^[24]

Es posible, además, introducir un elemento metálico en el interior de la zeolita, combinando la actividad catalítica de estos elementos con las propiedades ácidas, dando lugar a lo que se conoce como catálisis bifuncional. Así, zeolitas ácidas con Pt o Pd soportado son catalizadores activos en reacciones de deshidrogenación, aromatización y oxidación.^[23]

✧ Otras aplicaciones. Las cavidades de las zeolitas se han utilizado como matrices para la formación en su interior de nanopartículas de materiales semiconductores, generando así propiedades ópticas, magnéticas o electrónicas de interés.^[25,26] También se han utilizado sus cavidades para realizar reacciones fotoquímicas en espacios confinados.^[27]

2.3. SÍNTESIS

Desde el punto de vista tecnológico, el estudio de la síntesis de minerales permite avanzar en el conocimiento de los mecanismos y caminos de reacción de los procesos naturales. Dicho conocimiento permitirá explorar nuevas vías de síntesis y obtener nuevos y mejores materiales con propiedades específicas que mejoren un determinado proceso industrial.

Las zeolitas son fases termodinámicamente metaestables accesibles mediante caminos de reacción favorecidos cinéticamente, ver Figura 2.3. Los primeros intentos para obtener materiales zeolíticos, en el laboratorio, trataban de imitar a la naturaleza, es decir, se realizaban a elevada presión y temperatura. Sin embargo, Milton^[11,28] realizó en 1959 la primera síntesis hidrotermal a partir de geles de aluminosilicatos alcalinos muy reactivos a baja temperatura (~ 100°C) y presión autógena del sistema.

Aunque la síntesis de zeolitas, y materiales microporosos en general, es un campo en continuo estudio y evolución, la mayor parte de estos materiales siguen obteniéndose en condiciones de síntesis hidrotermal, es decir, utilizando agua como disolvente, a pH elevado (entre 10 y 12), temperaturas comprendidas entre 50 y 200°C y a la presión

autógena del sistema. La cristalización de zeolitas consta de una serie de procesos que no están claramente diferenciados, de los cuales, los más importantes son la nucleación

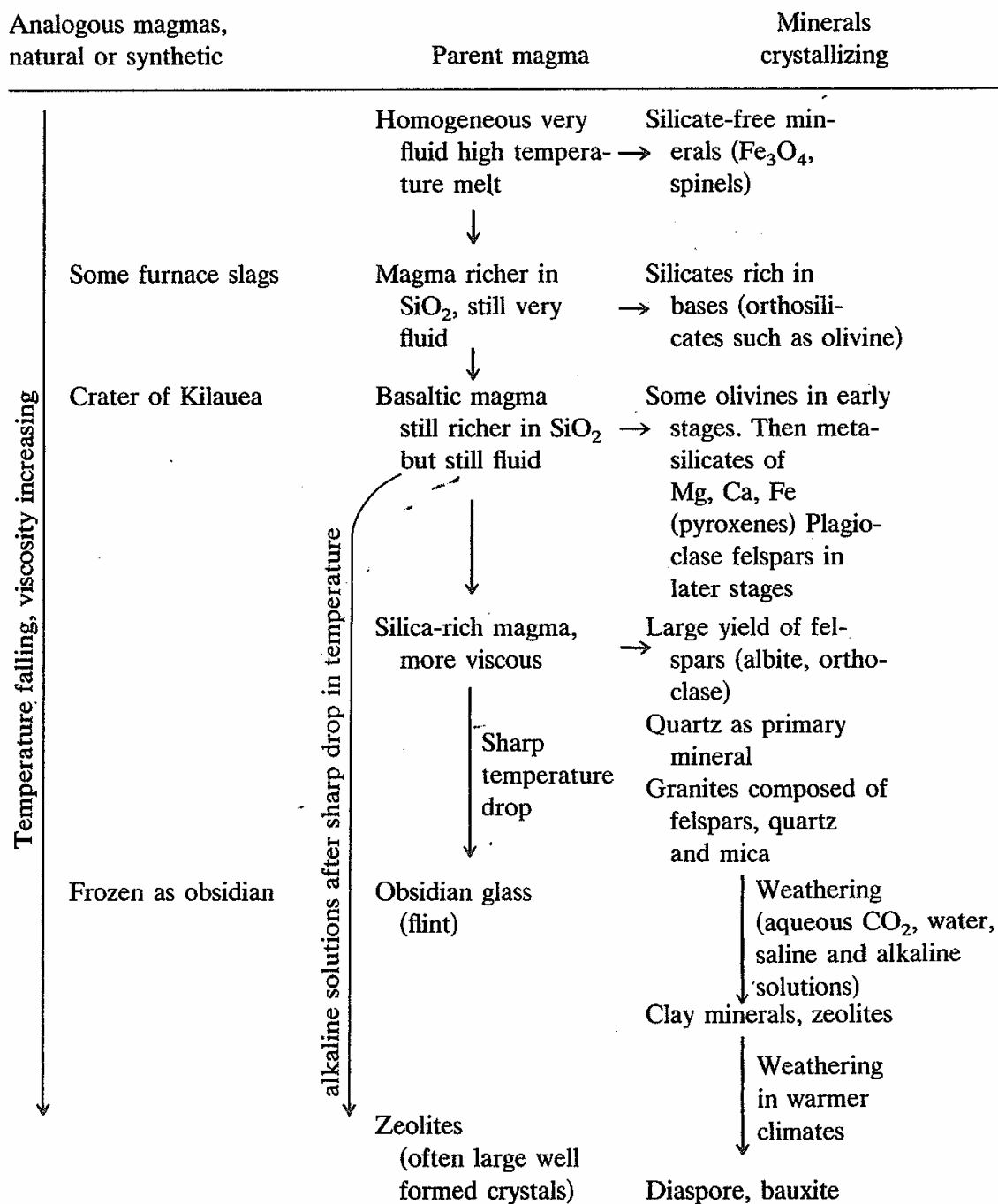


Figura 2.3 Secuencia de cristalización de diversos minerales. R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press Inc. London, 1982, pag. 45.

y el crecimiento cristalino. La nucleación puede ser homogénea, si tiene lugar en la disolución, o heterogénea, si se produce a partir de impurezas o partículas presentes en el medio.^[29] Aquellos núcleos que superan un cierto tamaño crítico, serán núcleos viables^[30] y darán lugar a la fase de crecimiento cristalino. La regla de Ostwald de transformaciones sucesivas sugiere la formación final de las fases densas – termodinámicamente más estables- a tiempos suficientemente grandes. Es decir, las fases inicialmente formadas serán las menos estables –pero cinéticamente más favorables- y según aumente el tiempo de cristalización serán sustituidas por fases más estables que irán apareciendo en la mezcla.

Al igual que sucede con otros silicatos, las zeolitas pueden transformarse, de forma reversible, en otro mineral. Barrer^[31] mostró la versatilidad de transformación de la analcita que mediante procesos hidrotermales permitió obtener feldespatos y feldespatoides, otras zeolitas, arcillas e incluso cuarzo e hieratita. Estudios acerca de la estabilidad relativa, respecto al cuarzo, de diversas zeolitas de composición silícea muestran un estrecho rango de energía (6.8-14.4kJ/mol)^[32,33] entre las distintas fases, comprendidas en el rango de densidad de red 13,5-19.4. Ligeramente superior es el rango observado cuando se estudia la metaestabilidad de las Si/Ge-zeolitas, respecto a una mezcla SiO₂ y GeO₂ en la forma de α -cuarzo, 14.8-21kJ/mol.^[34] Esto hace que un gran número de fases sean, energéticamente, accesibles durante el proceso de síntesis y sea difícil la selección de una fase determinada. Es, por tanto, imprescindible la incorporación de vías sintéticas donde las diferencias energéticas, entre las distintas fases presentes, aumenten permitiéndonos realizar síntesis con una mayor selectividad. Muchas de las nuevas estructuras o materiales zeolíticos se han obtenido gracias a la incorporación de ciertas especies orgánicas e/o inorgánicas al proceso de síntesis.

2.3.1. Especies orgánicas como ADE

Como ya hemos comentado anteriormente, las primeras síntesis de zeolitas se llevaban a cabo con geles formados a partir de especies reactivas de sílice y alúmina, hidróxidos de metales alcalinos y agua. Así, se podían obtener zeolitas de baja relación Si/Al a temperaturas menores de 100°C, pero de baja estabilidad térmica e hidrotérmica debido al gran contenido en aluminio.

Barrer y Denny^[35] describieron en 1961 la obtención de una zeolita, con estructura zeolita A, de relación Si/Al intermedia, 5, utilizando cationes tetrametilamonio. El uso de cationes orgánicos en la síntesis de zeolitas trajo un segundo y más importante efecto, ya que se observó que se podían obtener nuevas zeolitas, sin análogo natural conocido en ese momento. Se sintetizaron, utilizando cationes orgánicos, muchas nuevas zeolitas de alta relación Si/Al (>5) o pura sílice, como zeolita beta^[36] (BEA), ZSM-5^[37] y silicalita^[38] (MFI) y ZSM-11^[39] (MEL), entre otras.^[40]

Las moléculas orgánicas alojadas en el interior de los materiales microporosos pueden actuar simplemente llenando poros, como agente director de estructura o como template; pudiendo las diferencias entre estos términos llegar a ser sutiles. Al llenar los poros, sin ningún tipo de especificidad, se aumenta la estabilidad termodinámica del sistema, respecto de la red vacía. Algunas moléculas, como metanol o etilendiamina,^[41] se considera que pertenecen a este grupo. Por ejemplo, la zeolita ZSM-5 se pueden obtener con una gran cantidad de moléculas orgánicas diferentes.^[42] Existen muchos ejemplos de cationes orgánicos que actúan como agentes directores de estructura – ADE-, es decir, muestran una interacción con la estructura de la zeolita sintetizada y una mayor especificidad con la fase que cristaliza. Entre ellos cabe citar la obtención de SSZ-26 (CON) a partir de N,N,N,N',N',N'-hexametil-8,11-[4,3,3,0]dodecanodiamonio y faujasita hexagonal (FAU) con 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctano (18-corona-6).^[43-46]

Además, hay materiales que se pueden obtener con una pequeña cantidad de moléculas debido a la elevada interacción entre la molécula orgánica alojada en el espacio microporoso y el entramado zeolítico, se habla entonces de “templates”. Si bien esta situación es la deseada en el proceso de síntesis de zeolitas, son pocas las situaciones donde se observa esta alta especificidad. Un ejemplo típico es la síntesis de ZSM-18 (MEI)^[47] con un catión triamonio cuaternario $(C_{18}H_{36}N_3)^{+3}$, donde la forma y tamaño del catión se ajusta a la de los canales de la zeolita y la interacción es suficientemente fuerte como para que el catión no gire en el interior del canal.

2.3.2. Especies inorgánicas como ADE

Son diversas las especies y papeles desempeñados por los distintos componentes inorgánicos presentes en la síntesis de zeolitas.

2.3.2.1 Cationes alcalinos

El comportamiento general observado en la síntesis de zeolitas es que los cationes alcalinos intervienen en los procesos de polimerización y de despolimerización de las especies silicato en el gel, que afecta directamente a la velocidad de cristalización de zeolitas. Así, al estudiar el efecto de los cationes Na^+ y K^+ en la síntesis de ZSM-12 (MTW) se observa una disminución en el tiempo necesario para realizar la síntesis de 84 a 7 días con la adición de las sales alcalinas.^[48] También se ha estudiado la velocidad de disolución de cuarzo en función de la concentración de cloruros de metales alcalinos de magnesio. El efecto observado es un aumento, hasta 15 veces, respecto al mismo experimento realizado en agua destilada.^[49]

2.3.2.2. Aniones fluoruro

Como se indicó anteriormente, las zeolitas se sintetizan generalmente, en medio básico a pH mayor de 10, ya que en dichas condiciones las especies de Si y Al son más solubles. El ión hidroxilo actúa como agente mineralizante, en estas situaciones, catalizando la ruptura y formación de enlaces Si-O-T, siendo T el átomo coordinado tetraédricamente, disolviendo los óxidos amorfos de Si y Al y liberando las especies precursoras a la disolución. Sin embargo, es posible sustituir los aniones hidroxilo por aniones fluoruro, que también pueden actuar como catalizadores de esta clase de reacciones.^[50] El uso de aniones fluoruro en la síntesis de zeolitas se realizó por primera vez en la síntesis de la silicalita.^[51] Posteriormente el método de síntesis en medio fluoruro se ha extendido a una gran cantidad de zeolitas.^[52-54] La inclusión de F⁻ hace cambiar la composición de la fase que cristaliza, debido a que estos aniones se incorporarán en la zeolita para compensar la carga de los cationes orgánicos utilizados como SDA. En este sentido se le puede atribuir un papel director de estructura al anión F⁻,^[55] ya que existen ciertas estructuras cuya síntesis sólo ha sido posible en presencia de estos aniones; tanto en zeolitas, por ejemplo la zeolita Octadecasil (AST)^[56] y la zeolita Beta puramente silícea,^[57] como en sistemas AlPO₄ como la claverita (CLO)^[58] o el galofosfato del tipo LTA.^[59]

Una valiosa característica de las zeolitas obtenidas en medio fluoruro es la ausencia de defectos de conectividad y, si los contienen, es en mucha menor proporción.^[60] Así, los materiales obtenidos en medio fluoruro permiten un estudio de caracterización estructural mucho más preciso debido a la alta cristalinidad de los materiales obtenidos.

En la actualidad, tres entornos son descritos para el anión fluoruro en el interior de las zeolitas: (i) Price *et al.*^[61] localizan los iones F⁻ en el espacio microporoso de la estructura próximo a la posición del catión orgánico y actuando como contraión, aunque

existe cierta controversia entorno a este resultado,^[62] (ii) el ión F^- alejado del catión orgánico y ubicado en el interior de pequeñas cajas en la estructura de la zeolita sin coordinarse con ningún átomo de la red^[63] y (iii) alojado en el interior de pequeñas cajas coordinado a un átomo de Si formando una unidad pentacoordinada $[SiO_{4/2}F]^-$ en el interior de la caja.^[64] Varias Si-zeolitas como octadecasil,^[63] Ge-zeolitas como ASU-9 (ASV)^[65] y Si/Ge-zeolitas como ITQ-7 (ISV)^[66] sintetizadas utilizando F^- como agente mineralizante contienen el ión F^- alojado en el interior de pequeñas cajas formadas por ocho átomos tetraédricos llamada $[4^6]^{[9]}$ o unidad D4R (double four ring), donde ningún silicio está pentacoordinado y el anión se describe situado en el centro de la cavidad. Si bien, unidades pentacoordinadas de Si ($[SiO_{4/2}F]^-$) no se han descrito en unidades D4R, si se han encontrado en cajas de mayor tamaño, como $[4^15^26^2]$ y $[4^35^4]$, en diferentes estructuras silíceas como silicalita,^[67] SSZ-23 (STT),^[68] ITQ-4 (IFR),^[69] ferrierita (FER),^[70] ITQ-9 (STF),^[71] ITQ-13 (ITH)^[72] y SSZ-44 (SFF).^[73]

Luego, desde este punto de vista el anión fluoruro parece desempeñar un papel director favoreciendo la formación de estructuras que contengan cajas pequeñas tales como D4R, $[4^15^26^2]$ y $[4^35^4]$.

2.3.2.3. Elementos T(III) y T(IV)

Se habla de sustitución isomórfica en las zeolitas cuando se produce la incorporación en posiciones tetraédricas en la red de elementos –distintos de Si o Al - sin que la estructura del material se modifique. El primer ejemplo de sustitución isomórfica en zeolitas es la sustitución de silicio por galio en la estructura de la thomsonita realizada en 1952 por Goldsmith.^[74] La sustitución de Si por Ge es descrita por Barrer y col.^[75] en diversas estructuras –FAU y LTA, entre otras. Desde entonces se ha descrito la incorporación de una gran cantidad de elementos: B, Ba, Be, Co, Cr, Fe, Sn, Ti, V, Zn y Zr aunque no en todos se ha demostrado la sustitución isomórfica. La presencia de estos

elementos hacer variar las distancias T-O y ángulos de enlace T-O-T lo que hace que se puedan estabilizar otras estructuras no accesibles sin la sustitución isomórfica. Son varios los ejemplos de papel director e incluso template llevado a cabo por estos elementos permitiendo la síntesis de nuevas estructuras y no sólo de nuevos materiales. La adición de Zn(II) al gel de síntesis, hace que en un amplio rango de condiciones y en presencia de varios cationes se obtenga una única zeolita llamada VPI-8 (VET).^[76]

La incorporación de Ge en la estructura, en sustitución de Si, es un caso sumamente interesante de agente director de estructura. La incorporación de óxido de germanio en el gel de síntesis ha permitido, en las últimas décadas, la obtención de múltiples materiales y nuevas estructuras. Esto incluye aluminogermanatos (ABW,^[77] ANA,^[78] CAN,^[79] FAU,^[80] GIS,^[81] LOS,^[82] LTA,^[80] NAT,^[83] SOD^[84] y RHO^[85]), silicogermanatos (AST,^[86] MFI,^[87] ISV,^[88] ITH,^[89] BEC,^[90] ITQ-21^[91] y LTA^[92]), silicoaluminogermanatos (IWW,^[93] IWR,^[94] UTL,^[95] ITQ-15^[96] e ITQ-21^[91]) y germanatos (ASV,^[97] AST^[97] y BEC^[98]).

2.4. CARACTERIZACIÓN

Muchas técnicas son empleadas en la caracterización de materiales zeolíticos:

- métodos magnéticos: RMN (Resonancia Magnética Nuclear) y EPR (Electrón Paramagnetic Resonance)
- métodos ópticos: Luminiscencia, Espectroscopia IR (infrarroja), UV (ultravioleta) y Raman, XANES (X-ray absorption near-edge structure), EXAFS (X-ray absorption fine structure) y XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)
- métodos estructurales: DRX (difracción de Rayos X) y difracción de neutrones

- métodos de microscopía: TEM (transmisión electron microscopy), STM (scanning tunnelling microscopy) y AFM (atomic force microscopy)
- estudios térmicos: TPD (temperature programmed desorption), TPR (temperature programmed reduction), TPO (temperature programmed oxidation), TG (termogravimetric) y DTA (differential thermal analysis)
- métodos químicos: absorción, densimetría, análisis químico, absorción
- estudios de difusión

A continuación se describe la información aportada por las distintas técnicas utilizadas en este trabajo.

Debido a la naturaleza cristalina de los materiales zeolíticos la técnica más utilizada para la determinación estructural de estos materiales es la difracción de Rayos-X. Cada estructura presenta un patrón de difracción diferente y, por tanto, cada patrón puede tomarse como una huella dactilar que permite discernir dicho material de cualquier otro. La incorporación de forma isomórfica de un elemento T en la red modifica, generalmente, la simetría de la red y el grupo espacial. Este es el caso de la estructura MFI donde el material pura sílice (silicalita) cristaliza en el sistema monoclinico, mientras que en presencia de elementos adicionales (tales como B, Al, Cr, Ti, Ga,...) el cristal pertenece al sistema ortorrómbico. El cambio observado en el patrón de difracción es el paso de picos tipo doblete a singlete. Sin embargo, este cambio en la multiplicidad de los picos es también observada con variaciones en la temperatura y la posible presencia de moléculas orgánicas o inorgánicas absorbidas.^[99]

Otra característica utilizada para estudiar la sustitución isomórfica de Si en zeolitas es la variación en los parámetros de la celda unidad tras la incorporación de heteroátomos en la estructura. Así, la primera evidencia de la incorporación de B en la estructura MFI fue proporcionada por Taramasso y col.^[100] al mostrar la disminución en el volumen de

la celda unidad al aumentar el contenido en B en la estructura. Sin embargo, en muchos casos el grado de incorporación es muy bajo y los cambios en los parámetros de la celda unidad son difíciles de detectar. Así pues, mediante la difracción de Rayos-X es posible obtener la localización de las posiciones tetraédricas en la red, aunque como estructura promedio debido al desorden que generalmente presentan las unidades $TO_{4/2}$. Por tanto, puede ser difícil obtener información acerca de la localización o de la distribución de heteroátomos mediante la difracción de Rayos X. Luego, puede obtenerse valiosa información al determinar la estructura, pero no es concluyente en el estudio de la ubicación y de la descripción del entorno de los heteroátomos presentes en la red y es necesario utilizar otras técnicas complementarias para el análisis de su distribución en la estructura.

La espectroscopia infrarroja (IR) es un técnica de gran utilidad para la caracterización de sólidos inorgánicos, pues permite obtener información estructural y relativa a las propiedades ácido-base del material. En el caso de las zeolitas, la región del espectro utilizada en el estudio de las propiedades de estos materiales es la región entre 250-4000 cm^{-1} . Esta zona se puede dividir en tres zonas, cada una de las cuales aporta un tipo de información distinta:

- Zona comprendida entre 250-1300 cm^{-1} . esta zona se utiliza par obtener información acerca de la estructura y de posibles cambios en la composición, ya que en ella aparecen las bandas asociadas a las vibraciones de la red zeolítica. Si bien, en general, no se puede distinguir el átomo tetraédrico que forma la unidad TO_4 mediante el estudio de estas vibraciones debido a que se obtienen frecuencias vibracionales promedio de las vibraciones de grupos TO_4 y enlaces T-O. Mediante el análisis de las vibraciones de la red es posible detectar también la presencia de ciertas subunidades estructurales como anillos de 5, 6 o 10 miembros.^[101]

- Zona comprendida entre 1300-2500 cm^{-1} . En esta zona del espectro infrarrojo aparecen las bandas correspondientes a vibraciones de moléculas orgánicas adsorbidas u ocluidas en la zeolita. Esta región es ampliamente utilizada en el estudio de la acidez de las zeolitas debido a la posibilidad de adsorber moléculas básicas sobre la zeolita deshidratada y posteriormente desorber a temperatura controlada y seguir el proceso por espectroscopía IR. De este modo, se puede obtener información acerca de la naturaleza, el número y fortaleza de los centros ácidos presentes en la zeolita.
- Zona comprendida entre 3000-4000 cm^{-1} . En esta región del espectro infrarrojo aparecen las bandas debidas a vibraciones de tensión del enlace O-H de los hidroxilos de las zeolitas. Los distintos entornos del grupo OH observados en esta región son: (i) silanoles, bien 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 estructura, del tipo SiO(H)T.

La resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos es una técnica complementaria de la difracción de rayos-X, ya que esta última da información de orden a largo alcance, mientras que las técnicas de RMN aportan información acerca del entorno local siendo, en la actualidad, una de las técnicas más poderosas de las que se dispone para realizar la caracterización del entorno local de un átomo. La resonancia magnética nuclear se aplica para la caracterización de zeolitas, siendo los núcleos más estudiados, ^{29}Si , ^{27}Al , ^1H , ^{13}C , ^{15}N , $^{69,71}\text{Ga}$, ^{11}B , ^{129}Xe , ^{19}F , ^{17}O entre otros. La información que se puede obtener del RMN aplicado al estudio de zeolitas es muy amplia. Por ejemplo permite distinguir distintos entornos de Si,^[102] determinar la relación Si/Al de la red,^[102] distinguir las distintas posiciones cristalográficas,^[103,104] estudiar los procesos de desaluminización,^[57] caracterizar la sustitución isomórfica,^[105] llevar a cabo el

seguimiento *in situ* de reacciones catalíticas,^[106] estudiar las especies de aluminosilicatos en disolución, etc.^[107]

La resonancia magnética nuclear de ^{29}Si se ha utilizado, sobre todo, para el estudio de materiales silíceos, ya que se han encontrado correlaciones entre los ángulos medios SiOSi para cada sitio cristalográfico con el desplazamiento químico.^[108] La resonancia magnética nuclear de ^{27}Al proporciona información acerca de la coordinación del Al, distinguiendo cualitativamente entre tetraédrica y octaédrica. En general, se suele asociar la presencia de Al en coordinación tetraédrica al Al de red y las especies octaédricas a Al extrarreticular. La resonancia magnética de ^1H y ^{13}C se utiliza para verificar la integridad del catión orgánico en el interior de las zeolitas. Las medidas de RMN de ^{19}F permiten obtener información del entorno del anión en la red (ubicación del mismo en la red y entorno químico).

Bibliografía

- [1] Cronstedt, A. F. *Akad. Handl. Stockholm* **1756**, 18, 20.
- [2] Damour, A. *Ann. Miner.* **1840**, 17, 191.
- [3] Fiedel, G. *Bull. Soc. Fr. Miner. Crystallogr.* **1896**, 14, 96.
- [4] Grandjean, F. C. R. *Sciences Acad. Sci.* **1909**, 149, 866.
- [5] a) Taylor, W. H. *Z. Kristallogr.* **1930**, 74, 1; b) Taylor, W. H. *Z. Miner. Mag.* **1935**, 24, 208; c) Taylor, W. H. Z.; Meek, C. A.; Jackson, W. W. *Z. Kristallogr.* **1933**, 84, 373; d) Taylor, W. H. *Z. Kristallogr.* **1933**, 86, 53.
- [6] Pauling, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1930**, 16, 453.
- [7] Weigel, O.; Steinhoff, E. *Z. Kristallogr.* **1925**, 61, 125.
- [8] McBain, J. W. en “The Sorption of Gases and Vapours by Solids”, Routledge and Sons, 1932, Capítulo 5.
- [9] Baerlocher, Ch.; Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th ed., Elsevier, Amsterdam, **2001**. <http://www.iza-structure.org>.
- [10] Barrer, R. M. *Pure and Appl. Chem.* **1979**, 51, 1091.
- [11] Milton, R. M. *US Patent* **1959**, 2882244.
- [12] Breck, D. W. *U.S. Patent* **1964**, 3130007.
- [13] Thomas, T. L. *US Patent* **1962**, 3033641.
- [14] Breck, D. W. “Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use”, John Wiley and sons, New York, **1974**.
- [15] Flanigen, E. M. “Zeolites: Science and Technology”, Eds. Ribeiro, F. R.; Rodrigues, A. E.; Rollmann, L. D.; Naccache, C., NATO ASI Series E, **1984**.
- [16] Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
- [17] Anderson, J. R.; Pratt, K. C. “Introduction to characterization and testing of catalists”, Academic Press., Australia, **1985**, capítulo 7, 353.

- [18] Corma, A.; Martínez, A. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 137.
- [19] Csicsery, S. M. *J. Catal.* **1971**, 23, 124.
- [20] Derouane, E. G. “Intercalation Chemistry”, Eds. Whittingham, M. S.; Jacobsen, A. J., Academic Press., New York, **1982**, 101.
- [21] Kaeding, W. W.; Young, L. B.; Weinstein, B.; Butter, S. A. *J. Catal.* **1981**, 67, 159.
- [22] Corma, A.; Corell, C.; Llopis, F.; Martínez, A.; Pérez-Pariente, J. *Appl. Catal. A* **1994**, 115, 121.
- [23] Weitkamp, J.; Ernst, S. *Catal. Today* **1994**, 19, 107.
- [24] Corma, A.; Martín-Aranda, R. M.; Sánchez, F. *J. Catal.* **1990**, 126, 192.
- [25] Ozin, G. A.; Kuperman, A.; Stein, A. *Advanced Materials* **1989**, 28, 359.
- [26] Olson, D. H.; Stucky, G. D.; Vartuli, J. C. *U. S. Patent* **1994**, 5364797.
- [27] Ramamurthy, V.; Corbin, D. R.; Eaton, F. F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1213.
- [28] Milton, R. M. US Patent **1959**, 2882243.
- [29] Jacobs, P. A. en “*Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*” Eds. Derouane, E. E., Lemos, F., Naccache, C., Ribeiro, F. R., NATO ASI Series **1992**, 352, 3.
- [30] Barrer, R. M. *Zeolites* **1981**, 1, 130.
- [31] Barrer, R. M. en “Transactions of the 7th International Ceramics Congress” Clowes and Sons (London) **1960** p.379.
- [32] Petrovic, I.; Navrotsky, A.; Davis, M. E.; Zones, S. I. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1805.
- [33] Piccione, P. M.; Alberti, C.; Yang, S.; Cambor, M. A.; Navrotsky, A.; Davis, M. E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10001.

- [34] Li, Q. ; Navrotsky, A.; Rey, F. ; Corma, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 59, 177.
- [35] Barrer, R. M.; Denny, P. J. *J. Chem. Soc.* **1961**, 971.
- [36] Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J. *U.S. Patent* **1967**, 3308069.
- [37] Argauer, R. J.; Landolt, G. R. *U.S. Patent* **1972**, 3702886.
- [38] Flanigen, E. M.; Bennett, J. M.; Grose, R. W.; Cohen, J. P.; Patton, R. L.; Kirchner, R. M.; Smith, J. V. *Nature* **1978**, 271, 512.
- [39] Chu, P. *U.S. Patent* **1973**, 3709979.
- [40] Jacobs, P. A.; Martens, J. A. en “Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites”, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [41] Lok, B. M.; Cannon, T. R.; Mesina, C. A. *Zeolites* **1983**, 3, 282.
- [42] Franklin, K. R.; Iowe, B. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 49, 174.
- [43] Arhancet, J. P.; Davis, M. E. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 567.
- [44] Anderson, M.N.; Pachis, K. S.; Prebin, F.; Carr, S. W.; Terasaki, O.; Ohsuna, T.; Alfredson, V. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1660.
- [45] Deprato, F.; Delmotte, J. L.; Guth, J. L.; Huve, L. *Zeolites* **1990**, 10, 546.
- [46] Annen, M. J.; Young, D.; Arhancet, J. P.; Davis, M. E.; Schramm, S. *Zeolites*, **1991**, 11, 98.
- [47] Lawton, S. L.; Rohrbaugh, W. J. *Science* **1990**, 247, 1319.
- [48] Goepper, M.; Li, H. X.; Davis, M. E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1665.
- [49] a) Brady, P.; Walther, J. V. *Chem. Geol.* **1990**, 8, 253. b) Dove, P. M.; Crerar, D. *A. Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, 54, 955.
- [50] Iler, R. K. “The Chemistry of Silica”, John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [51] Flanigen, E. M.; Patton, R. L. *U.S. Patent* **1978**, 4073865.
- [52] Guth, J. L.; Kessler, H.; Wey, R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 28, 121.

- [53] Guth, J. L.; Kessler, H.; Higel, J. M.; Lamblin, J. M.; Patarin, J.; Seive, A.; Chezeau, J. M.; Wey, R. en "Zeolite Synthesis" Eds. Occelli, M. L. ; Robson, H. E., ACS Symp. Series, **1989**, 398, 176.
- [54] Kessler, H.; Patarin, J.; Schott-Darie, C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 75.
- [55] Guth, J. L.; Kessler, H.; Caullet, P.; Hazm, J.; Merrouche, A.; Patarin, J. *Proceedings 9th International Zeolite Conference*, Eds: von Ballmoos, R.; Higgins, J. B.; Treacy, M. M. J. (Montreal) **1992**, 215.
- [56] Caullet, P.; Guth, L. L.; Lamblin J. M.; Gies, H. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 345.
- [57] Camblor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. *Chem. Commun.* **1996**, 2365.
- [58] Estermann, M.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Merrouche, A.; Kessler, H. *Nature* **1991**, 352, 320.
- [59] Merrouche, A.; Patarin, J.; Soulard, M.; Kessler, H. ; Anglerot D. en "Synthesis of Microporous Materials", Eds. Occelli, M. L.; Robson, H., *Molecular Sieves*, **1992**, 1, 384.
- [60] Chezeau, J. M.; Delmotte, L.; Guth, J. L.; Soulard, M. *Zeolites* **1989**, 9, 78.
- [61] Price, G. D.; Pluth, J. J.; Smith, J. V.; Bennett, J. M.; Patton, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5971.
- [62] Mentzen, B. F.; Sacerdote-Peronet, M.; Guth, J. L.; Kessler, H. *C. R. Acad. Paris Ser. II* **1991**, 131, 177.
- [63] Caullet, P.; Guth, J. L.; Hazm, J.; Lamblin, J. M.; Gies, H. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 345.
- [64] van der Goor, G.; Freyhardt, C.; Behrens, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 311.
- [65] Li, H.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10569.

- [66] Blasco, T.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Vidal-Moya, J. A.; Zicovich-Wilson, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2634.
- [67] Koller, H.; Wolker, A.; Eckert, H.; Panz, C.; Behrens, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2823.
- [68] Cambor, M. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Pérez-Pariente, J.; Teat, S. J.; Clegg, W.; Shannon, I. J.; Lightfoot, P.; Wright, P.A.; Morris, R. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2122.
- [69] Bull, I.; Villaescusa, L. A.; Teat, S. J.; Cambor, M. A.; Wright, P. A.; Lightfoot, P.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7128.
- [70] Atfield, M. P.; Weigel, S. J.; Taulelle, F.; Cheetham, A. K. *J. Chem. Mater.* **2000**, 10, 2109.
- [71] Villaescusa, L. A.; Wheatley, P.S.; Bull, I.; Lightfoot, P.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8797.
- [72] Corma, A.; Puche, M.; Rey, F.; Sankar, G.; Teat, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1156.
- [73] Darton, R. J.; Brouwer, D. H.; Fyfe, C. A.; Villaescusa, L. A.; Morris, R. E. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 600.
- [74] Goldsmith, J. R. *Miner. Mag.* **1952**, 29, 952.
- [75] Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; Meier, W. M. *J. Chem. Soc.* **1959**, 195.
- [76] a) Cambor, M. A.; Yoshikawa, M.; Zones, S. I.; Davis, M. E. "Síntesis of Porous Materials", Eds. Ocelli, M. L., Kessler, H. Kekker, M., New York, **1977**, 243. b) Freyhardt, C. C.; Lewis, J. E.; Helmkamp, M. M.; Khodabandeh, S.; Yoshikawa, M.; Cambor, M. A.; Lobo, R. F.; Tsapatsis, M.; Pan, M.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7299.

- [77] Tripathi, A.; Kim, S. J.; Johnson, G. M.; Parise, J. B. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 42, 445.
- [78] Tripathi, A.; Parise, J. B. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, 52, 65.
- [79] Belokoneva, E. L.; Uvarova, T. G.; Dem'yanets, L. N.; *Sov. Phys. Crystallogr.* **1986**, 31, 516.
- [80] Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; Meier, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 195.
- [81] Johnson, G. M.; Tripathi, A.; Parise, J. B. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 10.
- [82] Sokolov, Yu. A.; Maksimov, B. A.; Ilyukhin, V. V.; Belov, N. V. *Sov. Phys. Dokl.* **1978**, 23, 789.
- [83] Tripathi, A.; Johnson, G. M.; Kim, S. J.; Parise, J. B. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 451.
- [84] Wiebcke, M.; Sieger, P.; Felsche, J.; Engelhardt, G.; Behrens, P.; Schefer, J. Z. *Anorg. Allog. Chemie* **1993**, 619, 1321.
- [85] Johnson, G. M.; Tripathi, A.; Parise, J. B. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 28, 139.
- [86] Wang, Y.; Song, J.; Gies, H. *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1421.
- [87] Kosslick, H.; Tuan, V. A.; Friche, R.; Oeuker, Ch.; Pilz, W.; Storek, W. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5678.
- [88] Blasco, T.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Vidal-Moya, J. A.; Zicovich-Wilson, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 160, 2634.
- [89] Corma, A.; Puche, M.; Rey, F.; Sankar, G.; Teat, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1156.

- [90] a) Corma, A.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Rius, J.; Valencia, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2277; b) Corma, A.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Valencia, S. *Chem. Commun.* **2001**, 1486.
- [91] Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Martínez-Triguero, J.; Rey, F.; Rius, J. *Nature* **2002**, 418, 514.
- [92] Corma, A.; Rey, F.; Rius, J.; Sabater, M. J.; Valencia, S. *Nature* **2004**, 431, 287.
- [93] Corma, A.; Rey, F.; Valencia, S.; Jordá, J. L.; Rius, J. *Nature Materials* **2003**, 2, 493.
- [94] Castañeda, R.; Corma, A.; Fornés, V.; Rey, F.; Rius, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7820.
- [95] Harbuzaru, B.; Paillaud, J.-L.; Patarin, J.; Bats, N. *Science* **2004**, 304, 990.
- [96] Corma, A.; Díaz-Cabañas, M.J.; Rey, F.; Nicolopoulos, S.; Boulahya, K. *Chem. Commun.* **2004**, 1356.
- [97] Li, H.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10569.
- [98] Conradson, T.; Dadachov, M. S.; Zou, X. D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 41, 183.
- [99] Ben Taairt, Y. en "Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity", Eds. Derouane, E. E., Lemos, F., Naccache, C., Ribeiro, F. R., NATO ASI Series **1992**, 352, 291.
- [100] Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B. en "Proceedings of the 5th International Zeolite Conference," Ed. L.V.C. Rees, London, **1980**, 40.
- [101] Patarin, J.; Guth, J. L.; Kessler, H.; Coudurier, G.; Raatz, F. *French Patent* **1986**, 86/17711.
- [102] Fyfe, C. A.; Feng, Y.; Kokotailo, G. T.; Grondey, H.; Gies, H. *Bruker Report* **1993**, 139, 29.

-
- [103] Thomas, J. M.; Klinowski, J. *Adv. Catal.* **1985**, 33, 199.
- [104] Fyfe, C. A.; O'Brien, J. H.; Strobl, H. *Nature*, **1987**, 326, 281.
- [105] Datka, J.; Kolodziejewski, W.; Klinowski, J.; Sulikowski, B. *Catal. Lett.* **1993**, 19, 159.
- [106] Tuel, A.; Ben Taarit, Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1578.
- [107] Ivanova, I.; Derouane, E. G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 357.
- [108] Thomas, J. M.; Fyfe, C. A.; Ramdas, S. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3061.

III. METODOLOGÍA

El estudio computacional de los materiales zeolíticos se realizó utilizando dos metodologías, a saber: (i) Mecánica Molecular y (ii) Mecánica Cuántica. A continuación se describen los principios de cada una de ellas, así como los aspectos relacionados con el trabajo aquí presentado.

3.1. MECÁNICA MOLECULAR

Los métodos basados en la Mecánica Molecular tratan los materiales como un conjunto de átomos (o iones) cuyas interacciones son descritas mediante funciones mecano-clásicas. La energía, E , del sistema –conjunto de N átomos (o iones)- se expresa como una función de las coordenadas nucleares y sólo la componente de energía potencial es considerada. La aproximación de Born-Oppenheimer^[1] queda implícita en el uso de las funciones utilizadas para describir las interacciones, pero no hay inclusión explícita de los efectos de la estructura electrónica del sistema.¹ El cero de energía es normalmente tomado tal que la energía de los átomos (o iones) que componen el sólido sea cero a distancia infinita, es decir, las energías internas de los átomos (o iones) no están incluidas en la energía total.

3.1.1. Formas funcionales de la energía

La energía potencial total del sólido es obtenida al considerar que la energía exacta de un sistema de N cuerpos puede descomponerse en series de términos que contienen las componentes de los N cuerpos, es decir:

¹ Consiste en la separación de los movimientos nuclear y electrónico y será descrita, en detalle, más adelante.

$$\text{Ec 3.1 } E(1, \dots, N) = \sum_i E(i) + \sum_{i,j} E(i, j) + \sum_{i,j,k} E(i, j, k) + \sum_{i,j,k,l} E(i, j, k, l) + \dots$$

Para los sistemas en estudio, se puede considerar las contribuciones de 5 cuerpos y superiores despreciables, por tanto, las interacciones a considerar en los modelos aquí planteados contendrán interacciones entre dos, tres y cuatro cuerpos.

3.1.1.1. Interacciones entre dos cuerpos

Las interacciones entre dos cuerpos, entre los átomos del sólido en estudio, pueden ser clasificadas según la distancia a la que la interacción entre los átomos es prácticamente nula. Así se habla de interacciones de corto y largo alcance.

3.1.1.1.1. De largo alcance

Las principales fuerzas presentes en un sólido con elevado carácter iónico, como son los materiales zeolíticos, son las de origen electrostático. Las interacciones de largo alcance son las interacciones de Coulomb originadas entre dos cuerpos, i y j , con cargas q_i y q_j , respectivamente y separados entre sí una distancia r_{ij} . La forma funcional de las interacciones viene dada por la ley de Coulomb:

$$\text{Ec 3.2 } E_{ij,C} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Para realizar el cálculo de la energía de interacción electrostática en un sistema periódico es necesario elegir una metodología adecuada para asegurar la convergencia de la serie originada. En este trabajo se optó por el método de Ewald^[2] para materiales tridimensionales.

3.1.1.1.2. De corto alcance

Las interacciones denominadas de dispersión provienen de las interacciones originadas entre los distintos momentos instantáneos que se originan en el sistema. Siendo la principal contribución la originada entre el dipolo-dipolo instantáneo. Dichas interacciones están formadas por una componente de interacción atractiva y otra repulsiva entre las dos partículas. La expresión matemática de la contribución atractiva viene dada como una serie de potencias inversas de la distancia entre partículas, r_{ij} , donde suelen ser las potencias pares las que tienen una mayor contribución, siendo el término C_6 el dominante. Así:

$$\text{Ec 3.3 } E_{ij,dis} = -\frac{C_6}{r_{ij}^6} - \frac{C_8}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10}}{r_{ij}^{10}}$$

Las formas funcionales más habituales para describir la interacción repulsiva entre los átomos (o iones) en sólidos cristalinos es mediante una potencia inversa de la distancia entre átomos, r_{ij} , o una forma exponencial de dicha distancia, dando así lugar a las funciones de tipo Lennard-Jones, $E_{ij,L-J}$, o Buckingham, $E_{ij,B}$, al añadirles el término atractivo C_6 :

$$\text{Ec 3.4 } E_{ij,L-J} = \frac{C_m}{r_{ij}^m} - \frac{C_6}{r_{ij}^6}$$

$$\text{Ec 3.5 } E_{ij,B} = A \exp\left\{\frac{r_{ij}}{\rho}\right\} - \frac{C_6}{r_{ij}^6}$$

Potenciales tipo Lennard-Jones se utilizan para describir cristales moleculares mientras que funciones tipo Buckingham se emplean en el estudio de sólidos iónicos o semi-iónicos.^[3]

En el caso de sistemas moleculares la interacción de dos cuerpos se simula mediante el uso de un potencial armónico. Así, la interacción entre dos átomos, i y j , que distan

entre si una distancia r_{ij} y con una distancia r_{ij}^0 en el equilibrio, la energía de interacción, $E_{ij,H}$ vendrá dada por la siguiente fórmula:

$$\text{Ec 3.6 } E_{ij,H} = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2$$

El potencial de Morse, $E_{ij,M}$, es utilizado también para representar, en sistemas moleculares, la interacción entre dos cuerpos. Es habitual realizar la descripción de los centros ácidos de Brönsted en las zeolitas mediante este tipo de forma funcional:

$$\text{Ec 3.7 } E_{OH,M} = D_e \left[\left(1 - e^{-\gamma(r_{OH} - r_{OH}^0)} \right)^2 - 1.0 \right] - \frac{q_O q_H}{r_{OH}}$$

Donde, q_O y q_H son las cargas del oxígeno y del hidrógeno, respectivamente; que se encuentran separados una distancia r_{OH} , siendo en el equilibrio dicha distancia r_{OH}^0 . Además, D_e es la energía de disociación de los dos átomos y γ es un parámetro. La energía de interacción de Coulomb entre estas dos especies (segundo sumando) es restada para neutralizar el término correspondiente en el sumatorio de Coulomb.

3.1.1.2. Interacciones entre tres cuerpos

La descripción de las interacciones entre tres cuerpos en materiales zeolíticos puede realizarse mediante el uso de potenciales, E_{ijk} , de la forma:

$$\text{Ec 3.8 } E_{ijk} = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2$$

siendo k_{ijk} la constante de fuerza, θ_{ijk} es el ángulo formado por los elementos , i , j y k y θ_{ijk}^0 es el ángulo de equilibrio.

Como forma funcional para la interacción de tres cuerpos es posible utilizar la función de Axilrod y Teller,^[4] $E_{ijk,A-T}$, cuya expresión es:

$$\text{Ec 3.9 } E_{ijk,A-T} = \frac{k_T (1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3)}{r_{ij}^3 r_{jk}^3 r_{ik}^3}$$

siendo k_T un parámetro y los ángulos y distancias hacen referencia al triángulo definido por los tres átomos (o iones) i , j y k .

Estas funciones describen la contribución de las interacciones de tres cuerpos a las fuerzas atractivas de tipo dipolo inducido y Meta y Aziz^[5] mostraron la importante contribución que tenían en la energía cohesiva de cristales de gases nobles.

3.1.1.3. Interacciones entre cuatro cuerpos

El caso de interacciones entre cuatro cuerpos sólo se incluirán para describir interacciones entre átomos unidos covalentemente, es decir, las interacciones entre los átomos de las moléculas alojadas en el interior del espacio microporoso de la zeolita. Habitualmente, la función seleccionada para representar dichas interacciones involucra el coseno del ángulo de torsión con un factor que refleja la distorsión del ángulo de equilibrio. La forma utilizada en este caso será:

$$\text{Ec 3.10 } E_{ijkl} = k_{ijkl} (1 + m \cos(\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0))$$

Siendo k_{ijkl} un parámetro, ϕ_{ijkl} el ángulo diedro formado por los cuatro átomos y ϕ_{ijkl}^0 el ángulo de equilibrio.

3.1.1.4. Polarizabilidad

La polarización de los átomos (o iones) en un sólido es, en esencia, una interacción de varios cuerpos. Las energías de polarización en materiales iónicos pueden alcanzar valores elevados, especialmente en las proximidades de defectos cargados y de

superficies. La omisión de los efectos de polarización en un modelo lleva a una inadecuada descripción de las propiedades dieléctricas y de las curvas de dispersión de fonones del sólido. La forma más sencilla de incluir la polarizabilidad atómica es mediante el uso del modelo denominado PPI (Point Polarizable Ion) en el cual considera la polarizabilidad atómica, α , como la constante de proporcionalidad lineal entre el momento dipolar, μ , y el campo, V , que actúa sobre el átomo:

$$\text{Ec 3.11 } \mu = \alpha \cdot V$$

Sin embargo, la descripción del dipolo como una entidad puntual, no puede describir la base física de la polarizabilidad que es el desplazamiento de la densidad electrónica de la capa de valencia en respuesta a la presencia de un campo externo. Además, el acoplamiento de la polarizabilidad y las repulsiones de corto alcance son omitidas mediante esta descripción y no reproduce correctamente las propiedades dieléctricas y dinámicas de la red.^[6] Estas deficiencias quedan resueltas en el modelo denominado modelo *shell* introducido por Dick y Overhauser^[7] en el cual el ión es dividido en una parte denominada *core* –y podría ser tomado como una representación del núcleo y los electrones más internos y que tendría asociada toda la masa del sistema- y una parte denominada *shell* –sin masa- y que representaría los electrones de valencia. Así, *core* y *shell* interactúan entre sí siguiendo la ley de Coulomb, pero están acoplados mediante un potencial armónico con constante k_{cs} . Si la carga de la parte shell es q_s entonces la polarizabilidad del átomo en vacío es:

$$\text{Ec 3.12 } \alpha = \frac{q_s^2}{k_{cs}}$$

El modelo utilizado para reflejar la polarizabilidad de un átomo es el modelo denominado modelo *breathing shell*^[8] que es un refinamiento del modelo de Dick y

Overhauser. Así, al ión le es asignado un radio finito y entonces todos los potenciales de repulsión de corto alcance actúan sobre este radio, en lugar hacerlo sobre la posición nuclear. Se añade entonces un potencial que representa la energía interna del ión según un modelo armónico:

$$\text{Ec 3.13 } E_{i,cs} = \frac{1}{2} k_i (r_{i,c} - r_{i,c}^0)^2$$

siendo k_i un parámetro, $r_{i,c}$ la posición del *core* y $r_{i,c}^0$ la posición en el equilibrio.

3.1.2. Truncamiento de los potenciales

Todos los potenciales deben tener un rango finito para poder ser calculados y, por tanto, en un sistema periódico deben ser truncados. La forma más natural de trincar un potencial es mediante el uso de radios o distancias límite, r_l . Así, sólo serán consideradas interacciones originadas por átomos o moléculas situadas a una distancia menor que r_l . El truncamiento de los potenciales origina una discontinuidad en la energía (salvo que las interacciones tiendan a cero a la distancia r_l por construcción). Existen varias alternativas para evitar la discontinuidad de la energía al trincar el potencial:

- (i) *Cut and Shift*. Una constante, $E_{ij,des}$, es añadida al potencial tal que la energía en la distancia r_l sea cero:

$$\text{Ec 3.14 } E_{ij,des} = E_{ij}(r_{ij}) - E_{ij}(r_l)$$

Sin embargo, el gradiente es todavía discontinuo en la distancia r_l , por tanto el procedimiento implica la adición de un termino linear en la distancia tal que el gradiente sea cero en dicho punto.

(ii) *Tapering* En esta aproximación el potencial es multiplicado por una función, $f(r_{ij})$, -a partir de una determinada distancia r_t - que tienda a cero según la distancia se aproxima a r_l :

$$\text{Ec 3.15 } E_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} E_{ij}(r_{ij}) & r_{ij} < r_t \\ E_{ij}(r_{ij})f(r_{ij}) & r_t < r_{ij} < r_l \\ 0 & r_{ij} > r_l \end{cases}$$

Así, cuando la distancia es menor que r_t el potencial no es modificado. Hay diversas formas funcionales para $f(r_{ij})$ que satisfacen el criterio indicado en la Ec 3.15. Quizás las dos más comúnmente utilizadas son un polinomio de quinto grado o una función trigonométrica.

(iii) Sistemas moleculares. En la simulación de sistemas moleculares el truncamiento de los potenciales es habitualmente realizado mediante restricciones basadas en la conectividad entre los átomos (o iones) en lugar de utilizar distancias límite.

3.1.3. Parametrización

Uno de las decisiones que se debe tomar cuando se utilizan potenciales interatómicos para modelar un sistema es seleccionar las formas funcionales y parámetros requeridos para el cálculo de la energía y las propiedades del sistema en estudio. En el campo de la química orgánica y las biomoléculas hay diversos campos de fuerza asentados como MM4 (Molecular Mechanics 4),^[9] y aquellos asociados a los programas AMBER^[10]

(Assisted Model Building and Energy Refinement) y CHARMM,^[11] (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) los cuales son, en principio, capaces de tratar los elementos encontrados en estos sistemas (C, H, O, N, S, P, etc.) en sus estados habituales de hibridación.

Existen también potenciales, denominados universales, que permiten describir todos los elementos de la tabla periódica como DREIDING,^[12] UFF,^[13] (Universal Force Field) y ESFF^[14] (Extensible Systematic Force Field). Aunque debido a la enorme cantidad de parámetros requeridos, no es viable determinar los parámetros del campo de fuerza mediante un ajuste empírico. El método utilizado es el uso de reglas generales obtenidas de extrapolaciones o propiedades intrínsecas de los elementos. No es, por tanto, sorprendente que los campos de fuerza universales presenten ciertas limitaciones.

Para la mayoría de los sistemas inorgánicos suele ser necesario la derivación de un campo de fuerza para cada tipo de material o familia de materiales.

Si se excluye el uso de extrapolaciones, hay dos vías mediante las cuales un potencial interatómico puede ser parametrizado: (i) es posible obtener los parámetros mediante el ajuste a una superficie de energía potencial obtenida mediante métodos teóricos no-empíricos (cálculos sobre un sólido periódico^[15] o sobre un cluster en fase gaseosa). Muchos de los primeros potenciales atómicos para materiales iónicos fueron determinados utilizando métodos basados en el gas de electrones,^[16] en los cuales las energías de interacción entre pares de iones son determinadas mediante cálculos del funcional de la densidad y (ii) los parámetros pueden ser obtenidos mediante ajuste empírico –normalmente ajuste de mínimos cuadrados– entre la magnitud observada y la calculada con el potencial interatómico.

3.1.4. Potenciales atómicos utilizados

Los sistemas de estudio considerados en este trabajo serán zeolitas con átomos o moléculas alojadas en sus microporos. El modelo utilizado para describir las interacciones en este sistema será el siguiente:

$$\text{Ec 3.16 } E = E_{red} + E_{ADE} + E_{red-ADE} + E_{ADE-ADE}$$

Donde,

- E_{red} es la energía de la red cristalina periódica de la zeolita. Las contribuciones energéticas a este término provienen de las interacciones electrostáticas ($E_{ij,C}$), interacciones entre dos ($E_{ij,B}$) y tres cuerpos (E_{ijk}). Además, se utilizará un término adicional que simule la polarizabilidad de los átomos de oxígeno y de flúor ($E_{i,cs}$).

$$\text{Ec 3.17 } E_{red} = E_{ij,C} + E_{ij,B} + E_{ijk} + E_{i,cs}$$

Los potenciales utilizados para describir las interacciones entre los átomos de la zeolita, cuando se trate de un aluminosilicato,^[17,18] fueron parametrizados para reproducir la estructura del α -quarzo y han demostrado modelar correctamente diversos materiales zeolíticos.^[19-22] Cuando el modelo sea Si/Al/Ge/F-zeolita el potencial utilizado será el propuesto por Sastre, y col.^[23] que modela correctamente la estructura y vibraciones asociadas al anión F^- en la estructura del octadecasil^[24] y la estructura de las zeolitas SSZ-35 y SSZ-44.^[25] Además, este potencial es capaz de proporcionar valiosa información acerca de la estructura de las Si/Ge/F-zeolitas.^[26]

- E_{ADE} es la energía de las moléculas orgánicas, que actúan como agente director, alojadas en el interior del espacio microporoso de la zeolita. Los términos

energéticos utilizados para describir la energía potencial de las moléculas orgánicas alojadas en el interior de la estructura se puede desglosar como sigue:

$$\text{Ec 3.18 } E_{ADE} = E_{ij,C} + E_{ij,H} + E_{ijk} + E_{ijkl}$$

La parametrización realizada por Oie y col.^[27] es la elegida para el campo de fuerza para simular las interacciones intramoleculares entre los átomos del template.

□ $E_{red-ADE}$ es la energía de interacción entre los átomos de la zeolita y los átomos del template. Las contribuciones energéticas consideradas son:

$$\text{Ec 3.19 } E_{red-ADE} = E_{ij,L-J} + E_{ij,C}$$

La parametrización elegida en este caso fue la realizada por Kiselev, y col.^[28]

□ $E_{ADE-ADE}$ es la energía de interacción entre las moléculas de agente director. Las interacciones consideradas, al igual que en el caso anterior son interacciones electrostáticas y de corto alcance modeladas, estas últimas, mediante una función tipo Lennard-Jones.

$$\text{Ec 3.20 } E_{ADE-ADE} = E_{ij,L-J} + E_{ij,C}$$

La parametrización elegida en este caso fue la realizada por Kiselev, y col.^[28]

3.1.5. Cálculos

3.1.5.1. Energía de red y geometría de equilibrio

La magnitud más básica que se puede obtener es la energía total del sistema zeolita-ADE, E , mostrada en la Ec 3.16. La energía proporciona información acerca de la estructura y estabilidad de los sólidos iónicos y semi-iónicos. La combinación de cálculos de energía y procedimientos de minimización de energía permiten obtener la

geometría de equilibrio. Para obtener la configuración de equilibrio, la energía total del sistema es minimizada con respecto a las coordenadas atómicas y los parámetros de red. La energía es primero calculada y diferenciada con respecto a una perturbación atómica, \underline{r} , para obtener el gradiente de la superficie de energía potencial para la estructura inicial. Entonces, los átomos son movidos sistemáticamente de tal forma que la energía del sistema disminuya. Este proceso se finaliza cuando el gradiente de la energía es menor que un determinado valor, en general $0.001 \text{ eV \AA}^{-1}$ en los resultados aquí presentados. La obtención de la estructura de mínima energía, en general, es en realidad la localización de un mínimo local en la superficie de energía potencial, el cual es el mínimo más cercano a la posición inicial desde la que partimos en la superficie de energía. La búsqueda del mínimo global de energía es un proceso tremendamente complejo y es necesario la utilización de técnicas de búsqueda tales como Monte Carlo, dinámica molecular o algoritmos genéticos. Las especificaciones dadas a continuación se refieren a la búsqueda del mínimo local de energía.

Existen diversos métodos para realizar la minimización de la energía potencial y son varios los factores que determinarán la mayor o menor adecuación de un método para lograr la geometría de equilibrio. Debemos conjugar todos los factores para buscar la máxima eficacia del algoritmo. Así, por ejemplo, debemos tener en cuenta cuestiones tales como la distancia a la posición de equilibrio, el número de variables implicadas en la optimización o la topología de la superficie de energía potencial.

El método de Newton-Raphson (NR) fue utilizado, por defecto, inicialmente para todos los cálculos. Según este método, la superficie de energía potencial es aproximada a una curva de tipo armónico y mediante una expansión, en serie de Taylor, se obtienen los desplazamientos hacia el mínimo de energía. Para ello es necesario calcular la matriz Hessiana en cada paso y debido al elevado coste que esto supone se utilizó como

metodología un esquema de modificación de dicha matriz para aproximarse a la matriz exacta en lugar de la obtención en cada punto denominado BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno).^[29] Esta combinación de metodología NR/BFGS es eficiente en la minimización de estructuras que están lejos de la posición de mínima energía, si bien puede disminuir su eficacia según nos acercamos a puntos con pequeñas perturbaciones en las proximidades del equilibrio. Para asegurar que la aproximación a un punto de gradiente nulo corresponde a una posición de mínima energía y no de punto de silla o máximo se utilizó como método de minimización RFO (Rational Functional Optimisation).^[30] Este método obtiene los valores propios de la matriz hessiana exacta y permite conocer el tipo de punto estacionario que se obtiene.

3.1.5.2. Frecuencias vibracionales

La ecuación del movimiento para cada átomo en el sólido, considerando que la energía potencial en la proximidades del equilibrio se comporta de forma armónica, puede ser expresada como sigue:^[31]

$$\text{Ec 3.21 } (\underline{X})\varpi^2 = \underline{\underline{D}}(\underline{X})$$

donde \underline{X} es el vector que contiene los desplazamientos de cada uno de los N átomos de la posición de equilibrio y $\underline{\underline{D}}$ es la matriz dinámica con valores propios ϖ . Así, las frecuencias harmónicas de los distintos modos de vibración pueden ser obtenidas y, por ejemplo, el modo que corresponde a un desplazamiento máximo del protón ácido y a un desplazamiento mínimo de todos los otros átomos en la estructura corresponde con la frecuencia de vibración del grupo OH, ϖ_{OH} .

Las frecuencias armónicas, ϖ_{OH} , pueden ser corregidas,^[32] mediante el uso de frecuencias de sobretono, para obtener las frecuencias anarmónicas, ν_{OH} , las cuales son

comparables con la frecuencias de vibración de los grupos hidroxilo obtenidas mediante espectroscopia de IR.

$$\text{Ec 3.22 } \nu_{OH} = \omega_{OH} - 2\chi_{OH}$$

Donde χ_{OH} es la constante de anarmonicidad. Para la faujasita son encontrados valores de 80^[33] y 70 cm^{-1} , mientras que mediante cálculos *ab initio* se obtiene un valor de 75 cm^{-1} . El valor que se aplica para corregir la frecuencia armónica es un promedio y, por tanto, las frecuencias son corregidas restándoles un valor de 150 cm^{-1} .^[34]

3.1.5.3. Defectos

Si bien la simulación de las propiedades globales del sólido es importante, el estudio de los defectos y de las consecuencias derivadas de la presencia de un defecto en la red, es crucial para comprender las claves de muchas de las aplicaciones de los sistemas sólidos tales como catálisis, conductividad iónica y electrónica e intercambio iónico.

El estudio de defectos en sólidos puede abordarse desde dos perspectivas diferentes. En primer lugar, se considera que el defecto se repite periódicamente, mientras que en otros sistemas, se considera un defecto aislado en todo el sólido. La inclusión de defectos en los modelos utilizados fue realizada atendiendo a una de las siguientes descripciones:

- Defecto puntual. Método utilizado para estudiar sistemas con un alto grado de dilución de defectos en la red. La metodología empleada para el análisis es conocida como de Mott-Littleton.^[35] Se consideran dos esferas alrededor del centro defectivo denominadas región 1 y 2 con radios R_1 y R_2 , respectivamente, donde $R_1 < R_2$. Los átomos en la región 1 son tratados explícitamente como iones discretos y se les permite relajar hasta su configuración de mínima energía como en un cálculo de minimización sobre el sólido. La región comprendida entre R_1 y R_2 , es considerada

explícitamente, pero éstos son distorsionados por los iones en la región 1 de acuerdo a un potencial armónico –que reduce el coste computacional. Finalmente, la región donde la distancia al centro defectivo es mayor que R_2 es tratada como un dieléctrico continuo que es polarizado por el defecto de carga.

□ Defecto periódico. Método utilizado para estudiar sistemas donde hay un número de defectos significativo. Un determinado número de átomos –considerados impurezas- es introducido en la celda unidad y, posteriormente, son estudiadas las propiedades deseadas del nuevo sistema.

3.2. MÉTODOS CUÁNTICOS

3.2.1. Formalismo de la Mecánica Cuántica

3.2.1.1. Ecuación de Schrödinger

Según la Mecánica Cuántica, los estados estacionarios de un sistema formado por N electrones que se mueven en el campo de energía potencial creado por un conjunto de M núcleos quedan descritos por las soluciones de la ecuación de Schrödinger:^[36]

$$\text{Ec 3.23 } \hat{H}\Psi = E\Psi$$

Dónde \hat{H} es el operador hamiltoniano no relativista independiente del tiempo, E , es la energía y Ψ es la función de onda del sistema. El operador \hat{H} se puede expresar como suma de las componentes de energía cinética y potencial:

$$\text{Ec 3.24 } \hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_e$$

El operador de energía cinética nuclear, \hat{T}_n , se expresa como:

$$\text{Ec 3.25 } \hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \hat{\nabla}_A^2$$

donde m_A es la masa del núcleo –en unidades atómicas– $\hat{\nabla}_A^2$ es el operador laplaciana respecto a las coordenadas del núcleo A . Análogamente, se define el operador energía cinética electrónica, \hat{T}_e :

$$\text{Ec 3.26 } \hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$$

En ausencia de fuerzas externas actuando sobre el sistema el operador energía potencial nuclear, \hat{V}_n , representa la interacción electrostática entre los núcleos y viene dada por la ecuación:

$$\text{Ec 3.27 } V_n = \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

donde, Z_A y Z_B son las cargas de los núcleos A y B , respectivamente y R_{AB} es la distancia entre ellos. El operador de energía potencial electrónica, V_e , describe la interacción electrostática entre electrones y núcleos:

$$\text{Ec 3.28 } V_e = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}$$

El primer término representa la interacción atractiva entre un núcleo A y un electrón i , situados a una distancia r_{Ai} , y el segundo término representa la repulsión entre dos electrones i y j separados entre sí una distancia r_{ij} .

3.2.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

El primer paso para resolver la ecuación de Schrödinger consiste en separar el movimiento nuclear del electrónico, de acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer.^[1] Debido a que la masa del electrón, m_e , es mucho menor que la masa del núcleo, m_A ($m_A = 1836 \cdot m_e$), el movimiento de los núcleos será mucho más lento y se puede suponer que los electrones se mueven en un campo creado por los núcleos fijos. Así, el problema molecular se reduce a la resolución de la ecuación electrónica para cada configuración de los núcleos:

$$\text{Ec 3.29 } \hat{H}_e \Psi_e(r; R) = E_e(R) \Psi_e(r; R)$$

Donde Ψ_e es la función de onda electrónica que depende explícitamente de las coordenadas de los electrones (\underline{r}) y paramétricamente de las coordenadas de los núcleos (\underline{R}), $E_e(R)$ representa la energía del sistema electrónico para una determinada distribución de los núcleos y \hat{H}_e es el hamiltoniano electrónico que incluye la energía cinética de los electrones y la energía electrostática de atracción núcleo-electrón y de repulsión electrón-electrón y viene dado por la expresión:

$$\text{Ec 3.30 } \hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}$$

La energía total del sistema para cada configuración fija de los núcleos es:

$$\text{Ec 3.31 } E_T(R) = E_e(R) + E_{AB}(R) = E_e(R) + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

donde el término, $E_{AB}(R)$ es independiente de las coordenadas electrónicas.

Para resolver el movimiento nuclear se puede suponer que los núcleos se mueven en un campo medio creado por los electrones, de manera que el hamiltoniano nuclear, \hat{H}_n , tiene la forma:

$$\text{Ec 3.32 } \hat{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 + E_e(R) + E_{AB}(R) = T_n(R) + E_T(R)$$

La energía $E_T(R)$ se puede ver como una energía potencial para el movimiento nuclear y representar como una hipersuperficie denominada hipersuperficie de energía potencial.

El estudio de la topología de la hipersuperficie de energía potencial de un sistema, $E_T(R)$, permite obtener una descripción cuantitativa de la estructura y reactividad del mismo. Los puntos estacionarios sobre una hipersuperficie de energía potencial corresponden a configuraciones de los núcleos con amplio significado químico. La geometría que se obtiene en un mínimo es la geometría que tendría el sistema si los núcleos fuesen estacionarios. En la práctica existe un movimiento de vibración de los núcleos y, por tanto, la geometría obtenida es una aproximación a la estructura promedio del sistema a baja temperatura.

3.2.2. Aproximaciones electrónicas

A continuación se describirán las metodologías empleadas en la obtención de la energía electrónica del sistema para construir la hipersuperficie de energía potencial.

3.2.2.1. Teoría de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock^[37,38] considera que el movimiento de un electrón en una molécula depende únicamente del potencial promedio creado por los demás electrones y, por tanto, corresponde a un potencial de partículas independientes. De acuerdo con esta aproximación, la función de onda antisimétrica más sencilla que se puede utilizar para describir el estado fundamental de un sistema de N electrones es un determinante de Slater^[39,40]

$$\text{Ec 3.33 } \Psi = |\chi_a(x_1)\chi(x_2)\dots\chi_k(x_N)\rangle$$

Donde $\chi_a\chi_b\dots\chi_k$ son espínorbitales, funciones de onda monoeléctricas obtenidas al multiplicar un orbital espacial $\varphi(r)$ por una función de espín, $w(\sigma)$, y x_1, x_2, \dots, x_N representan las coordenadas espaciales y de espín de los electrones.

La aplicación del principio variacional para obtener la mejor función de onda, que minimice la energía del sistema, conduce a la ecuación de Hartree-Fock que es la que permite obtener los espínorbitales óptimos. Es decir, aquellas funciones $\chi_j(x_i)$ que cumplan la ecuación:

$$\text{Ec 3.34 } \hat{F}_i \chi_j(x_i) = \varepsilon_j \chi_j(x_i)$$

Donde \hat{F}_i se denomina operador de Fock y tiene la siguiente forma:

$$\text{Ec 3.35 } \hat{F}_i = \hat{h}(i) + \sum_a [J_a(i) - \hat{K}_a(i)]$$

El operador monoeléctrico $\hat{h}(i)$ incluye la energía cinética electrónica y la interacción electrostática electrón-núcleo. El segundo término de la ecuación anterior, representa la energía de repulsión media experimentada por el electrón i -ésimo debida a la presencia de los otros electrones. $J_a(i)$ y $K_a(i)$ son los operadores de Coulomb y de intercambio, respectivamente definidos mediante su efecto cuando actúan sobre un espínorbital $\chi_j(x_i)$:

$$\text{Ec 3.36 } \hat{J}_a(1)\chi_b(1) = \left(\int \chi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) dx_2 \right) \chi_b(1)$$

$$\text{Ec 3.37 } \hat{K}_a(1)\chi_b(1) = \left(\int \chi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) dx_2 \right) \chi_a(1)$$

Debido a que los operadores \hat{J} y \hat{K} dependen de los espínorbitales, y no sólo de los electrones, las ecuaciones de Fock son en realidad un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales acopladas que se han de resolver mediante un proceso autoconsistente o SCF (Self Consistent Field).

Los sistemas estudiados en este trabajo son de capa cerrada y la resolución de la ecuación de Fock (Ec 3.34) se realizó mediante la implementación de Roothaan-Hall^[41,42] donde los orbitales atómicos son considerados como una combinación lineal de funciones conocidas (denominadas funciones de base).

3.2.2.2. Métodos Post Hartree-Fock

La principal deficiencia de la aproximación de Hartree-Fock es que considera los electrones como partículas independientes sometidos al potencial creado por los núcleos y a un potencial promedio creado por el resto de electrones, sin tener en cuenta las interacciones instantáneas entre los electrones que hacen que en realidad su movimiento esté correlacionado. La energía de correlación, E_c , se define como la diferencia de energía entre la energía exacta no relativista del sistema, E , y la energía Hartree-Fock, E_{HF} .

$$\text{Ec 3.38 } E_c = E - E_{HF}$$

Existen dos líneas metodológicas distintas para obtener la función de onda exacta del sistema: (i) métodos variacionales y (ii) métodos perturbativos.

3.2.2.2.1. Métodos Variacionales

En general, la solución exacta de la ecuación de Schrödinger no se puede expresar como una única configuración electrónica. La función de onda exacta se escribe como una combinación lineal de funciones monodeterminantes:

$$\text{Ec 3.39 } \Psi = a_0\Psi_0 + a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + \dots = a_0\Psi_0 + \sum_{s>0} a_s\Psi_s$$

donde Ψ_0 es la función de onda de Hartree-Fock y $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_s$ son las funciones de onda de otras configuraciones del sistema y a_1, a_2, \dots, a_s son los coeficientes de la expansión. Cuando las funciones de onda monodeterminantes - Ψ_s - son construidas mediante la sustitución de un número creciente de espínorbitales ocupados por espínorbitales desocupados o virtuales en la función de onda de Hartree-Fock Ψ_0 se obtienen los métodos denominados interacción de configuraciones. Los determinantes, Ψ_s , se clasifican en funciones mono-, di-, tri-,... substituidas según el número de espínorbitales ocupados que son reemplazados por virtuales. Los coeficientes de expansión son determinados de forma variacional. Según el número de configuraciones que se utilicen para describir la función de onda del sistema se tienen los distintos métodos empleados:

- FCI (Full Configuration Interaction) Supone utilizar el conjunto completo de configuraciones que se puede construir con un grupo de espínorbitales dado.
- CIS (Configuration Interaction, Singles) Sólo se utilizan en el desarrollo de la función de onda las configuraciones procedentes de monoexcitaciones.
- CID (Configuration Interaction, Doubles) Construcción de la función de onda con funciones de diexcitaciones.
- CISD (Configuration Interaction, Singles-Doubles) Se expande usando mono y diexcitaciones.
- ...

3.2.2.2.2. Métodos Perturbativos.

La correlación electrónica puede ser introducida como una perturbación del sistema de electrones independientes y mediante el uso de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo se obtiene la energía de correlación. La función de Hartree-Fock, Φ_0 , es tomada como función de referencia en la expansión que permite construir la función exacta, Φ , del sistema mediante el operador de onda, $\hat{\Omega}$:

$$\text{Ec 3.40 } \Phi = \hat{\Omega}\Phi_0$$

Esta definición permite dar distinta forma a la expansión de la función de onda, según la forma del operador de expansión. Así tenemos:

- Expansión lineal. El operador de onda tiene la forma:

$$\text{Ec 3.41 } \hat{\Omega} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$$

donde $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$ son los operadores de monoexcitación, diexcitación,...

$$\text{Ec 3.42 } \hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r \hat{a}_r^+ a_a, \hat{T}_2 = \sum_{a,r} t_{ab}^{rs} \hat{a}_r^+ \hat{a}_s^+ a_b a_a, \dots$$

siendo $t_a^r, t_{ab}^{rs}, \dots$ los coeficientes de expansión.

Los métodos más representativos de esta variante son los denominados MP2, MP3, ... (Møller-Plesset)^[43] donde el número indica el grado en el cual la corrección es truncada.

- Expansión Exponencial. El operador de onda tiene la forma:

$$\text{Ec 3.43 } \hat{\Omega} = e^{\hat{T}} \quad \text{siendo } \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$$

Los métodos más representativos son los denominados CC (Coupled Cluster). Las distintas aproximaciones se distinguen según el tipo de excitaciones que son tenidas en cuenta durante la expansión:

- ✧ CCSD (Coupled Cluster Simple and Double). Aproximación CC teniendo en cuenta simples y dobles excitaciones.
- ✧ CCSDT (Coupled Cluster Simple, Double and Triple). Considera hasta triples excitaciones.
- ✧ ...

3.2.2.3. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad, DFT (Density Functional Theory) es conceptualmente distinta a las aproximaciones descritas anteriormente. En este método, el problema N-dimensional de múltiples electrones interaccionando es transformado en un sistema de ecuaciones de electrones independientes, desarrollado por Hohenberg y Kohn^[44] en la formulación de Kohn-Sham.^[45] La clave del teorema de Hohenberg-Kohn es que la energía electrónica del estado fundamental de un sistema puede ser obtenida como función de su densidad electrónica. Esto proporciona una vía para calcular observables físicos sin tener que recurrir a la construcción de la función de onda total multielectrónica. Así, por ejemplo, tenemos que la energía, E , de un sistema se podrá expresar como:

$$\begin{aligned}
 E &= E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] = \\
 \text{Ec 3.44} \quad &= T[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \\
 &= T[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]
 \end{aligned}$$

Donde, $E[\rho]$ es la energía total del sistema, $T[\rho]$ es la energía cinética del sistema y $V[\rho]$ es la energía potencial del sistema. La energía potencial incluye la interacción

electrostática núcleo-electrón, $V_{en}[\rho]$, y la interacción electrón-electrón, $V_{ee}[\rho]$. Esta última componente del potencial contiene la interacción clásica de Coulomb, $J[\rho]$, y la energía de correlación e intercambio, $E_{XC}[\rho]$. Ni la energía cinética, ni la energía potencial de correlación e intercambio del sistema puede ser expresado directamente como función de la densidad. Aquí, varias aproximaciones deben ser hechas para obtener un esquema que nos permita obtener una solución del problema.

La formulación de Kohn-Sham proporciona una vía para estudiar el sistema de electrones interaccionantes mediante la introducción de un conjunto de partículas que sólo interaccionan con la densidad total del sistema y cuya característica fundamental es que poseen la misma densidad electrónica que la del sistema real de estudio. Así pues, la densidad electrónica del sistema, ρ , se puede obtener mediante

$$\text{Ec 3.45 } \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2$$

donde, φ_i son orbitales de referencia correspondientes al sistema de electrones sin interacción. Dichos orbitales pueden obtenerse resolviendo el siguiente conjunto de ecuaciones acopladas, conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\text{Ec 3.46 } -\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i + V_{KS} \varphi_i = E_i \varphi_i$$

Donde el potencial de Kohn-Sham, $V_{KS}[\rho]$, viene dado por

$$\text{Ec 3.47 } V_{KS} = V_{en} + V_{el} + V_{XC}$$

siendo,

$$\text{Ec 3.48 } V_{el}(r_1) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2$$

$$\text{Ec 3.49 } V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}$$

La resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham proporciona la densidad electrónica y, por tanto, toda la información necesaria para la determinación completa de todas las propiedades del sistema si se conoce la forma exacta del funcional E_{XC} . Pero, en general, la forma del funcional de correlación-intercambio no es conocida y en la práctica es necesario aproximar los términos de correlación, E_C , e intercambio, E_X , mediante diversos modelos.

$$\text{Ec 3.50 } E_{XC} = E_X + E_C$$

Según la forma propuesta para el funcional de correlación-intercambio, en términos de la densidad, los modelos utilizados pueden clasificarse bajo las siguientes aproximaciones:

➤ LDA (Local Density Approximation). La aproximación de la densidad local se basa en el modelo de gas de electrones uniforme y expresa el funcional de correlación-intercambio en términos de la densidad:

$$\text{Ec 3.51 } E_{XC,LDA}[\rho] = E_{X,LDA}[\rho] + E_{C,LDA}[\rho] = f(\rho)$$

➤ GGA (Generalized Gradient Approximation). En realidad, la densidad electrónica en un sistema molecular no es homogénea y, por tanto, la forma más simple de mejorar los resultados de LDA es introducir el gradiente de la densidad en el funcional de correlación-intercambio:

$$\text{Ec 3.52 } E_{XC,GGA}[\rho] = f(\rho, |\nabla \rho|)$$

En general, GGA consiste en añadir términos de corrección –dependientes del gradiente de la densidad- a la aproximación LDA.

$$\begin{aligned}
 E_{XC GG A}[\rho] &= E_{X GG A}[\rho] + E_{C GG A}[\rho] \\
 \text{Ec 3.53} \quad &= E_{X LDA}[\rho] + f(\rho, |\nabla\rho) + E_{C LDA}[\rho] + g(\rho, |\nabla\rho)
 \end{aligned}$$

Algunos de los funcionales de correlación con corrección de gradientes que más se utilizan son el de Perdew^[46] (P86), el de Perdew y Wang^[47,48] (PW91) y el de Lee, Yang y Parr^[49] (LYP).

➤ Métodos Híbridos. Posteriormente, Becke^[50,51] mostró que para obtener energías moleculares comparables con las proporcionadas por métodos *ab initio* correlacionados es necesario introducir parte de la energía de intercambio exacta, E_X , en el funcional de correlación intercambio. El modelo más simple describe la energía de correlación intercambio como

$$\text{Ec 3.54} \quad E_{XC} = E_X + E_{C,LDA}$$

Donde E_X es la energía de intercambio exacta del determinante de Slater formado con los orbitales de Kohn-Sham, φ_i .

Uno de los funcionales más utilizados para describir el intercambio es el propuesto por Becke (B3),^[50,51] pudiéndose utilizar como funcionales de correlación PW91 o LYP.

3.2.3. RMN

3.2.3.1. Formalismo

El mecanismo fundamental de la resonancia magnética nuclear es la interacción de los electrones con un fuerte campo magnético externo, estático y homogéneo, \vec{B} . El campo perturba la función de onda electrónica, Ψ , de tal forma que son inducidas corrientes

circulares en el sistema, \vec{j} . Estas corrientes producen un campo magnético adicional, \vec{B}_{ind} , que se añade al campo externo ya existente. Pese a que el campo inducido es mucho más débil que el externo es espacialmente heterogéneo y depende muy sensiblemente de la estructura electrónica del sistema. Esto hace que el valor del campo magnético total en la posición de núcleos no equivalentes sea diferente.

$$\text{Ec 3.55 } \vec{B}_{tot} = \vec{B} + \vec{B}_{ind}$$

Así, mediante la inducción de corrientes que un determinado campo crea la estructura electrónica determina la frecuencia de absorción nuclear. Se define el tensor de apantallamiento químico, $\underline{\sigma}$, como sigue:

$$\text{Ec 3.56 } \sigma^{\alpha\beta} = -\frac{B_{ind}^{\alpha}}{B_{\beta}} \quad \alpha, \beta \in \{x, y, z\}$$

Un núcleo con espín nuclear, μ , no nulo tiene varios estados energéticamente distintos en presencia de un campo magnético externo. La diferencia de energía entre estos niveles es proporcional a la fuerza del campo en la posición del núcleo y puede ser medida irradiando con radiofrecuencia hasta que tenga lugar la resonancia, ν_{res} .

$$\text{Ec 3.57 } \begin{aligned} \Delta E &= -\mu B_{tot} = -\mu(1 - \sigma)B \\ &= h\nu_{res} \end{aligned}$$

En la actualidad, se envía un pulso de radiofrecuencia el cual gira los espines nucleares en un plano ortogonal al campo magnético externo homogéneo induciendo un posterior movimiento de precesión. Debido a que la velocidad angular de precesión depende de la intensidad del campo magnético local inducido, que es heterogéneo, los espines individuales tienen distintas frecuencias de precesión. Este efecto hace que el espín total se relaje, estando todavía confinado en el plano ortogonal al campo magnético externo.

Esta relajación puede ser medida y mediante inversa de la transformada de Fourier el espectro normal de absorción puede obtenerse.

Además, $\underline{\underline{\sigma}}$, puede ser alternativamente identificado con la segunda derivada cruzada de la energía del estado fundamental en presencia de un campo magnético externo, \vec{B} , y con un momento nuclear de espín, μ , no nulo. Se puede obtener, $\underline{\underline{\sigma}}$, a través del desarrollo en serie de Tylor:

$$\text{Ec 3.58 } E(B, \mu) = E_0 + K + \sum_{i,j} B_i \frac{\partial^2 E(B, \mu)}{\partial B_i \partial \mu_j} \mu_j + K$$

Para calcular el tensor de apantallamiento químico el hamiltoniano electrónico debe ser expandido para incluir el campo magnético externo y los momentos magnéticos nucleares, considerando la presencia del campo como una perturbación del sistema.

3.2.3.2. Elección del campo vectorial

Debido a que $\nabla \cdot \underline{B} = 0$ el campo aplicado a un sistema puede ser representado mediante un vector potencial, \vec{A} que satisface $\underline{B} = \nabla \times \underline{A}(r)$.

La incorporación del campo magnético en el hamiltoniano del sistema es realizada mediante la sustitución del momento lineal por la expresión generalizada del momento:

$$\text{Ec 3.59 } \underline{p} \rightarrow \underline{\pi} = \underline{p} - e\underline{A}$$

El hamiltoniano total del sistema quedará:

$$\text{Ec 3.60 } \hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p} - e\hat{A})^2 + \hat{V}(r)$$

Es necesario destacar que el vector potencial no es único y cualquier potencial que cumpla la condición anterior puede ser utilizado y se obtendrán el mismo resultado

físico. En verdad, cualquier campo \vec{A} , puede ser transformado en un nuevo campo mediante la siguiente transformación:

$$\text{Ec 3.61 } A \rightarrow A' = A + \nabla\Phi_g(r)$$

Donde $\Phi_g(r)$ es una función escalar arbitraria. Esta magnitud es conocida como *gauge* del campo magnético, y es una elección arbitraria que no afecta al resultado físico y que se conoce como invariancia *gauge*. Si variamos $\Phi_g(r)$ el campo magnético no cambia, pero sí el valor del vector potencial y eso hace que el resultado teórico obtenido si que varía por depender numéricamente del valor explícito del vector potencial.

Una elección habitual para \vec{A} y $\Phi_g(r)$ en el caso de un campo magnético homogéneo es:

$$\text{Ec 3.62 } A(r) = -\frac{1}{2} r \times B$$

$$\text{Ec 3.63 } \Phi_g(r) = \frac{1}{2} r \cdot R_g \times B$$

con una posición particular en el espacio denotada por R_g . Cuando el nuevo potencial es transformado:

$$\text{Ec 3.64 } A'(r) = -\frac{1}{2} (r - R_g) \times B$$

sólo cambia el origen de coordenadas del sistema mediante el vector R_g . Si bien esta elección no tiene consecuencias sobre los observables físicos sólo se mantiene la invariancia del origen para las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger y no por funciones de onda aproximadas. El problema de la elección del origen del campo vectorial es la base finita utilizada en la representación de las funciones de onda. Así, la

solución trivial es mejorar la base y ver como varía la magnitud calculada. Si la base es suficientemente buena, puede llegar a no observarse casi dependencia de la elección del origen. Sin embargo, para cálculos de constantes de apantallamiento se observa una convergencia muy lenta con respecto a la mejora de las funciones de base. Varios métodos han sido propuestos para aumentar la convergencia y todos ellos usan el concepto de orígenes distribuidos. La molécula es dividida en fragmentos y cada fragmento tiene un origen distinto. Este concepto fue aplicado en los distintos métodos:

- GIAO (Gauge Including Atomic Orbitals)^[52] donde los orbitales atómicos y los centros asociados son elegidos como fragmentos y centros gauge, respectivamente.
- IGLO (Individual Gauges for Localized Orbitals)^[53] Transforma las funciones de onda finales a sus centros de carga.
- CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations)^[54] La definición del origen depende del punto en el que se está calculando la corriente inducida.

Bibliografía

- [1] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik* **1927**, 84, 457.
- [2] Ewald, P. P. *Am. Phys.* **1921**, 64, 253.
- [3] Stoneham, A. M.; Harding, J. H. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1986**, 37, 53.
- [4] Axilrod, B. M.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 299.
- [5] Meath, W. J.; Aziz, R. A. *Mol. Phys.* **1984**, 52, 225.
- [6] Catlow, C. R. A. en “Computer Modelling of Solids”, Eds.: Catlow, C. R. A., Mackrodt, W. C., Lecture Notes in Physics, Vol. 166, Springer (Berlin) **1982**.
- [7] Dick, B. G. and Overhauser, A. W. *Phys. Rev.* **1958**, 112, 90.
- [8] Schroeder, U. *Solid State Commun.* **1966**, 4, 347.
- [9] (a) Allinger, N. L.; Chen, K.; Lii, J. J. *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 642. (b) Nevins, N.; Chen, K.; Allinger, N. L. *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 669. (c) Nevins, N.; Allinger, N. L. *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 730. (d) Allinger, N. L.; Chen, K.; Katzenellenbogen, J. A.; Wilson, S. R.; Ansteda, G. M. *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 747.
- [10] Pearlman, D. A.; Case, D. A.; Caldwell, J. W.; Ross, W. S.; Cheatham, III, T. E.; DeBolt, S.; Ferguson, D.; Seibel, G.; Kollman, P. *Comput. Phys. Commun.* **1995**, 91, 1.
- [11] Brooks, B. R.; Bruccoleri, R. E.; Olafson, B. D.; States, D. J.; Swaminathan, S.; Karplus, M. *J. Comp. Chem.* **1983**, 4, 187.
- [12] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8897.
- [13] Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, III, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024.
- [14] Barlow, S.; Rohl, A. L.; Shi, S. G.; Freeman, C. M.; O’Hare, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7578.
- [15] Gale, J. D.; Catlow, C. R. A.; Mackrodt, W. C. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1992**, 1, 73.

- [16] Gordon, R. G.; Kim, Y. S. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 3122.
- [17] Sanders, M. J.; Leslie, M.; Catlow, C. R. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1271.
- [18] Jackson, R. A.; Catlow, C. R. A. *Mol. Simul.* **1988**, 1, 207.
- [19] Lewis, D. W.; Freeman, C. F.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem. B* **1995**, 99, 11194.
- [20] Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1112.
- [21] “*Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*”, Eds.: C. R. A., Catlow, Academic Press (London) **1992**.
- [22] Catlow, C. R. A.; Bell, R. G.; Gale, J. D. *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 781.
- [23] Sastre, G.; Gale, J. D. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 730.
- [24] Caullet, P.; Guth, J. L.; Hazm, J.; Lamblin, J. M.; Gies, H. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 345.
- [25] Wagner, P.; Zones, S. I.; Davis, M. E.; Medrud, R. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1269.
- [26] Sastre, G.; Pulido, A.; Corma, A. *Chem. Commun.* **2005**, 2357.
- [27] Oie, T.; Maggiora, T. M.; Cristoffersen, R. E.; Duchamp, D. J. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp.* **1981**, 8, 1
- [28] Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Shulga, A. A. *Zeolites*, **1985**, 5, 261.
- [29] Shanno, D. F. *Math. Comput.* **1970**, 24, 647.
- [30] Banerjee, A.; Adams, N.; Simons, J.; Shepard, R. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 52.
- [31] Dove, M. T. “*Introduction to Lattice Dynamics*” Cambridge University Press(London) **1993**.
- [32] Schröder, K. P.; Sauer, J.; Leslie, M.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 320.
- [33] Kustov, L. M.; Borovkov, V. Y.; Kazansky, V. B. *J. Catal.* **1981**, 72, 149.

- [34] Schröder, K. P.; Sauer, J.; Leslie, M.; Catlow, C. R. A. *Zeolites* **1992**, 12,1, 20.
- [35] Mott, N. F. and Littleton, M. J. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 485.
- [36] Schrödinger, E. *Ann. Physik* **1926**, 79, 361.
- [37] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 89.
- [38] Fock, V. *Z. Physik* **1930**, 61, 126.
- [39] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293.
- [40] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, 35, 509.
- [41] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [42] Hall, G. G. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1951**, A205, 541.
- [43] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [44] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, 864.
- [45] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [46] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [47] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 13298.
- [48] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [49] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [50] Becke, A. D, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.
- [51] Becke, A. D, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [52] Ditchfield, R. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 5688.
- [53] Kutzelnigg, W. *Isr. J. Chem.* **1980**, 19, 193.
- [54] Keith, T. A.; Bader, R. F. W. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 210, 223.

IV. INTERACCIÓN ZEOLITA-ADE

4.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Si bien los agentes directores de estructura son importantes en la nucleación y crecimiento de las zeolitas, rara vez actúan como verdaderos templates de una estructura.^[1] Múltiples variables están implicadas en la síntesis de zeolitas, tales como temperatura, relación agua/sílice, la presencia (o ausencia) de cationes alcalinos, de aniones mineralizantes (OH^- o F^-) y la naturaleza de los elementos (Si, Al, P, Ge, entre otros) que componen la estructura.^[2-9] Por tanto, no es sorprendente que utilizando la misma especie orgánica como ADE pero distintos cationes alcalinos (Na^+ , K^+) se obtengan diferentes estructuras –SSZ-31 y SSZ-24 (AFI).^[10] También, con N-bencilquinuclidinio como ADE se obtiene la zeolita β (BEA) o la SSZ-42 (IFR) si se añade Al o B durante la síntesis.^[11] Sin embargo, en muchos de los casos es difícil explicar el papel desempeñado por las variables en la síntesis de estructuras similares. La habilidad de estas especies orgánicas e inorgánicas de dirigir la síntesis de zeolitas hacia una particular estructura puede estar controlada por factores cinéticos y/o termodinámicos, estando los últimos determinados por la estabilización obtenida por el sistema zeolita-ADE con respecto a los componentes separados.

El uso de métodos computacionales permite entender mejor las interacciones físico-químicas entre el agente director y la estructura zeolítica. Así, de Vos Burchart y col.^[12] estudiaron la geometría e interacciones de las moléculas de template en el interior de la zeolita ZSM-5 (MFI) mostrando que las diferencias en el crecimiento cristalino son una consecuencia de las diferencias en la interacción entre distintas geometrías con la red. También la velocidad de cristalización, en presencia de templates, fue correlacionada con la energía de interacción calculada entre los ADE y la zeolita por Harris y Zones.^[13]

Moini y col. mediante el uso de técnicas basadas en mecánica molecular optimizaron la geometría de las moléculas de template de la zeolita EU-1 (EUO). De forma análoga Schmitt y Kennedy,^[14] mediante el uso de técnicas computacionales, diseñan un nuevo template para la zeolita ZSM-18 (MEI) atendiendo a la similitud entre la geometría del ADE y las cavidades donde se aloja. Un uso distinto del análisis extraído de la interacción entre el ADE y la zeolita fue realizado por Zones y Nakagawa.^[15] buscaron moléculas demasiado grandes o con geometrías inadecuadas para sintetizar las estructuras existentes. Así, con el uso de estos “inadecuados” templates descubrieron nuevas estructuras zeolíticas. Casci^[16] estudió la evolución en las fases obtenidas al variar la cantidad de agente director de estructura, ión hexametonio $[(\text{CH}_3)_3\text{-N}-(\text{CH}_2)_5\text{-N}-(\text{CH}_3)_3]^{+2}$, presente en el gel de síntesis. Así, la adición de una pequeña cantidad de catión hexametonio (HEX) a una mezcla inorgánica estándar de reacción de la zeolita ZSM-5 era suficiente para evitar la formación de la estructura MFI. Un aumento en la relación HEX/SiO₂ en el gel de síntesis permite la obtención de la zeolita EU-1 y la desaparición de esta fase al seguir incrementando la relación HEX/SiO₂ obteniéndose la zeolita mordenita (MOR) y α -cuarzo. Este poderoso efecto inhibitor de la estructura MFI fue atribuido al hecho de que el cation se une fuertemente a la superficie en crecimiento de la zeolita ZSM-5 y los grupos metilo terminales impiden la formación de nuevas capas de la estructura.^[17]

La combinación de diversas técnicas de simulación molecular permitió investigar el papel de ciertas moléculas orgánicas como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas. Lewis y col.^[18] utilizaron una metodología combinando Monte Carlo y minimización de energía para calcular la estabilidad y localización del catión tetraalquilaamonio en las zeolitas ZSM-5, ZSM-11 (MEL) y β y aminos bicuaternarios en las zeolitas EU-1 y ZSM-23 (MTT) con el objetivo de seleccionar el mejor ADE en

la síntesis de cada zeolita estudiada. Una técnica similar fue utilizada por Lewis y col.^[19] para encontrar la influencia de las moléculas de template y la concentración de Co en la formación competitiva de Co-AlPO-5 (AFI) y Co-AlPO-34 (CHA). Una molécula de template es generada computacionalmente en el espacio microporoso de la zeolita tal que maximice las interacciones no enlazantes con la red por Lewis y col.^[20] Dicha técnica permite el diseño de un nuevo template para el material DAF-5 (CHA).^[21] El uso de técnicas computacionales en el estudio de la zeolita ZSM-11 con iones tetrabutilamonio alojados en su espacio microporoso permitió a Shen y col.^[22] mostrar que las interacciones no enlazantes entre catión y red zeolítica pueden ser usados como una medida de la eficacia con la cual un template forma un determinado producto e indicando la importancia de incluir la energía libre de Gibbs en el estudio para lograr una completa racionalización de la síntesis de la zeolita ZSM-11. Además, Stevens y col.^[23] mostraron que un template el cual permite la obtención de diversos materiales zeolíticos al variar las condiciones de síntesis tiene una energía de interacción similar con todos los productos y unos niveles de ocupación del espacio microporoso similar. Así pues, el estudio de las interacciones entre los agentes directores de estructura y la fase formada mediante el uso de técnicas computacionales sigue permitiendo avanzar en el conocimiento y racionalización de la síntesis de zeolitas.^[24-28]

4.2. METODOLOGÍA

La estabilidad del sistema “zeolita-ADE”, con respecto a los componentes separados, se describirá como suma de las siguientes contribuciones energéticas mediante el uso de potenciales interatómicos:

$$\text{Ec 4.1 } E_{Total} = E_{red'} + E_{red'-ADE} + \Delta E_{ADE}$$

, a continuación se detalla cada uno de los términos energéticos.

El término $E_{red'}$ hace referencia a la distorsión de la red al quedar el ADE alojado en su espacio microporoso durante la síntesis respecto a la estructura sin ADE ocluido en sus cavidades. El subíndice red' fue utilizado para indicar que la estructura final optimizada difiere de la estructura optimizada sin ADE ocluido. Por tanto, la flexibilidad de la estructura y no sólo su estabilidad intrínseca, E_{red} , contribuyen a este término, aunque el último tendrá una mayor contribución.

A continuación se indican las formas funcionales seleccionadas para describir la energía del sistema zeolita-ADE, E_{zeo} :

$$\text{Ec 4.2 } \mathcal{E}_{zeo} = \mathcal{E}_{red} + \mathcal{E}_{ADE} + \mathcal{E}_{ADE-ADE} + \mathcal{E}_{red-ADE}$$

$$\text{Ec 4.3 } \mathcal{E}_{red} = \mathcal{E}_{Buckingham} + \mathcal{E}_{Coulomb} + \mathcal{E}_{tres-cuerpos} + \mathcal{E}_{core-shell}$$

$$\text{Ec 4.4 } \mathcal{E}_{Buckingham} = A_{ij} \exp\left(\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

$$\text{Ec 4.5 } \mathcal{E}_{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

$$\text{Ec 4.6 } \mathcal{E}_{tres-cuerpos} = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad \text{con } \theta = O-Si-O$$

$$\text{Ec 4.7 } \mathcal{E}_{core-shell} = \frac{1}{2} k_{i,cs} (r_{i,cs} - r_{i,cs}^0)^2$$

$$\text{Ec 4.8 } \mathcal{E}_{ADE} = \mathcal{E}_{ij} + \mathcal{E}_{tres-cuerpos} + \mathcal{E}_{ijkl} + \mathcal{E}_{Coulomb}$$

$$\text{Ec 4.9 } \mathcal{E}_{ij} = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2$$

$$\text{Ec 4.10} \quad \varepsilon_{ijkl} = A_{ijkl} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \delta_{ijkl})]$$

$$\text{Ec 4.11} \quad \varepsilon_{ADE-ADE} = \varepsilon_{Lennard-Jones} + \varepsilon_{Coulomb}$$

$$\text{Ec 4.12} \quad \varepsilon_{Lennard-Jones} = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

$$\text{Ec 4.13} \quad \varepsilon_{red-ADE} = \varepsilon_{Lennard-Jones} + \varepsilon_{Coulomb}$$

Para obtener $E_{red'}$, el espacio microporoso del material zeolítico será ocupado por el agente orgánico y se optimizará completamente el sistema zeolita-ADE. Así, de la geometría de equilibrio se obtendrá la energía de la zeolita con el ADE ocluido, ε_{zeo} (Ec 4.2), y la energía de la red $E_{red'}$ (Ec 4.3) en la configuración adoptada al alojar el ADE en su espacio microporoso. Las estructuras termodinámicamente más estables serán las de menor energía (ε_{zeo} y ε_{red}) y, por tanto, estarán favorecidas.

La contribución $E_{red'-ADE}$ corresponde a la interacción entre la estructura de la zeolita y la molécula orgánica alojada en su interior y viene dada directamente por la energía $\varepsilon_{red-ADE}$, Ec 4.13. Este término es más favorable cuanto mayor sea el ajuste entre la forma del ADE y la del espacio microporoso de la red. La principal contribución a este término suele deberse a las interacciones de corto alcance, las cuales provienen mayoritariamente de las interacciones electrostáticas entre la pared de la red y la molécula orgánica alojada. Sin embargo, ADEs cargados dirigirán la localización de elementos trivalentes cerca de la región cargada positivamente próxima al entorno del ADE. Aunque esta contribución es también parte del total de la energía final del sistema, en este estudio el interés se centra en las interacciones de corto alcance que describen la selectividad en la formación de una zeolita dado un ADE. Por esta razón, la simulación de la molécula orgánica en el interior del espacio microporoso de la zeolita

será considerada con una distribución de carga total neta cero y las zeolitas serán consideradas de composición puramente silícea, como en previos estudios.^[27]

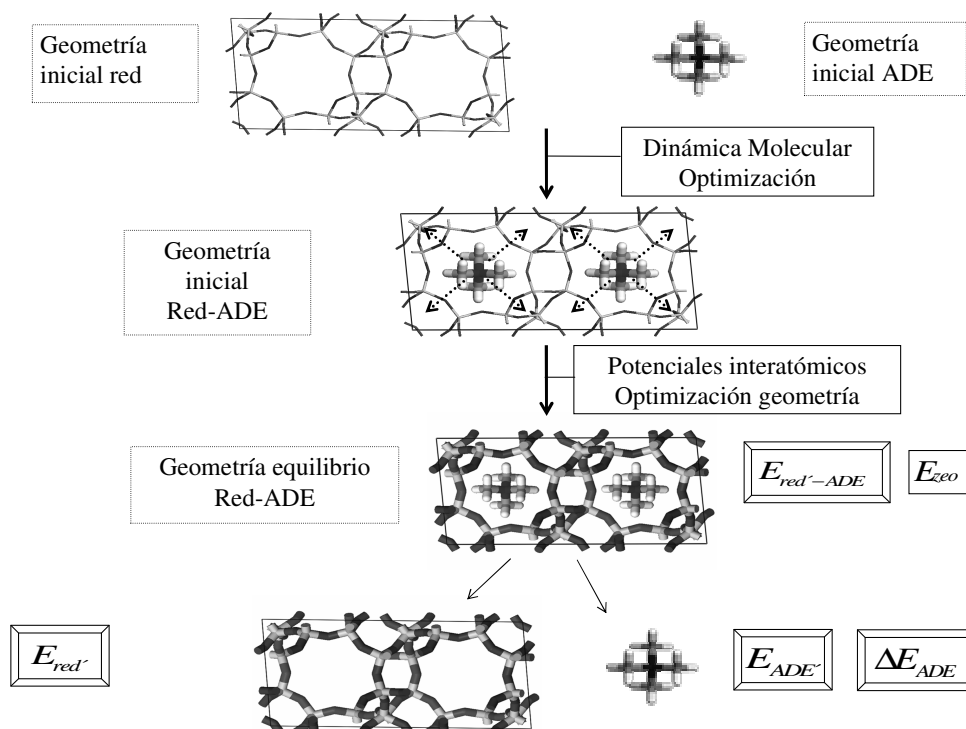
Finalmente, el término ΔE_{ADE} describe la deformación sufrida por el agente director de estructura al alojarse en el interior de la zeolita -denotado como ADE'- respecto a la geometría de equilibrio en fase gas -denotado como ADE.

Si bien los dos términos energéticos anteriores están relacionados con aspectos termodinámicos, las consideraciones realizadas por Sastre, y col.^[27] permiten relacionar el valor de ΔE_{ADE} con factores cinéticos considerados de interés en el estudio global del proceso de síntesis. El análisis realizado para tener en cuenta dicha contribución fue el siguiente: durante las primeras etapas de la nucleación, las moléculas de ADE podrán acceder a determinadas conformaciones a la temperatura de la síntesis -según la energía térmica disponible en el sistema- y quedarán ocluidas por los oligómeros de sílice que se forman alrededor formando estructuras similares a las posteriormente observadas al quedar ocluidas las moléculas orgánicas en las cavidades del material zeolítico. A partir de estos oligómeros, la síntesis evoluciona hasta la estructura final formada y las moléculas de ADE quedan ocluidas en el interior de las cavidades -no necesariamente en la configuración de mínima energía- que denominaremos configuraciones de alta energía. Así, las configuraciones de alta energía son representativas del estado de transición de la reacción, y en este sentido, altos valores de ΔE_{ADE} son indicativos de procesos no favorecidos cinéticamente.^[27]

El término ΔE_{ADE} será calculado como la diferencia de energía entre la conformación que adopta la molécula orgánica al quedar alojada en el interior de las cavidades de la zeolita, $\varepsilon_{ADE'}$ (Ec 4.8), y la conformación de mínima energía, ε_{ADE} (Ec 4.8). Es decir,

$$\text{Ec 4.14} \quad \Delta E_{ADE} = \varepsilon_{ADE'} - \varepsilon_{ADE}$$

Un esquema de la metodología utilizada se representa en el Esquema 4.1. Los cálculos fueron realizados utilizando técnicas de minimización de la energía de red y el código GULP.^[29] El cálculo de las interacciones de corto alcance (tipo Buckingham y Lennard-Jones) se realizó hasta una distancia límite de 12 Å. El cálculo de las interacciones largo alcance de Coulomb fue realizado utilizando la técnica de la suma de Ewald. Los potenciales utilizados para las zeolitas^[30,31] fue parametrizado para reproducir la estructura del α -cuarzo y fue utilizado para modelar varias estructuras zeolíticas adecuadamente.^[32-35] Para reproducir las interacciones intermoleculares red-ADE y ADE-ADE fue seleccionado el campo de fuerza de Kiselev y col.^[36] Las interacciones intramoleculares de los átomos de agente director fueron simuladas mediante el potencial de Oie y col.^[37] Mas detalles acerca de la metodología empleada puede obtenerse en las referencias.^[38,39]



Esquema 4.1 Representación de la metodología utilizada en el estudio del papel de los cationes n-metonio en la síntesis de las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW

4.3. RESULTADOS

Es posible obtener las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW utilizando el catión hexametonio como agente director de estructura en diferentes condiciones de síntesis.^[40] Con el objetivo de lograr un mayor entendimiento del papel de los cationes n-metonio en la síntesis de las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW se estudio el papel de varias aminas $(CH_3)_3 - N^+ - (CH_2)_m - N^+ - (CH_3)_3$ donde $m=5, 6, 7$ y 8 , como ADEs en la síntesis de las zeolitas puramente silíceas con estructuras EUO,^[41] ITH,^[42] IWR^[9] e IWW^[8] utilizando técnicas computacionales basadas en potenciales interatómicos. En primer lugar, se describirán los sistemas microporosos de cada una de las estructuras estudiadas. A continuación se estudiará la configuración de las aminas en fase gaseosa y, finalmente, se estudiarán las distorsiones e interacciones en el sistema zeolita-ADE respecto a los componentes separados.

4.3.1. Redes

4.3.1.1. EUO

El sistema poroso de la estructura EUO esta formado por un canal rectilíneo, paralelo a la dirección cristalográfica a , con ventanas de acceso formadas por 10 átomos tetraédricos (10-MR, Member Ring). A lo largo del canal se alternan ensanchamientos con ventanas de acceso de 12 tetraedros (12-MR), ver Figura 4.1. La celda unidad de la estructura EUO puramente silícea, $Si_{112}O_{256}$, en ausencia de agente orgánico ocluido, fue optimizada completamente y tomada como configuración de partida. Los parámetros de red y la energía de red, ϵ_{red} , obtenidos en los cálculos son mostrados en la Tabla 4.1.

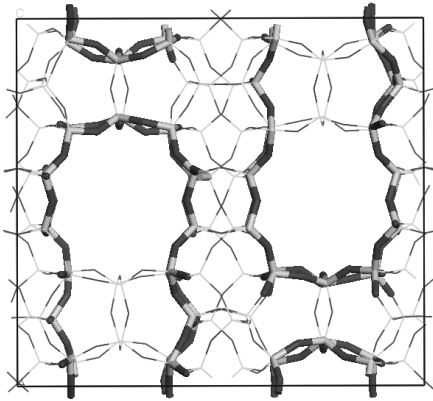


Figura 4.1 Celda unidad de la estructura EUO, $\text{Si}_{112}\text{O}_{224}$, donde fueron resaltadas las cavidades donde el ADE orgánico puede ser alojado.

4.3.1.2. ITH

La estructura ITH posee un sistema de microporos formado por canales interconectados. Un canal al que se accede mediante ventanas de 9 tetraedros, 9-MR, discurre paralelo al eje a , un canal de 10-MR discurre a lo largo de la dirección b . A lo largo de la dirección c se disponen cavidades con ventanas de acceso de 10-MR, ver Figura 4.2. Análogamente, la celda unidad de la estructura ITH, $\text{Si}_{56}\text{O}_{112}$, sin ADE ocluido, fue optimizada completamente. Los parámetros de red y la energía de red, ϵ_{red} , calculados son mostrados en la Tabla 4.1.

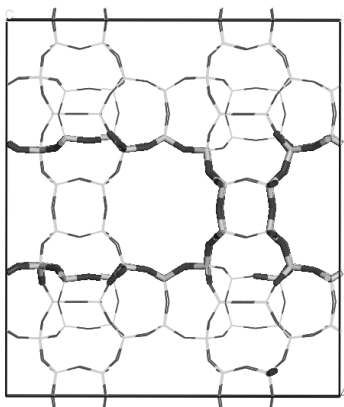


Figura 4.2 Celda unidad de la estructura ITH, $\text{Si}_{56}\text{O}_{112}$, donde una de las cavidades fue resaltada.

4.3.1.3. IWR

La estructura IWR presenta un sistema de canales de 12 y 10 miembros interconectados. El primer canal, 12-MR discurre perpendicular al plano ab . Un segundo sistema de canales sinusoidales discurre paralelos a la dirección a . Finalmente, un tercer canal, 10-MR, interseca perpendicularmente ambos sistemas canales de 12-MR, ver Figura 4.3. La Tabla 4.1 muestra los valores obtenidos para los parámetros de red y la energía de red para la estructura IWR al optimizar la estructura puramente sílice sin ADE alojado en el espacio microporoso y donde fue utilizada una celda unidad $\text{Si}_{56}\text{O}_{112}$.

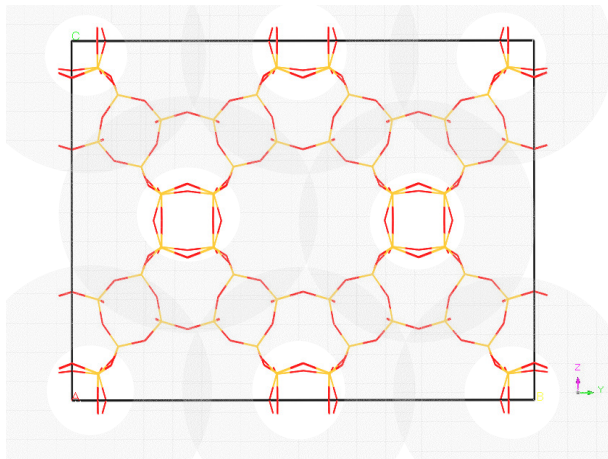


Figura 4.3 Celda unidad de la estructura IWR, $\text{Si}_{56}\text{O}_{112}$, donde el espacio microporoso es mostrado (zona sombreada).

4.3.1.4. IWW

En la estructura IWW dos canales rectilíneos, de ventana de 8- y 12-MR, coexisten paralelos al eje c . Dispuesto perpendicularmente al eje c un sistema sinusoidal, 10-MR, interseca los dos sistemas anteriores, ver Figura 4.4. La energía y parámetros de red para la estructura IWW, $\text{Si}_{112}\text{O}_{256}$, son mostrados en la Tabla 4.1.

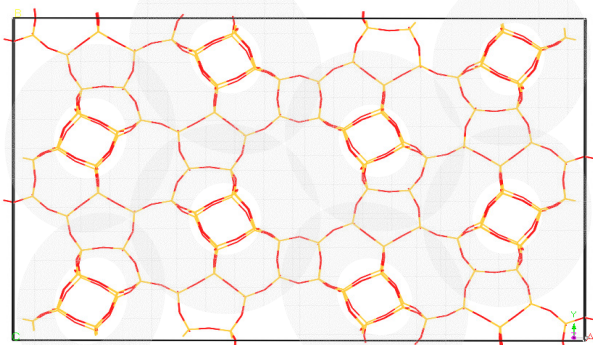


Figura 4.4 Celda unidad de la estructura IWW, $\text{Si}_{56}\text{O}_{112}$, donde el espacio microporoso es mostrado (zona sombreada).

Según los datos mostrados en la Tabla 4.1 las redes más estables son EUO e ITH con una energía de red, ϵ_{red} , $-128.58 \text{ eV}/\text{SiO}_2$ presentando además las densidades de red más elevadas, 18.4 y $17.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$, respectivamente. La estructura menos estable es la IWR con una energía de red de $-128.54 \text{ eV}/\text{SiO}_2$ y una menor densidad de red, $15.9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$. La estructura IWW presenta una densidad de red de $17.5 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$ y una estabilidad relativa intermedia $-128.56 \text{ eV}/\text{SiO}_2$. Esta tendencia reproduce las observaciones experimentales mediante estudios calorimétricos en estructuras puramente silíceas donde las fases más densas (mayor densidad de red) presentan una mayor estabilidad de red respecto al α -cuarzo.^[43,44]

4.3.2. ADEs

Distintas geometrías iniciales fueron sometidas a un proceso de dinámica molecular y posterior optimización para obtener la configuración de mínima energía de cada una de las moléculas orgánicas (pentametonio, hexametonio, heptametonio y octametonio) utilizando el software de modelado CERIUS.^[45] La distribución de carga total neta de los agentes directores de estructura durante la simulación fue cero. Las configuraciones de mínima energía así obtenidas fueron utilizadas como geometría inicial para la completa optimización de las moléculas orgánicas, con el uso de los potenciales

Tabla 4.1 Propiedades estructurales y energías de red, \mathcal{E}_{red} , de las estructuras EUO, ITH, IWR, IWW pura sílice en ausencia de ADE. Los datos experimentales son mostrados.

Red		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	FD ($T/1000\text{Å}^3$)	$T / c.u.$	\mathcal{E}_{red} (eV/SiO_2)
EUO	Exp. ^[41]	13.695	22.326	20.178	6169.5	18.2	112	-128.58
	Calc.	13.618	22.212	20.110	6082.9	18.4		
ITH	Exp. ^[42]	12.5	11.3	21.9	3093.4	18.1	56	-128.58
	Calc.	12.538	11.414	22.089	3161.1	17.7		
IWR	Exp. ^[9]	12.480	21.037	13.470	3536.4	15.8	56	-128.54
	Calc.	12.495	20.999	13.433	3524.6	15.9		
IWW	Exp. ^[46]	41.691	12.713	12.711	6737.1	16.6	112	-128.56
	Calc.	41.689	12.283	12.524	6413.1	17.5		

anteriormente indicados (Ec 4.8), utilizando el programa GULP. En las configuraciones obtenidas los cuatro ADEs se disponen de forma lineal y la principal diferencia proviene del sucesivo alargamiento de la cadena con la unidad $-(CH_2)-$. Las Figura 4.5-Figura 4.8- muestran las configuraciones de mínima energía obtenidas y ciertas distancias consideradas en los posteriores estudios acerca de la localización de las distintas aminas en las redes zeolíticas.

4.3.3. Sistema red-ADE

Las moléculas de ADE fueron introducidas en el espacio microporoso de la zeolita en distintas posiciones de forma aleatoria buscando configuraciones de baja energía. Las moléculas orgánicas fueron optimizadas utilizando el software CERIUS, manteniendo los átomos de la estructura zeolítica y parámetros de red constantes. Así, las configuraciones de mínima energía obtenidas mediante el proceso anterior fueron

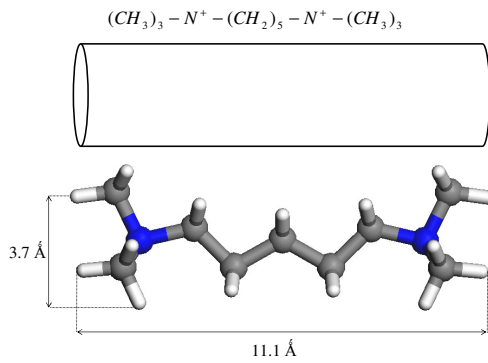


Figura 4.5 Geometría de equilibrio del catión pentametonio y su representación esquemática.

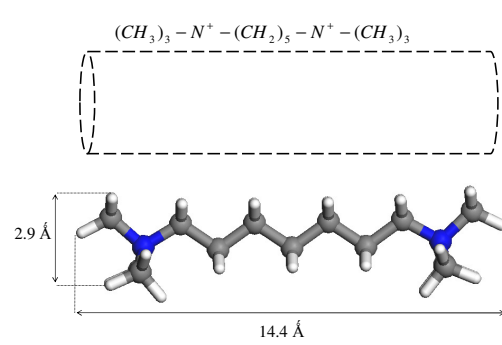


Figura 4.7 Geometría de equilibrio del catión hexametonio y su representación esquemática.

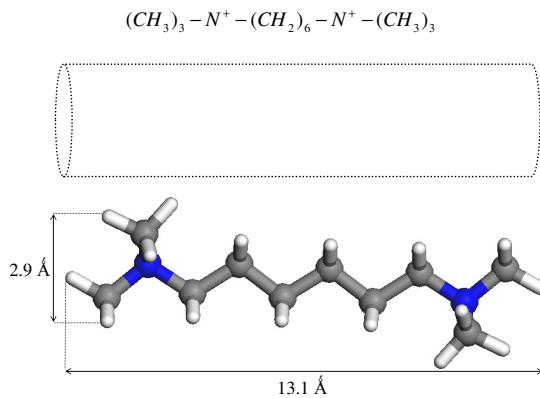


Figura 4.6 Geometría de equilibrio del catión heptametonio y su representación esquemática.

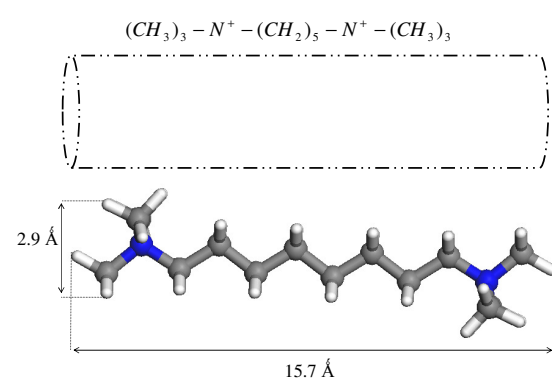


Figura 4.8 Geometría de equilibrio del catión octametonio y su representación esquemática.

tomadas como geometría inicial del sistema zeolita-ADE y optimizadas mediante el uso de potenciales interatómicos con el programa GULP. Utilizando las geometrías de equilibrio de los distintos sistemas red-ADE se obtuvieron los valores de la energía de red, E_{red} , la energía de interacción red-ADE, $E_{red-ADE}$ y la energía de distorsión del ADE, ΔE_{ADE} , los cuales permitieron evaluar la energía de estabilización del sistema

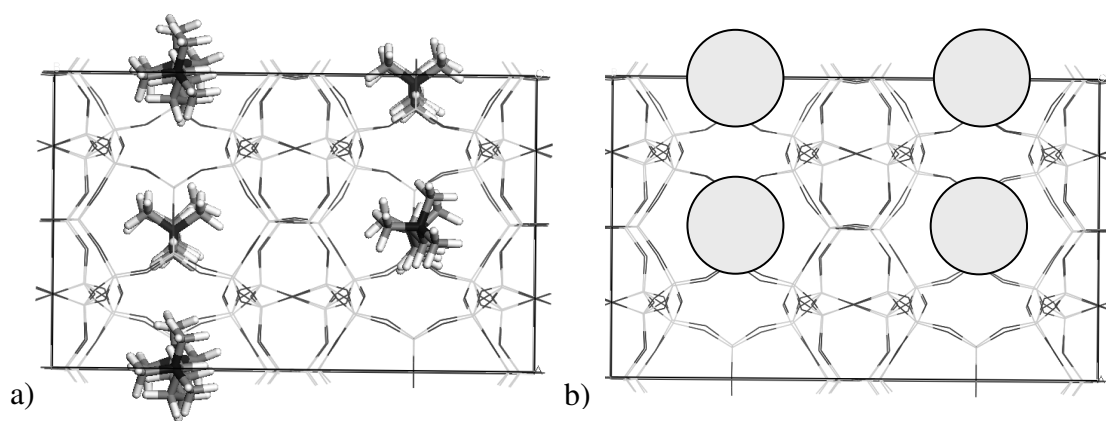


Figura 4.9 a) Localización de las n-metionio en las cavidades de la estructura EUO, b) representación esquemática

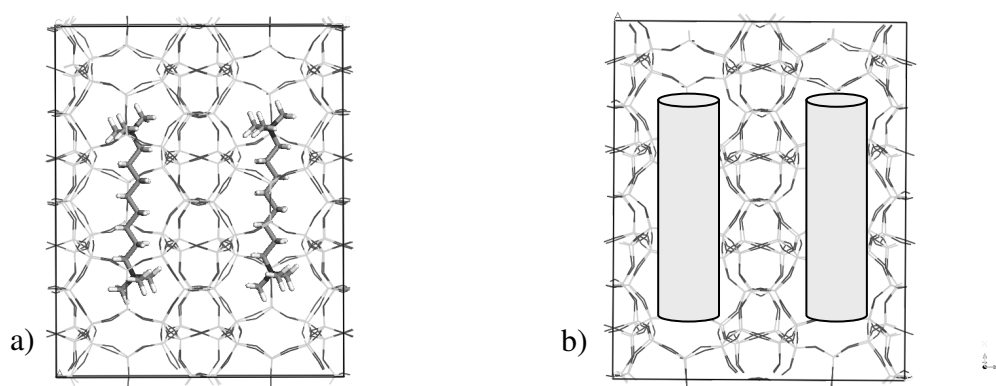


Figura 4.10 a) Localización del los n-metionio en el canal de la estructura EUO, b) representación esquemática

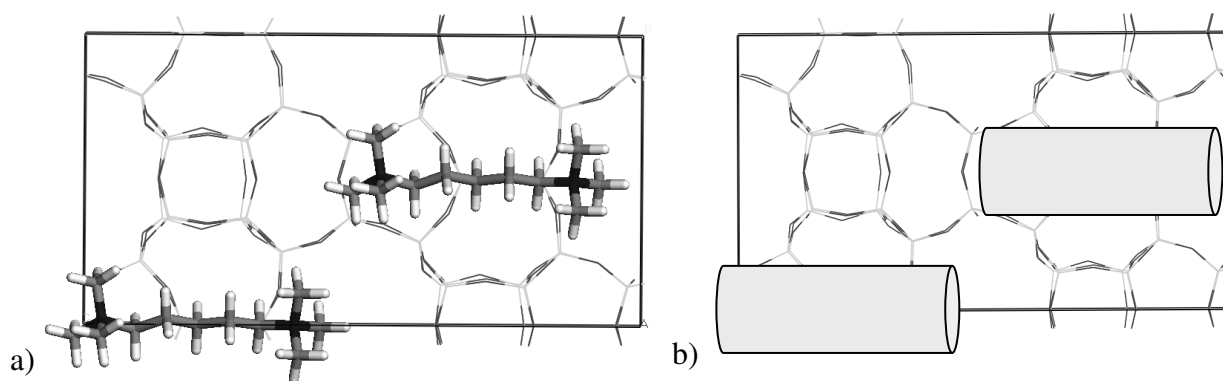


Figura 4.11 a) Localización del los n-metionio en las cavidades de la estructura ITH, b) representación esquemática

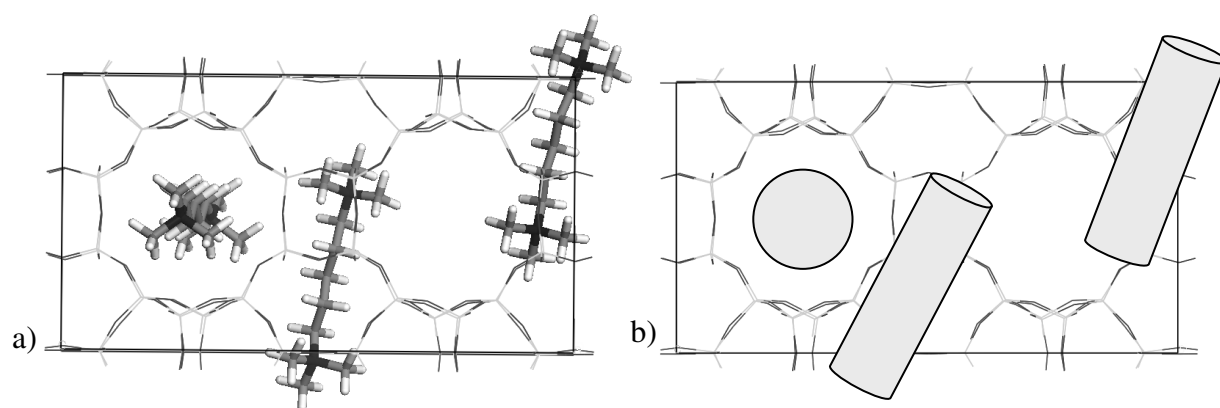


Figura 4.12 a) Localización del los n-metonio en el espacio microporoso de la estructura IWR,

b) representación esquemática

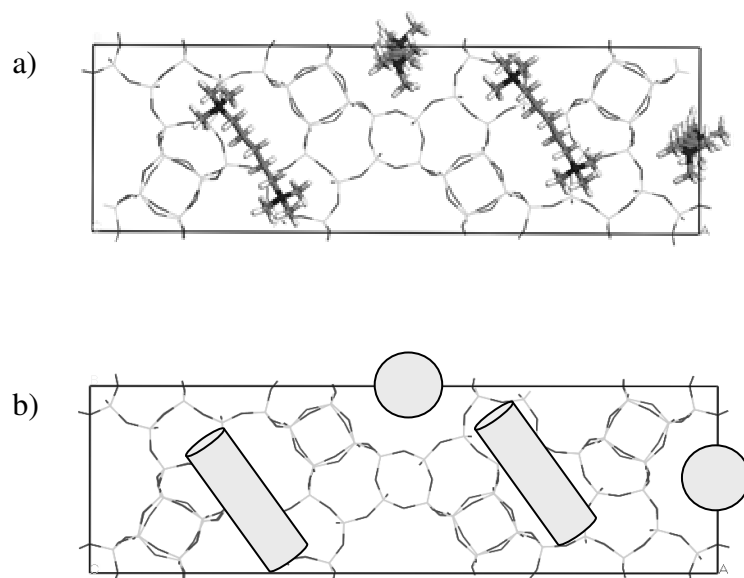


Figura 4.13 a) Localización del los n-metonio en el espacio microporoso de la estructura IWW,

b) representación esquemática

red-ADE respecto a los componentes separados, E_{Total} . Una representación esquemática de la localización de los ADEs es mostrada en las Figura 4.9-Figura 4.13.

4.3.3.1. Pentametonio como ADE.

La incorporación del pentametonio en el espacio microporoso de las zeolitas supone una distorsión de la red zeolítica en todas las estructuras (EUO, IWR e IWW), excepto de la estructura ITH que se mantiene como la estructura más estable con una energía de red, E_{red} , de -128.58 eV/SiO_2 (ver Tabla 4.2). La estructura EUO se desestabiliza 0.01 eV/SiO_2 pasando a tener una energía de red, E_{red} , de -128.57 eV/SiO_2 . La estructura IWW sigue mostrando una estabilidad relativa intermedia, -128.53 eV/SiO_2 , después de una deformación que desestabiliza la estructura 0.03 eV/SiO_2 . La mayor distorsión se observa en la estructura IWR con una pérdida de estabilidad de 0.06 eV/SiO_2 mostrando una energía de red, E_{red} , de -128.48 (ver Figura 4.14). Así, si bien la tendencia en la estabilidad de red de las estructuras se conserva al alojar el agente director de estructura orgánico en el espacio microporoso, se observa un aumento de las diferencias de energía pasando de 0.04 a 0.09 eV/SiO_2 , para ϵ_{red} y E_{red} , respectivamente (ver Tabla 4.1-Tabla 4.2).

La incorporación de pentametonio en el espacio microporoso de las zeolitas se produjo con una distorsión similar, $0.001/0.002 \text{ eV/SiO}_2$, (ver Tabla 4.2, Figura 4.15) excepto en la estructura IWR donde se puede observar una mayor distorsión, 0.005 eV/SiO_2 . Luego, la incorporación de la molécula orgánica en la estructura IWR causa una mayor deformación de la red zeolítica y del ADE (ver Figura 4.14-Figura 4.15). Esto se refleja en una máxima interacción entre la estructura IWR y el pentametonio al mostrar una energía de interacción red-ADE de -0.060 eV/SiO_2 (ver Tabla 4.2). La interacción entre

Tabla 4.2 Energía total del sistema zeolita-ADE, E_{Total} (atendiendo a la Ec 4.1), energía de red, E_{red} , energía de deformación del ADE, ΔE_{ADE} y energía de interacción red-ADE, $E_{red'-ADE}$. El número de átomos tetraédricos, T , y la cantidad de moléculas de ADE, N_{ADE} , por celda unidad es mostrado. También se indica el número de moléculas de ADE por unidad de TO_2 , $[ADE]$.

<i>ADE</i>	<i>ZEO</i>	E_{red} (eV/SiO ₂)	ΔE_{ADE} (eV/SiO ₂)	$E_{red'-ADE}$ (eV/SiO ₂)	E_{Total} (eV/SiO ₂)	<i>T</i>	N_{ADE}	$[ADE]$
PEN	EUO	-128.57	1.3 10 ⁻³	-0.052	-128.62	112	4	0.036
	ITH	-128.58	1.6 10 ⁻³	-0.052	-128.63	56	2	0.036
	IWR	-128.48	4.5 10 ⁻³	-0.060	-128.54	56	3	0.048
	IWW	-128.53	1.3 10 ⁻³	-0.051	-128.58	112	4	0.036
HEX	EUO	-128.58	0.5 10 ⁻³	-0.056	-128.63	112	4	0.036
	ITH	-128.58	0.4 10 ⁻³	-0.056	-128.63	56	2	0.036
	IWR	-128.54	0.4 10 ⁻³	-0.066	-128.61	56	3	0.048
	IWW	-128.56	0.6 10 ⁻³	-0.053	-128.61	112	4	0.036
HEP	EUO	-128.58	2.3 10 ⁻³	-0.062	-128.64	112	4	0.036
	ITH	-128.58	0.9 10 ⁻³	-0.063	-128.64	56	2	0.036
	IWR	-128.54	0.3 10 ⁻³	-0.055	-128.59	448	18	0.040
	IWW	-128.56	1.7 10 ⁻³	-0.043	-128.60	224	6	0.027
OCT	EUO	-128.58	0.2 10 ⁻³	-0.022	-128.61	112	2	0.018
	ITH	-128.57	2.3 10 ⁻³	-0.065	-128.64	56	2	0.036
	IWR	-128.54	0.4 10 ⁻³	-0.059	-128.60	896	36	0.040
	IWW	-128.56	4.5 10 ⁻³	-0.053	-128.61	224	6	0.027

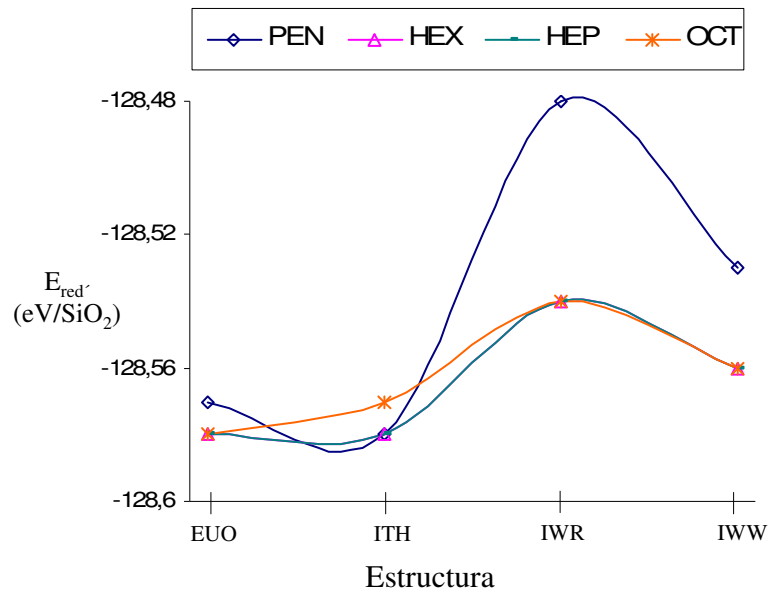


Figura 4.14 Representación de la energía de red, $E_{red'}$, al incorporar penta-, hexa-, hepta- y octametonio en las estructuras EUO, ITH, IWR e IWR.

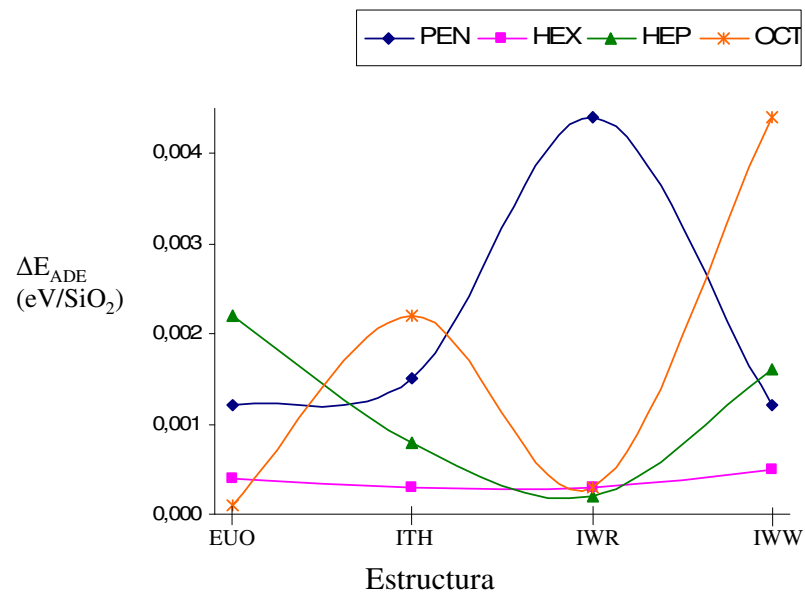


Figura 4.15 Representación de la energía de red, E_{ADE} , al incorporar penta-, hexa-, hepta- y octametonio en las estructuras EUO, ITH, IWR e IWR.

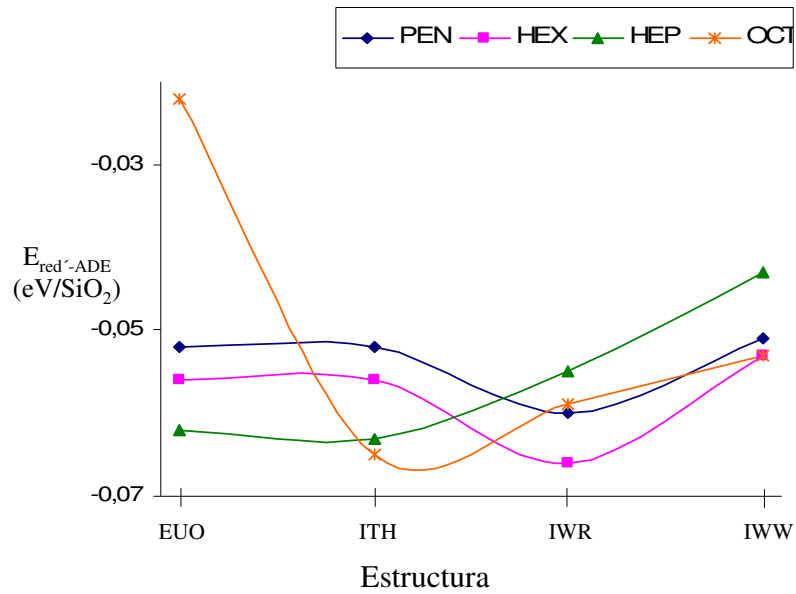


Figura 4.16 Representación de la energía de red, $E_{red-ADE}$, al incorporar penta-, hexa-, hepta- y octametonio en las estructuras EUO, ITH, IWR e IWR.

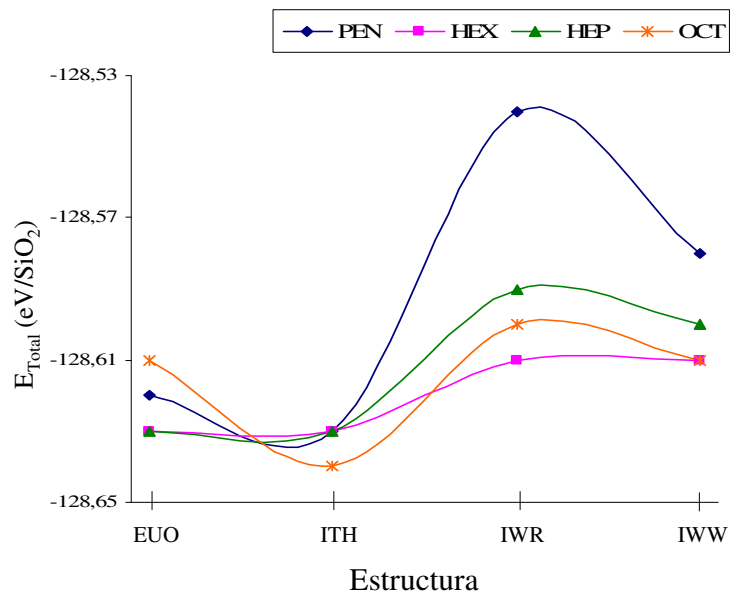


Figura 4.17 Representación de la energía de red, E_{Total} , al incorporar penta-, hexa-, hepta- y octametonio en las estructuras EUO, ITH, IWR e IWR.

la zeolita y el ADE en las estructuras EUO, ITH e IWW es similar y presentan unos valores de -0.052 , -0.052 y -0.051 eV/SiO_2 , respectivamente (ver Tabla 4.2, Figura 4.16).

Así, se observa un mayor ajuste del agente director de estructura al espacio microporoso de la estructura IWR, si bien es necesario considerar un efecto contrapuesto debido a la mayor deformación en la estructura y en el ADE que se produce, siendo importante considerar todos los efectos a la hora de estudiar el proceso más favorable.

Tras analizar de forma independiente la deformación de la red y el agente director mediante el uso de las energías, E_{red} y ΔE_{ADE} , y la estabilización debido a la interacción red-ADE, $E_{red-ADE}$, estudiaremos la estabilidad global de los sistemas zeolita-ADE al considerar las distintas contribuciones mediante el uso de la E_{Total} . La menor estabilidad de la estructura IWR sin ADE ocluido, -128.54 eV/SiO_2 , (ver Tabla 4.1), así como presentar la máxima deformación y el ADE hacen que presente la menor estabilidad final, -128.54 eV/SiO_2 (ver Tabla 4.2, Figura 4.17), a pesar de poseer la máxima interacción zeolita-ADE. La mayor estabilidad de la estructura ITH sin ADE ocluido, -128.58 eV/SiO_2 , así como una baja deformación de la red y el agente director de estructura hacen que el sistema ITH-pentametonio se presente como el más estable, -128.63 eV/SiO_2 . La estructura EUO presenta la misma estabilidad de red sin ADE ocluido, energía de interacción zeolita-ADE y deformación del ADE, sin embargo presenta una deformación de red al alojar las moléculas de pentametonio en sus cavidades ligeramente superior a la estructura ITH dando lugar a una estabilidad del sistema EUO-pentametonio ligeramente inferior, -128.62 eV/SiO_2 (ver Tabla 4.2). El sistema IWW-pentametonio presenta una estabilidad relativa final intermedia, -128.58 eV/SiO_2 .

Un análisis más detallado sobre el papel del pentametonio en la síntesis de las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW puede ser obtenido al analizar la energía de interacción red-ADE de cada uno de los cationes alojados en el espacio microporoso, $E_{red-1-ADE}$, ver Tabla 4.3. Se puede observar una menor estabilización del sistema zeolita-ADE cuando las moléculas orgánicas son alojadas en canales formados por 12-MR, como los presentes en las estructuras IWR e IWW, con energías -1.11 y -1.30 eV, respectivamente (ver Tabla 4.3). La energía de interacción, $E_{red-1-ADE}$, es menor (mayor estabilización) para los canales de menor tamaño (10-MR) presentes en las estructuras IWR e IWW, con energías -1.51 y -1.55 eV. Canales con menor diámetro proporcionan una menor distancia entre los átomos del ADE y de la red haciendo aumentar la interacción zeolita-ADE y disminuyendo la energía de interacción, $E_{red-ADE}$ (ver Figura 4.18-Figura 4.20) Valores intermedios de energía, $E_{red-1-ADE}$, son observados para las cavidades presentes en las estructuras EUO e ITH con energías de -1.45 y -1.46 eV. Cavidades con ventanas de acceso de 12 átomos tienen mayor efecto estabilizador (-1.45 y -1.46 eV) que los canales de 12-MR (-1.11 y -1.30 eV), porque las cavidades proporcionan una mayor estabilización al establecerse una interacción multidireccional respecto a los canales.

La energía de interacción entre las moléculas de agente director de estructura orgánico y la red zeolítica viene dada, además de por las interacciones electrostáticas entre las partículas, por las interacciones de corto alcance tal (ver Ec 4.13). Así, la energía de interacción red-ADE, $E_{red-ADE}$, depende del ajuste entre la geometría de las moléculas orgánicas y el espacio microporoso del sistema de canales de la estructura buscando el ADE una disposición tal que maximice las interacciones atractivas y minimice las repulsivas. La energía de interacción red'-ADE, $E_{red'-ADE}$, depende de

Tabla 4.3 Energía de interacción entre una molécula de ADE y espacio microporoso, $E_{red'-1-ADE}$, de las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW.

ADE	ZEO	$E_{red'-1-ADE}$ (eV)		
		Cavidad	10 MR	12 MR
PEN	EUO	-1.45		
	ITH	-1.46		
	IWR		-1.51	-1.11
	IWW		-1.55	-1.30
HEX	EUO	-1.58		
	ITH	-1.55		
	IWR		-1.60	-1.23
	IWW		-1.58	-1.38
HEP	EUO	-1.73		
	ITH	-1.74		
	IWR		-1.53	-1.24
	IWW		-1.71	-1.35
OCT	EUO		-1.60	
	ITH	-1.82		
	IWR		-1.70	-1.36
	IWW		-1.83	-1.50

de la energía de interacción de cada molécula con la estructura zeolítica, $E_{red'-ADE}$, y del número de moléculas que pueda alojar cada estructura. Las estructuras con mayor volumen de microporo (menor densidad de red) suelen ser menos estables,^[43,44] pero como eso les hace poder alojar mayor número de moléculas por unidad de TO_2 , [ADE], haciendo que aumente la energía de interacción $E_{red'-ADE}$ y, por tanto, aumente la estabilidad final del sistema. Así la estructura IWR puede alojar una concentración mayor de moléculas de ADE por unidad de TO_2 con valor de 0.048 frente a las otras estructuras que presentan un contenido de 0.036 moléculas/ TO_2 , ver Tabla 4.1. Por tanto, el mayor número de moléculas por unidad TO_2 que la estructura IWR puede alojar hace que aumenta su energía de interacción red-ADE, $E_{red'-ADE}$, presentando la máxima estabilización red'-ADE, $-0.060 eV/TO_2$, y, disminuyendo así su energía total, E_{Total} - aumentando la estabilidad final del sistema.

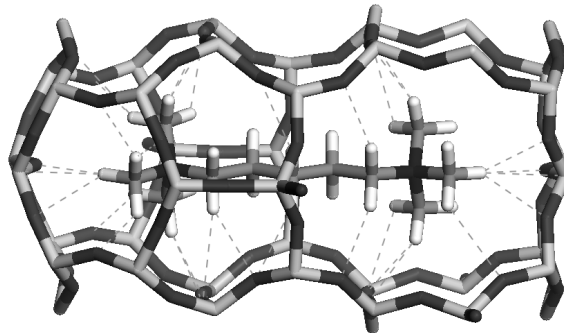


Figura 4.18 Interacciones de corto alcance red-ADE en la cavidad de la estructura EUO

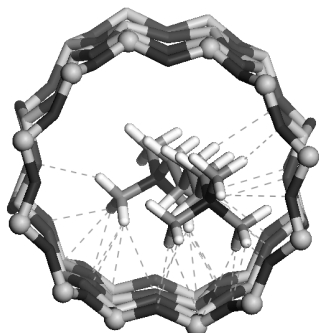


Figura 4.19 Interacción 12-MR-ADE (estructura IWR)

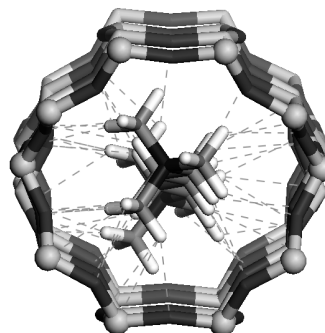


Figura 4.20 Interacción 10-MR-ADE (estructura IWR)

Así, si la síntesis de las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW en presencia del catión pentametonio como ADE está controlada esencialmente por factores termodinámicos las fases más favorecidas durante la síntesis serían aquellas que presentasen una menor energía total, E_{Total} , siendo la estructura ITH la fase que se presenta como más estable en la síntesis en presencia de pentametonio como ADE.

4.3.3.2. Hexametonio como ADE

La introducción del hexametonio en el espacio microporoso de las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW no produce distorsión en ninguna de las redes estudiadas y la energía de red sin ADE ocluido, en las cavidades, ϵ_{red} , y con ADE ocluido, $E_{red'}$, son iguales (ver Tabla 4.1-Tabla 4.2). Además, se observa una disminución de la distorsión del ADE al incorporarlo en todas las estructuras, respecto a la incorporación de pentametonio (ver Figura 4.15). La menor distorsión es observada al introducir la molécula orgánica en las estructuras ITH e IWR, 0.0004 eV/SiO_2 , siendo ligeramente superior la distorsión observada cuando se incorpora en las estructuras EUO e IWW, 0.0005 y 0.0006 eV/SiO_2 , respectivamente. Se puede observar una mayor interacción entre el hexametonio y las cavidades de las estructuras que la presentada por el

pentametonio para todas las estructuras (ver Figura 4.16). El mejor ajuste zeolita-ADE es observado nuevamente para la estructura IWR con una energía de interacción zeolita-ADE, $E_{red'-ADE}$, de -0.066 eV/SiO_2 . Sin embargo, son las estructuras con una menor energía total, E_{Total} , EUO e ITH (-128.63 eV/SiO_2) las cuales son obtenidas experimentalmente a mayor relación de Si/Ge (Si/Ge=10, ver Tabla 4.4). En las síntesis realizadas con una relación Si/Ge=10, independientemente de las condiciones estudiadas, se obtiene como fase única o como mezcla la estructura EUO o ITH. Se puede observar, Tabla 4.2, como la componente energética con mayor contribución sobre la energía total del sistema zeolita-ADE, E_{Total} , es el término estructural, $E_{red'}$, como indica el valor de -128.58 eV/SiO_2 menor que el obtenido para las estructuras IWR (-128.54 eV/SiO_2) e IWW (-128.56 eV/SiO_2). Por lo tanto, la síntesis parecería estar controlada por factores estructurales ($E_{red'}$) mas que por factores relacionados con el agente orgánico (ΔE_{ADE} y $E_{red'-ADE}$).

Las interacciones zeolita-ADE para cada una de las moléculas de agente director de estructura aumenta al utilizar hexametonio. Se conserva la tendencia indicada anteriormente de una mayor interacción en canales de 10-MR (-1.60 y -1.58 eV/SiO_2 en IWR e IWW, respectivamente) respecto a 12-MR (-1.23 y -1.38 eV/SiO_2 , en IWR e IWW, respectivamente); así, como una mayor estabilización de cavidades con ventanas de 12-MR (-1.58 y -1.55 eV/SiO_2 en EUO e ITH, respectivamente) respecto a canal con el mismo tipo de acceso, ver Tabla 4.3.

El número de moléculas alojado en el espacio microporoso y, por tanto, el número de cargas positivas que deben ser neutralizadas durante la síntesis, puede jugar un papel determinante durante la selección de la fase final formada en la síntesis. Así, la estructura que posee una mayor cantidad de ADE por celda unidad es la IWR, 0.048

ver Tabla 4.2, y, por tanto, una mayor cantidad de aluminio, 0.096, por celda unidad. Los resultados experimentales muestran como la estructura IWR aparece como producto de la síntesis al aumentar el contenido de aluminio en el gel, relación Si/Al=20-40 (experimentos 7, 12, 13 y 14, Tabla 4.4). Un aumento en el contenido de aluminio Si/Al=10 da lugar a la formación de una fase amorfa, lo cual proporciona un valor próximo al contenido máximo de aluminio que se podría incorporar con la neutralización de las 6 cargas introducidas en la celda unidad (3 SDAs) y daría lugar a una relación Si/Al=9.

Tabla 4.4 Resultados de la síntesis en presencia de hexametonio a 175°C, donde las diferentes condiciones de síntesis son especificadas.

<i>Muestra</i>	<i>Si/Ge</i>	<i>H₂O/SiO₂</i>	<i>[F]^a</i>	<i>Si/Al</i>	<i>Estructura</i>	<i>Tiempo (días)</i>
1	10	2.5	--	p.s. ^b	IWR+EUO	30
2	10	5	--	p.s	ITH	19
3	10	5	0.071	p.s	IWR+EUO	19
4	10	7	0.56	p.s	ITH	10
5	10	10	0.071	p.s	ITH	15
6	10	10	--	50	EUO	6
7	10	5	--	20	IWR+EUO	17
8	5	2.5	--	p.s	IWW	--
9	5	5	--	p.s	IWW	10
10	5	7	0.56	p.s	ITH	7
11	5	10	--	p.s	WUO	--
12	5	5	--	40	IWW+IWR	10
13	5	5	--	30	IWR	--
14	5	5	--	20	IWR	10
15	5	5	--	10	amorfo	23

^a "--" significa que no hay anion fluoruro presente en el gel.

^b p.s. es estructura pura sílice (composición SiO₂).

4.3.3.3. Heptametonio como ADE

La utilización del catión heptametonio como agente director de estructura en la síntesis de las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW según los datos en la simulación parece no producir deformación en la red y, por tanto, E_{red} y ε_{red} presentan idénticos valores para cada una de las estructuras, ver Tabla 4.1-Tabla 4.2. Sin embargo, la distorsión que sufre el agente director de estructura orgánico aumenta en todas las estructuras, excepto en la estructura IWR, ver Tabla 4.2. Así, el ajuste del heptametonio con las cavidades de la estructura EUO aumenta, como lo demuestra la energía de interacción zeolita-ADE pasando de -0.056 (hexametonio) a -0.062 eV/SiO_2 , pero ese aumento de interacción también conlleva un aumento en la distorsión del ADE pasando de una energía de 0.0005 a 0.0023 eV/SiO_2 (ver Tabla 4.2). La misma tendencia puede ser observada al estudiar la incorporación del heptametonio en la estructura ITH donde la energía de interacción zeolita-ADE aumenta, -0.063 frente a -0.056 eV/SiO_2 del hexametonio; pero también lo hace la distorsión que sufre el agente director de estructura, 0.0004 frente a 0.0009 eV/SiO_2 del hexametonio, aunque es un efecto de menor importancia. El hecho de mantener una baja energía de red, -128.58 eV/SiO_2 y aumentar la interacción zeolita-ADE hace que nuevamente las estructuras EUO e ITH muestren una estabilidad final mayor, -128.64 eV/SiO_2

La incorporación de heptametonio en el espacio microporoso de la estructura IWR no supone un aumento de la distorsión del ADE respecto al catión hexametonio, si bien se produce una disminución en el número de moléculas alojadas por celda unidad, N_{ADE} , ver Tabla 4.2. Así, se observa una deformación de 0.0003 eV/SiO_2 respecto a 0.0004 eV/SiO_2 observada en el hexametonio, pero en lugar de las 3 moléculas alojadas se pasaría a tener 2.25 por cada 56 átomos T. Esto hace, a su vez, que la energía de interacción zeolita-ADE disminuya pasando a ser de -0.055 eV/SiO_2 . La estructura

IWR, puede alojar un mayor número de moléculas en su espacio microporoso y obtiene una estabilización adicional respecto a las otras estructuras proveniente de la energía de interacción zeolita-ADE. Sin embargo, con el uso del heptametonio esta estabilización comienza a disminuir y, por tanto, la estructura final aumenta su inestabilidad, -128.59 eV/SiO_2 (ver Tabla 4.2). El catión heptametonio muestra una peor adecuación a la estructura IWW debido a que el aumento de la unidad $-\text{CH}_2-$ en la cadena produce una disminución en el número de moléculas alojadas por celda unidad (ver Tabla 4.2) y también en la interacción zeolita-ADE, -0.043 eV/SiO_2 . En este caso, el alargamiento de la cadena hace aumentar la distorsión del heptametonio en la estructura IWW debido a las moléculas alojadas en el canal sinusoidal con acceso de 10-MR. El sistema de canales sinusoidal en la estructura IWR es más abierto que en la estructura IWR debido a la presencia de ventanas de 10 y 12-MR (ver Figura 4.3-Figura 4.4) respecto a la estructura IWR, haciendo que el ADE pueda alojarse en el espacio microporoso de la estructura IWR con menor distorsión. Luego, con el uso del catión heptametonio las estructuras IWR e IWW resultan altamente desfavorecidas debido a que ven disminuidas el número de moléculas de ADE presente por unidad TO_2 , lo cual implica: (i) pérdida de estabilidad debido a la disminución de la interacción zeolita-ADE y (ii) disminución del rango de síntesis debido a la menor cantidad de Al que pueden incorporar.

El catión heptametonio produce variaciones significativas en la interacción con las cavidades y canales de las estructuras. La interacción con los canales formados por ventanas de 12-MR se mantiene constante respecto al hexametonio. El aumento de la cadena del catión no produce aumento en la interacción debido a la disminución del número de agentes directores de estructura. La interacción con los canales de 10-MR sigue siendo superior, aunque se observan diferencias significativas entre la estructura

IWR e IWW. Así, el canal sinusoidal de la estructura es mucho más abierto que el de la estructura IWW (ver Figura 4.3-Figura 4.4) y se produce una mayor interacción del heptametonio con el canal de la estructura IWW, -1.71 eV/SiO_2 , que con el canal de la estructura IWR, -1.53 eV/SiO_2 . Aunque la mayor diferencia se observa en la interacción del catión orgánico con las estructuras EUO e ITH al alojarse en las cavidades (-1.73 y -1.74 eV/SiO_2 , respectivamente), debido a que dicha interacción supera la estabilización proporcionada por los canales de 10-MR mientras que en los anteriores ADEs (pentametonio y hexametonio) se mantenía con un valor intermedio entre canales de 10 y 12-MR (ver Tabla 4.3).

Así, considerando factores termodinámicos la síntesis en presencia de heptametonio estaría favoreciendo las estructuras EUO e ITH que presentan una menor energía total,

$$E_{Total}.$$

4.3.3.4. Octametonio como ADE

La incorporación del octametonio en el espacio microporoso de la estructura EUO debe realizarse en el canal de 12-MR debido a que no es posible disponer el ADE en las cavidades (ver Figura 4.10), haciendo que el número de moléculas de ADE que pueden ser alojadas pase a ser 2, en lugar de las 4 que se podía alojar en el caso de los anteriores ADEs estudiados. La localización del ADE en los canales hace que no se produzca distorsión de la red, -128.58 eV/SiO_2 , ver Tabla 4.2 y Figura 4.14, y la deformación que sufra el ADE sea muy baja, 0.0002 eV/SiO_2 , ver Tabla 4.2 y Figura 4.15. Sin embargo, la disminución del número de moléculas por celda unidad así como la localización de las mismas en el canal, en lugar de en las cavidades, hace que se observe una fuerte disminución en la energía de interacción zeolita-ADE, -0.022 eV/SiO_2 , ver Figura 4.16. La estructura ITH es la única que no varía ni el contenido ni la localización de las moléculas alojadas, manteniendo así una alta energía de interacción zeolita-ADE, -

0.0065 eV/SiO₂. Si bien el uso del octametonio conlleva un aumento en la distorsión de la red al alojar el ADE mostrando una energía de red, E_{red} , de -128.57 eV/SiO₂, y una energía de deformación del agente director de estructura, ΔE_{ADE} , de 0.0023 eV/SiO₂. La estabilidad ITH presenta una estabilidad final, E_{Total} , mayor que la estructura EUO, -128.64 frente a -128.61 eV/SiO₂, a pesar de la menor deformación observada en la estructura EUO tras alojar el octametonio. En este sentido debemos considerar la mayor estabilización de la interacción zeolita-ADE que se observa en la estructura ITH, mostrando que puede ser posible discriminar entre fases de similar estabilidad de red con el adecuado ADE que favorezca una de las estructuras.

Las características de la incorporación del catión octametonio en el espacio microporoso de las estructuras IWR e IWW son similares a las ya observadas para el catión heptametonio. No se observa distorsión en ninguna de las redes tras la incorporación, si bien la disposición del catión es menos favorable en el espacio sinusoidal de la estructura IWW respecto a la IWR, 0.0045 y 0.0004 eV/SiO₂, respectivamente). La energía de interacción zeolita-ADE es similar entre ambas estructuras y las diferencias en la estabilidad final, -128.60 y -128.61 eV/SiO₂ para IWR e IWW, respectivamente, viene condicionada por la estabilidad de red intrínseca de cada estructura, -128.54 y -128.56 eV/SiO₂, respectivamente (ver Tabla 4.2).

La fase más favorecida en la síntesis en presencia de octametonio es la estructura EUO, atendiendo a factores termodinámicos.

4.3.4. Efecto de la elongación de la cadena

La incorporación de unidades $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n=1, 2$ ó 3) en la cadena del catión orgánico alojado en las estructura EUO produce una ligera o nula deformación de la red zeolítica. Los cationes pentametonio y hexametonio sufren ligeras deformaciones al incorporarse en las cavidades de la estructura. El catión octametonio sufre una ligera deformación debido a su localización en el canal y a la disminución en el número de moléculas alojadas en la celda unidad. Un aumento significativo en la distorsión del ADE se observa para el catión heptametonio (ver Figura 4.21). El aumento de la cadena $-(\text{CH}_2)-$ hace que la energía de interacción zeolita-ADE aumente y dicha tendencia sólo se ve interrumpida en el caso del octametonio, al disminuir el número de moléculas por celda unidad. Estudios previos acerca del papel de los cationes metonio en la síntesis de la estructura EUO^[32,47,48] muestran que la estructura puede ser obtenida con el uso de pentametonio y hexametonio, pero no con heptametonio u octametonio.

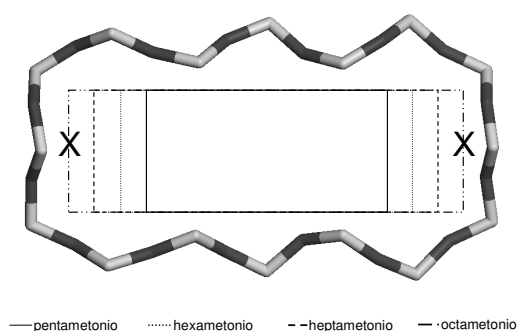


Figura 4.21 Representación esquemática del efecto de la elongación de la cadena de los iones n -metonio al alojarse en la cavidad de la estructura EUO.

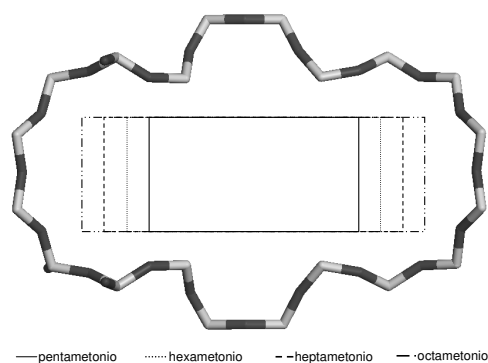


Figura 4.22 Representación esquemática del efecto de la elongación de la cadena de los iones n -metonio al alojarse en la cavidad de la estructura ITH.

Esto podría indicarnos que pese a la mayor energía de interacción EUO-hepta la deformación mostrada por el ADE fuese demasiado elevada (0.002 eV/SiO_2) y dándonos un valor “límite” de deformación del ADE. Finalmente, el uso de octametonio como ADE y la presencia de sólo dos moléculas por celda unidad podría no proporcionar suficiente estabilización al sistema EUO-octametonio.

El aumento de unidades $-(\text{CH}_2)-$ en la cadena del catión orgánico produce un ligero aumento en la distorsión del ADE al alojarse en el espacio microporoso de la estructura ITH, excepto para el catión pentametonio. En el caso del pentametonio esta distorsión podría deberse a una mala adecuación de los grupos metilos terminales a los ensanchamientos presentes en la cavidad (ver Figura 4.2, Figura 4.22). Así, mientras uno de los grupos terminales se sitúa coincidiendo con el ensanchamiento en la cavidad que produce la intersección con los canales, la cadena de pentametonio es demasiado corta para hacer coincidir la localización del otro grupo metilo terminal con el otro ensanchamiento que se puede observar en cada cavidad, produciendo una desfavorable interacción entre la pared de la cavidad y el ADE. Sin embargo, al aumentar la cadena de agente orgánico (para dar hexametonio) aumenta la interacción ITH-hexametonio y, además, los grupos metilo se sitúan coincidiendo con los ensanchamientos presentes en la cavidad (Figura 4.22), lo que hace disminuir la distorsión del ADE al alojarse en el interior de la cavidad. Un aumento de la cadena del ADE proporciona una mayor estabilización en los sistemas ITH-heptametonio e ITH-octametonio (ver Tabla 4.2). Si bien, el heptametonio puede alojarse en las cavidades de la estructura ITH con una baja deformación, en el caso del octametonio se observa un valor mucho más elevado y similar al valor límite observado en el sistema EUO-heptametonio. Además, sólo la incorporación de octametonio como ADE en la estructura ITH produce una deformación de la red.

El alargamiento de la cadena del agente orgánico de estructura hace que su papel en la síntesis de la estructura IWR presente considerables diferencias (ver Figura 4.23). El uso de pentametonio como ADE en la síntesis de la estructura presenta una elevada distorsión en el agente orgánico y en la red. El aumento de la cadena de agente orgánico, dando lugar al hexametonio, permite una mejor adecuación del template (mayor estabilización red-ADE) a los canales de la estructura IWR mostrando una baja deformación de la red y de la molécula orgánica. El aumento de la cadena (heptametonio y octametonio) no proporciona una mayor estabilización del sistema red-ADE debido a que se produce una disminución en la cantidad de ADE/ TO_2 (ver Tabla 4.2). La estructura IWR se obtiene experimentalmente con el catión hexametonio como ADE, lo cual indicaría que si bien el heptametonio y el octametonio presentan una baja deformación en el ADE y la red, no obtiene una estabilización red-ADE suficiente.

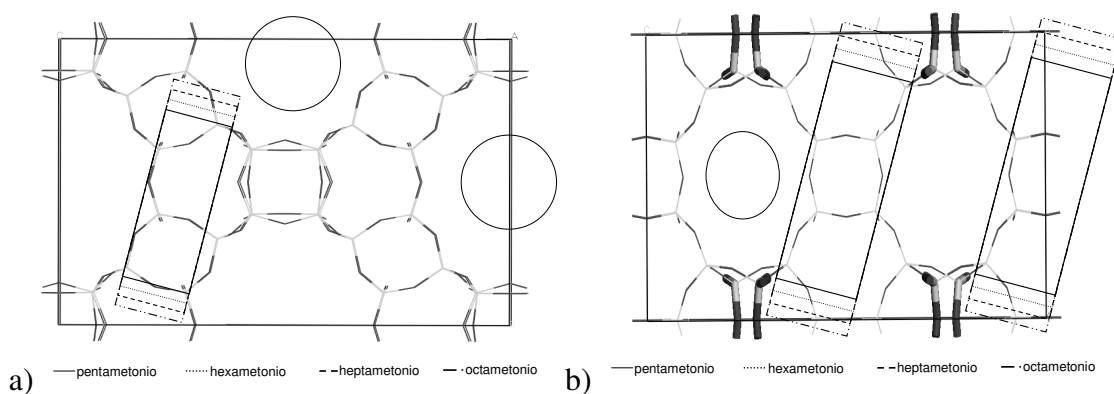


Figura 4.23 Elongación de la cadena de los n -metonios alojados en el espacio microporoso de la estructura IWR: a) en el canal sinusoidal, plano bc, b) en el canal rectilíneo paralelo al eje a.

La estructura IWR puede obtenerse también con el catión 4,8-(2-metil)-etenobenzol[1,2- c :4,5- c']dipirrolidino-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahidro^[49] como ADE, denominado DECA de aquí en adelante. La incorporación

de DECA en el espacio microporoso de la estructura no produce deformación en la red de la estructura mostrando una energía, $E_{red'}$, de -128.54 eV/SiO_2 , de forma análoga a como sucedía con el catión hexametonio. Sin embargo, un mejor ajuste es observado entre el catión DECA y la estructura IWR como queda reflejado en la elevada energía de interacción entre cada catión DECA y la estructura IWR, $E_{red'-I-ADE}$, -1.78 eV . Este elevado valor hace que con una menor cantidad de DECA/SiO₂, 0.036, respecto al hexametonio, 0.048, el catión DECA posea una energía de interacción red-ADE, $E_{red'-ADE}$, similar a la observada para el hexametonio: -0.064 y -0.066 eV/SiO_2 , respectivamente. El hecho de encontrar valores similares en la energía de interacción IWR-ADE $E_{red'-ADE}$ para los dos agentes directores de estructura (DECA, hexametonio) que permiten obtener la estructura IWR podría indicarnos un valor de referencia para futuros estudios relacionados con la síntesis de la estructura IWR.

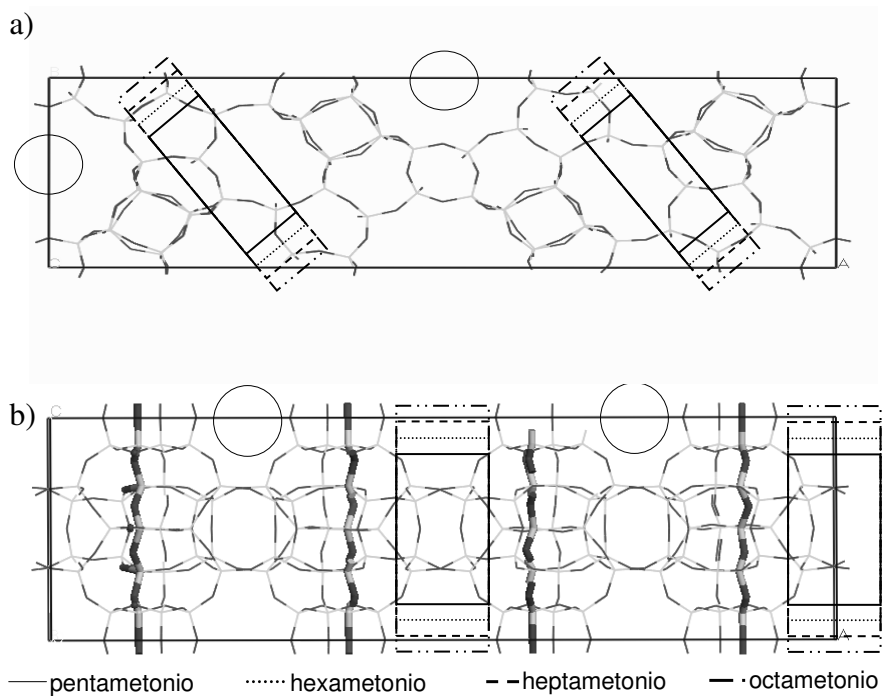


Figura 4.24 Representación esquemática del efecto de la elongación de la cadena de los iones n-metonio al alojarse en el espacio microporoso de la estructura IWR: a) Canal sinusoidal plano ab, b) Canal rectilíneo paralelo al eje cristalográfico c

El aumento de la cadena de los cationes n-metonio (ver Figura 4.24) produce, en general, una disminución de la interacción IWW-ADE y un aumento en la deformación del agente orgánico (ver Figura 4.15, Figura 4.16). Sólo el catión hexametonio presenta una mejor adecuación al espacio microporoso de la estructura IWW con una baja deformación del ADE. La estructura IWW fue sintetizada originalmente utilizando 1,5-bis-(metilpirrolidinio)-pentano,^[8] llamado MPP de aquí en adelante, como ADE. Ambos cationes (MPP y hexametonio) presentan una conducta similar no deformando la red al incorporarse en su espacio microporoso, si bien el MPP presenta un mejor ajuste a las cavidades de la estructura IWW con una energía de interacción IWW-MPP, $E_{red'-ADE}$, de -0.062 eV/SiO_2 frente a la de -0.053 eV/SiO_2 observada en el caso del hexametonio. Si bien se puede observar una mayor estabilización del catión MPP frente a los cationes n-metonio tanto al alojarse en los canales de 10-MR mostrando una energía de interacción, $E_{red'-ADE}$, de -1.83 eV como en los canales de 12-MR, -1.64 eV .

Bibliografía

- [1] Lawton, S. L.; Rohrbaugh, W. J. *Science* **1990**, 247, 1319.
- [2] Lobo, R. F.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, 21, 47.
- [3] Davis, M. E.; Zones, S. I. en *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures*; Eds.: Occelli, M. L.; Kessler, H., Marcel Dekker: New York, **1996**, p 1.
- [4] Barret, P. A.; Boix, E. T.; Cambor, M. A. ; Díaz-Cabañas, M. J.; Valencia, S.; Villaescusa, L. A. *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*; Eds.: Treacy, M. M. J., Marcus, B., Higgins, J. B., Bisher, M. E.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, **1998**, p 1495.
- [5] Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Fornés, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2346.
- [6] Yang, S.; Navrotsky, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, 52, 93.
- [7] Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Martínez-Triguero, J.; Rey, F.; Rius, J. *Nature* **2002**, 418, 514.
- [8] Corma, A. ; Rey, F.; Valencia, S.; Jordá, J. L.; Rius, J. *Nature Mater.* **2003**, 493.
- [9] Castañeda, R.; Corma, A.; Fornés, V.; Rey, F.; Rius, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7820.
- [10] Gittleman, C. S.; Bell, A. T.; Radke, C. J. *Catal. Lett.* **1996**, 38, 1.
- [11] Zones, S. I.; Hwang, S. –J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 58, 263.
- [12] de Vos Burchart, E.; Jansen, J. C. ; van de Graaff, B.; van Bekkum, H. *Zeolites* **1993**, 13, 216.
- [13] Harris, T. V.; Zones, S. I. en : ‘Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994’ *Proceedings of the 10th International Zeolite Association Meeting, Stud. Surf. Sci. Catal. Eds.: Weitkamp, J.; Karge, H. G.; Pfeifer, H.; Hölderich, W., Elsevier (Amsterdam) 1994 p 29.*

- [14] Schmitt, K. D.; Kennedy, G. J. *Zeolites* **1994**, 14, 635.
- [15] Zones, S. I.; Nakagawa, Y. *Micropor. Mater.* **1994**, 2, 557.
- [16] Casci, J. L. en: "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994" Proceedings of the 10th International Zeolite Association Meeting, Stud. Surf. Sci. Catal. Eds.: Weitkamp, J.; Karge, H. G.; Pfeifer, H.; Hölderich, W., Elsevier (Amsterdam) **1994** p. 133.
- [17] Cox, P. A.; Casci, J. L.; Stevens, A. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 106, 473.
- [18] Lewis, D. W.; Freeman, C. M.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11194.
- [19] Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1112.
- [20] Lewis, D. W.; Willock, D. J.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M.; Hutchings, G. J. *Nature* **1996**, 382, 604.
- [21] Lewis, D. W.; Sankar, G.; Wyles, J. K.; Thomas, J. M.; Catlow, C. R. A.; Willock, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2675.
- [22] Shen, V.; Watanabe, K.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2007.
- [23] Stevens, A. P.; Gorman, A. M.; Freeman, C. M.; Cox, P. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 2065.
- [24] Toby, B. H.; Khosrovani, N.; Dartt, C. B.; Davis, M. E.; Parise, J. B. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, 39, 77.
- [25] Wagner, P.; Nakagawa, Y.; Lee, G. S.; Davis, M. E.; Elomari, S.; Medrud, R. C.; Zones, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 263.
- [26] Sabater, M. J.; Sastre, G. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4520.
- [27] Sastre, G.; Leiva, S.; Sabater, M. J.; Giménez, I.; Rey, F.; Valencia, S.; Corma, A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 23, 5432.

- [28] Casi, J. L.; Cox, P. A.; Henney, R. P. G.; Maberly, S.; Shannon, M. D. Proceedings: 14th International Zeolite Conference, Eds.: E van Steen et al. (Cope Town) **2004**, p. 110.
- [29] a) Gale, J. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 629. b) Gale, J. D.; Rohl, A. L. *Mol. Simul.* **2003**, 29, 291.
- [30] Sanders, M. J.; Leslie, M.; Catlow, C. R. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1271.
- [31] Jackson, R. A.; Catlow, C. R. A. *Mol. Simul.* **1988**, 1, 207.
- [32] Lewis, D. W.; Freeman, C. F.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem. B* **1995**, 99, 11194.
- [33] Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1112.
- [34] Catlow, C. R. A. *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*, Ed. Academic Press (London) **1992**.
- [35] Catlow, C. R. A.; Bell, R. G.; Gale, J. D. *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 781.
- [36] Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Shulga, A. A. *Zeolites* **1985**, 5, 261.
- [37] Oie, T.; Maggiora, T. M.; Christoffersen, R. E.; Duchamp, D. J. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp.* **1981**, 8, 1.
- [38] Sastre, G.; Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6722.
- [39] Sastre, G.; Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4575.
- [40] Castañeda, R. *Tesis Doctoral* "Síntesis dirigida de zeolitas. Parámetros directores de estructura", (Valencia), **2005**.
- [41] Briscoe, N. A.; Johnson, D. W.; Shannon, M. D.; Kokotailo, G. T.; McCusker, L. B. *Zeolites* **1988**, 8, 74.
- [42] Corma, A.; Puche, M.; Rey, F.; Sankar, G.; Teat, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1156.
- [43] Petrovic, I.; Navrotsky, A.; Davis, M. E.; Zones, S. I.; *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1805.

-
- [44] Piccione, P. M.; Laberty, C.; Yang, S.; Cambor, M. A.; Navrotsky, A.; Davis, M. E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10001.
- [45] Cerius², versión 3.5, Accelrys Software Inc. www.accelrys.com
- [46] Baerlocher, Ch.; Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th ed.: Elsevier, Amsterdam, **2001**; <http://www.iza-online.org>.
- [47] Moini, A.; Schmitt, K. D.; Valyocsik, E. W.; Polomski, R. F. *Zeolites* **1994**, 14, 504.
- [48] Sun, P.; Jin, Q.; Wang, L.; Li, B.; Ding, D. *J. Porous Mater.* **2003**, 10, 145.
- [49] Cantín, A.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jordá, J. L.; Moliner, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4216.

**V. PAPEL DEL GE COMO ADE EN LA SÍNTESIS
DE SI,GE-ZEOLITAS**

5.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Tal y como se mostró en el capítulo anterior, las especies orgánicas alojadas en el espacio microporoso de la zeolita proporcionan una estabilización al interactuar con la red y, dicha interacción puede llegar a favorecer la síntesis de una determinada estructura respecto a la misma mezcla en ausencia del ADE.^[1] Además, en la síntesis de zeolitas también se están utilizando como aditivos especies inorgánicas. La incorporación de óxido de germanio en el gel de síntesis de zeolitas como agente dopante ha permitido, en las últimas décadas, la obtención de materiales con propiedades optoelectrónicas y semiconductoras^[2] y de nuevas estructuras, como ASV, BEC e IWW, entre otras.^[3]

En los polimorfos silíceos, SiO₂, las fases más estables (α -cuarzo, β -cuarzo, coesita, cristobalita y tridimita de alta temperatura) son las que presentan Si tetracoordinado. Polimorfos menos estables son la stishovita y rutilo donde el Si presenta coordinación octaédrica. A temperatura ambiente sólo existen dos polimorfos del óxido de germanio GeO₂, tipo rutilo y α -cuarzo. La fase con estructura tipo rutilo, donde el Ge presenta coordinación octaédrica, es más estable que la fase tipo α -cuarzo con coordinación tetraédrica. A diferencia de las fases densas, las estructuras microporosas con SiO₂ y GeO₂ no se encuentran en la naturaleza y han sido obtenidas en el laboratorio. Esto incluye aluminogermanatos (ABW,^[4] ANA,^[5] CAN,^[6] FAU,^[7] GIS,^[8] LOS,^[9] LTA,^[7] NAT,^[10] SOD^[11] y RHO^[12]), silicogermanatos (AST,^[13] MFI,^[14] ISV,^[15] ITH,^[16] BEC,^[3] ITQ-21^[17] y LTA^[18]), silicoaluminogermanatos (IWW,^[19] IWR,^[20] UTL,^[21] ITQ-15^[22] e ITQ-21^[17]) y germanatos (ASV,^[23] AST^[23] y BEC^[24]).

Aunque la síntesis de materiales zeolíticos no es un proceso netamente termodinámico -y no está dirigida sólo por factores termodinámicos, sino también cinéticos- el conocimiento de la estabilidad termodinámica de los distintos materiales proporciona información que permite analizar/razionalizar las diferencias entre las distintas estructuras, los mecanismos y las interacciones que se producen durante la formación de estos materiales. Estudios calorimétricos fueron realizados sobre diversas estructuras de composición puramente silícea encontrándose que las estructuras presentaban una metaestabilidad de entre 5.8-14.4. *kJ/mol*, respecto al α -cuarzo. [25,26] Li y col. [27,28] realizaron estudios calorimétricos de una serie de Si,Ge-zeolitas con diversos contenidos en Ge. Las entalpías de formación relativas a una mezcla de óxido de silicio, SiO_2 , y óxido de germanio, GeO_2 , en forma de α -cuarzo están en el rango de 14.8-21.1 *kJ/mol*, lo cual implica una mayor metaestabilidad de la presentada por las estructuras puramente silíceas. Todas las Si,Ge-zeolitas estudiadas son menos estables al aumentar el contenido en Ge, pero la disminución de la estabilidad es considerablemente diferente para cada estructura.

Dos aspectos de las Si,Ge-zeolitas son de crucial interés para entender sus propiedades: la distribución de Ge en la estructura y la estabilidad energética asociada a dicha distribución. O'Keeffe y Yaghi [29] estudiaron diversas estructuras zeolíticas construidas por unidades T_8O_{20} con átomos tetraédricos, T, en los vértices de un cubo mostrando que dichas estructuras pueden clasificarse en tres tipos: (i) adecuadas sólo para silicatos, debido a que es necesaria una distribución de ángulos T-O-T próximo a 145° (adecuado para Si) para mantener las unidades tetraédricas regulares, (ii) adecuadas sólo para germanatos, debido a que las unidades tetraédricas regulares se pueden construir mientras los ángulos T-O-T estén próximos a 130° (adecuado para Ge) y (iii) adecuadas para formar silicatos y germanatos debido a que es posible mantener las unidades

regulares tetraédricas para tener un rango de valores T-O-T. Técnicas de difracción de R-X, RMN con giro de ángulo mágico (RMN-MAS, Magic Angle Spinning) de ^{19}F y de ^{29}Si , microscopía electrónica de barrido y análisis térmico fueron utilizadas por Wang y col.^[30] para estudiar la sustitución de Ge por silicio en la estructura AST en presencia de diferentes ADEs. Observaron que la estructura AST cristalizaba en diferentes grupos de simetría dependiendo de la naturaleza del ADE utilizado y del grado de sustitución de Ge.

Los métodos computacionales han mostrado su utilidad en el estudio del ordenamiento y de la estabilidad termodinámica de las Si,Ge-zeolitas. Así, Sastre y col.^[31] utilizaron técnicas de química computacional, difracción de rayos X y electrones y RMN-MAS de ^{19}F para estudiar la zeolita ITQ-17 (estructura BEC) con diferente contenido en Ge. Observaron una localización preferente del Ge en las posiciones tetraédricas de la caja [4⁶], denominada también D4R (Double Four Ring). Según aumenta el contenido de Ge en la zeolita otras posiciones tetraédricas no pertenecientes a la unidad D4R comienzan a ocuparse. Blasco y col.^[15] realizaron la síntesis de la zeolita ITQ-7 (estructura ISV) en presencia de Ge observando que la incorporación de Ge reduce drásticamente el tiempo de cristalización. Además, mediante el uso de RMN-MAS de ^{19}F y de ^{29}Si mostraron la incorporación selectiva del Ge en las posiciones tetraédricas pertenecientes a las unidades D4R. Fue también estudiada la sustitución isomórfica de Si por Ge en las unidades D4R mediante cálculos teóricos *ab initio* observándose una estabilización de dichas unidades al aumentar el contenido de Ge en las mismas, relacionando los autores este hecho con la disminución en el tiempo de cristalización de la zeolita al aumentar el contenido en Ge de la misma. Sastre y Gale^[32] estudiaron la distribución de Ge en la zeolita ITQ-7 mediante el uso de potenciales interatómicos mostrando una localización preferencial del Ge en las posiciones tetraédricas que forman las unidades

D4R, tal y como se observa experimentalmente.^[15] La sustitución isomórfica de Si por Ge en la estructura AST fue estudiada por Sastre y Gale^[33] mediante el uso de técnicas computacionales. La incorporación de Ge en las posiciones tetraédricas no pertenecientes a las unidades D4R presenta una mayor estabilidad que si la sustitución se realiza en posiciones pertenecientes a las unidades D4R. La mayor estabilización de las posiciones T fuera de las unidades D4R al incorporar Ge es atribuida por los autores a una mayor flexibilidad de la posición cristalográfica y a una menor tensión en la posición T. Zwijnenburg y col.^[34] estudiaron la incorporación de Ge en diferentes cajas presentes en las estructuras zeolíticas indicando que el papel director del Ge podría estar relacionado con la disminución en la desestabilización de la caja D4R frente a cajas de mayor tamaño.

5.2. METODOLOGÍA

5.2.1. Energía de sustitución Si → Ge

La sustitución isomórfica de Si por Ge (Si → Ge) fue estudiada mediante el uso de potenciales interatómicos. Las formas funcionales seleccionadas en la descripción de la energía de la red zeolítica, E_{red} , son:

$$\text{Ec 5.1} \quad E_{red} = E_{Buckingham} + E_{Coulomb} + E_{tres-cuerpos} + E_{core-shell}$$

$$\text{Ec 5.2} \quad E_{Buckingham} = A_{ij} \exp\left(\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

$$\text{Ec 5.3} \quad E_{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

$$\text{Ec 5.4} \quad E_{\text{tres-cuerpos}} = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad \text{con } \theta = O - Si - O$$

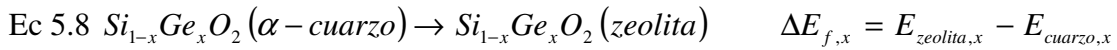
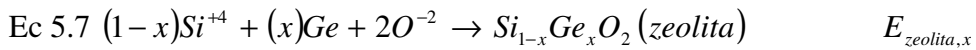
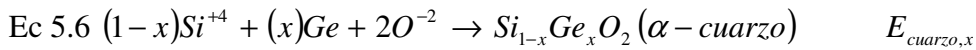
$$\text{Ec 5.5} \quad E_{\text{core-shell}} = \frac{1}{2} k_{i,cs} (r_{i,cs} - r_{i,cs}^0)^2$$

Un átomo de Ge fue introducido en la red como defecto y estudiada la energía de sustitución $Si \rightarrow Ge$, E_{def} , utilizando la metodología Mott-Littleton.^[35] Este método permite la completa relajación de las coordenadas atómicas en la región próxima alrededor del defecto (100-500 átomos) hasta lograr minimizar la energía de red, E_{red} , y las regiones más distantes son tratadas como un dieléctrico continuo en el cálculo de la energía de sustitución, E_{def} .

Así, es posible analizar la distorsión de la red (energía de sustitución, E_{def}) debido a la incorporación de Ge y donde no fueron alojadas moléculas de ADE en el espacio microporoso de la zeolita en la simulación. Los cálculos fueron realizados utilizando técnicas de minimización de la energía de red y el programa GULP.^[36] El cálculo de las interacciones de corto alcance (tipo Buckingham y Lennard-Jones) se realizó hasta una distancia límite de 12 Å. El cálculo de las interacciones largo alcance de Coulomb fue realizado utilizando la técnica de la suma de Ewald. Los potenciales utilizados para las zeolitas^[37] fue parametrizado para reproducir la estructura del α -cuarzo y la stishovita y fue utilizado para modelar varias estructuras zeolíticas adecuadamente.^[31] Más detalles acerca de la metodología empleada puede obtenerse en las referencias.^[38,39]

5.2.1. Energía de formación de las Si,Ge-zeolitas

La obtención de la energía de formación, $\Delta E_{f,x}$, de una zeolita con un contenido en Ge x en la celda unidad, siendo $x = Ge/(Si + Ge)$, $x \in [0, 1]$, y energía $E_{zeolita,x}$ respecto a la energía de un material con idéntica composición y con estructura de α -cuarzo, $E_{cuarzo,x}$ fue obtenida considerando el siguiente ciclo termodinámico:



Excepto para los contenidos $x = 0$ (composición SiO_2) y $x = 1$ (composición GeO_2) donde sólo una distribución es posible, es necesario considerar que para un contenido dado de Ge, x , en la celda unidad hay múltiples posibles distribuciones de los átomos de Ge en la red. Por tanto, para cada contenido de Ge estudiado, x , los átomos de Ge presentes en la red fueron distribuidos de forma aleatoria generándose un número de configuraciones significativas (200 configuraciones), siendo la energía de red de la i -ésima configuración $E_{zeolita,x}(i)$ y $E_{cuarzo,x}(i)$ (ver Ec 5.1) según la estructura del material sea de tipo zeolítico o de α -cuarzo, respectivamente. Posteriormente, la energía del material zeolítico, $E_{zeolita,x}$, y del α -cuarzo, $E_{cuarzo,x}$, utilizada en la obtención de la energía de formación, $\Delta E_{f,x}$, a un contenido de Ge dado, x , fueron obtenidas como la media ponderada (según factor de Maxwell-Boltzmann) según se indica a continuación:

$$\text{Ec 5.9 } E_{zeolita,x} = \sum_i v_i E_{zeolita,x}(i)$$

, donde el factor v_i viene dado por:

$$\text{Ec 5.10 } v_i = \frac{\exp\{-E_{zeolita,x}(i)/kT\}}{\sum_j \exp\{-E_{zeolita,x}(j)/kT\}}$$

Análogamente, la energía promedio de la fase en forma de α -cuarzo se obtuvo:

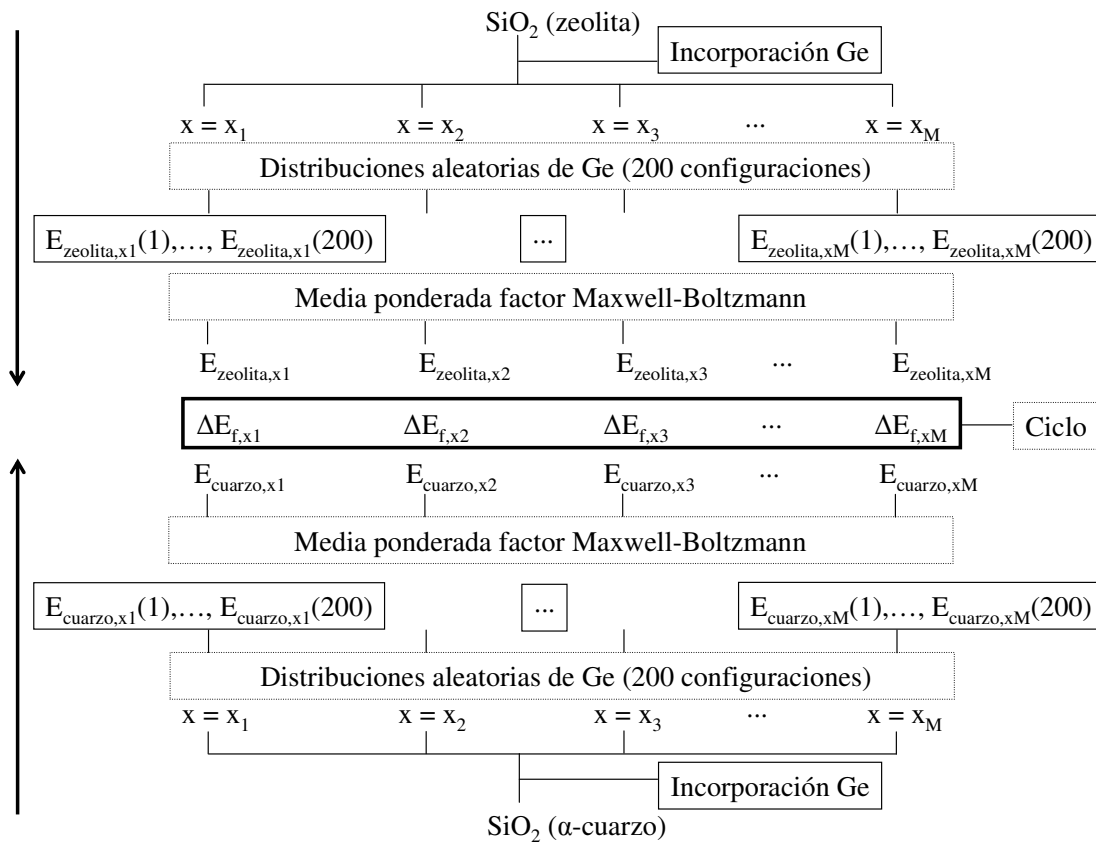
$$\text{Ec 5.11 } E_{cuarzo,x} = \sum_i w_i E_{cuarzo,x}(i)$$

, donde la probabilidad w_i se obtiene mediante:

$$\text{Ec 5.12 } w_i = \frac{\exp\{-E_{cuarzo,x}(i)/kT\}}{\sum_j \exp\{-E_{cuarzo,x}(j)/kT\}}$$

Un esquema de la metodología utilizada puede verse en Esquema 5.1.

Esquema 5.1 Representación de la metodología utilizada en la obtención de $\Delta E_{f,x}$.



5.3. RESULTADOS

La adición de Ge al gel de síntesis parece favorecer la formación de estructuras que contienen unidades D4R -como AST, ASV, BEC, ISV y LTA, entre otras^[3] y la localización preferencial del Ge en las posiciones tetraédricas pertenecientes a dichas unidades.^[15,31] Así, mediante el uso de técnicas computacionales, basadas en potenciales interatómicos, se estudiará el papel del Ge como agente director de estructura en la síntesis de zeolitas. En primer lugar, se estudiará la sustitución de Si → Ge en diversas estructuras con el objetivo de analizar los factores implicados en la distribución del Ge en la red y la posible localización preferencial del Ge en las posiciones tetraédricas de las unidades D4R. Posteriormente, se buscará una metodología que permita estudiar las propiedades energéticas de las Si,Ge-zeolitas, en función del contenido en Ge, con el objetivo de analizar/racionalizar los resultados experimentales obtenidos mediante estudios calorimétricos^[25-28] y poder utilizarla como herramienta predictiva en aquellas situaciones donde no se disponga de datos experimentales.

5.3.1. Factores implicados en la sustitución isomórfica Si → Ge

Con el objetivo de estudiar los factores implicados en la sustitución isomórfica Si → Ge se realizó la incorporación de un átomo de Ge, como defecto puntual, en la red de las estructuras: AST, ASV, BEA, BEC, ISV, ITH, IWR, IWW y LTA. Fue seleccionada como metodología la incorporación de un solo átomo de Ge en la red para disponer de sistemas equivalentes, debido a que la incorporación de un átomo de Ge por celda unidad da lugar a sistemas de distinta relación Si/Ge y las estructuras con un menor

volumen de celda unidad tendrían una mayor interacción entre imágenes periódicas de átomos de Ge. Así la incorporación de Ge como defecto puntual permite estudiar la incorporación de Ge a bajos contenidos de Ge, situación que podríamos considerar representativa de las primeras incorporaciones de Ge en la red, $x \rightarrow 0$. El efecto de aumentar el contenido en Ge en la red, dando lugar a situaciones donde $x \rightarrow 1$, será descritas posteriormente al estudiar las propiedades energéticas de las estructuras en función del contenido en Ge.

Según se observa en la Tabla 5.1, la diversidad topológica (tamaño de canal, dimensionalidad del espacio microporoso, número de posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R $-T_{D4R}, \dots$) y el rango de composición (silicato $-\text{SiO}_2-$, germanato $-\text{GeO}_2-$ y/o silicogermanato $-\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$) de las estructuras seleccionadas permitirá analizar si la sustitución isomórfica de Si por Ge es análoga en todas las estructuras y si es posible encontrar un mismo criterio que dirija la incorporación de Ge en las estructuras zeolíticas.

Tabla 5.1 Características estructurales y rango de composición de las estructuras AST, ASV, BEA, BEC, ISV, ITH, IWR, IWW y LTA.

Estructura	T/c.u.	Sistema Canales ^a	Rango Composición	T_{D4R}/T
AST	20	0-D	$\text{SiO}_2, \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2, \text{GeO}_2$	0.8 (16/20)
ASV	20	12^*	GeO_2	0.8 (16/20)
BEA	64	$12^{**} \leftrightarrow 12^*$	$\text{SiO}_2, \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$	0.0 (0/64)
BEC	32	$12^{**} \leftrightarrow 12^*$	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2, \text{GeO}_2$	0.5 (16/32)
ISV	64	$12^{**} \leftrightarrow 12^*$	$\text{SiO}_2, \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$	0.5 (32/64)
ITH	56	$10^* \leftrightarrow 10^* \leftrightarrow 9^*$	$\text{SiO}_2, \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$	0.3 (16/56)
IWR	56	$12^* \leftrightarrow 10^* \leftrightarrow 10^*$	$\text{SiO}_2, \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$	0.3 (16/56)
IWW	112	$12^* \leftrightarrow 10^* \leftrightarrow 10^* \leftrightarrow 8^*$	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$	0.3 (32/112)
LTA	24	8^{***}	$\text{SiO}_2, \text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$	1.0 (24/24)

^a Descripción del sistema de canales atendiendo a la notación utilizada por la IZA (Internacional Zeolite Association), www.iza-online.org

Las estructuras AST, ASV y LTA están formadas por unidades D4R unidas entre sí directamente (LTA) o mediante un átomo tetraédrico (AST y ASV). Dicha disposición da lugar a un espacio microporoso en la estructura AST de dimensionalidad cero y está formado por cavidades con ventanas de acceso de 6 átomos tetraédricos, 6-MR, Membered Ring. La estructura, AST, mostrada en la Figura 5.1, está formada por dos posiciones cristalográficas cuyas características (multiplicidad y secuencia de coordinación) son mostradas en la Tabla 5.2.

El espacio microporoso tridimensional de la estructura ITH, mostrada en la Figura 5.7, está formado por tres sistemas de canales de 9- y 10-MR. La estructura está formada por nueve posiciones cristalográficas diferentes, Tabla 5.8.

La estructura IWR posee un sistema de canales tridimensional al que se accede por ventanas de 12- y 10-MR y cuya estructura es mostrada en la Figura 5.8. Dicha topología es obtenida mediante la unión de cuatro posiciones tetraédricas diferentes mostradas en la Tabla 5.9.

El espacio de canales más complejo, de las estructuras estudiadas, lo presenta la estructura IWW, Figura 5.9. Cuatro sistemas de canales se interconectan dando lugar a un espacio microporoso tridimensional al que se accede por ventanas de 8-, 10- y 12-MR. La estructura está formada por dieciséis posiciones cristalográficas diferentes cuyas características son mostradas en la Tabla 5.10.

La estructura ASV, mostrada en la Figura 5.2, posee un sistema de canales monodimensional al que se accede mediante cavidades formadas por 12 átomos tetraédricos, 12-MR. La estructura posee dos posiciones cristalográficas cuya descripción puede verse en la Tabla 5.3. Finalmente, la estructura LTA posee un sistema

Tabla 5.2 Descripción de las posiciones tetraédricas de la estructura AST. Las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R aparecen en **negrita**.

T_y	Multiplicidad	Secuencia de coordinación
T_1	16	4 9 19 34 48 66 96 127 151 183 232 281 316
T_2	4	4 12 18 28 52 78 88 112 162 204 220 254 328

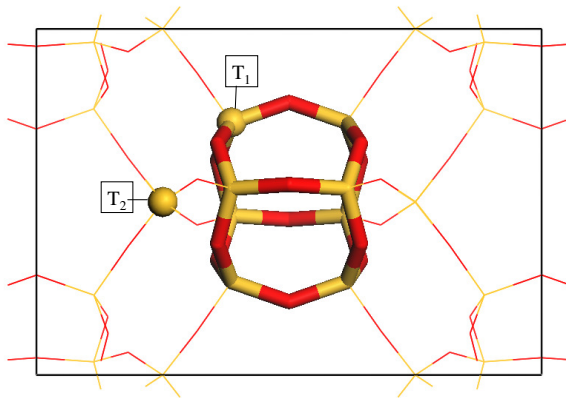


Figura 5.1 Estructura AST donde se indican las distintas posiciones tetraédricas y donde las posiciones pertenecientes a unidades D4R están resaltada

Tabla 5.3 Descripción de las posiciones tetraédricas de la estructura ASV. Las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R aparecen en **negrita**.

T_y	Multiplicidad	Secuencia de coordinación
T_1	4	4 12 18 26 52 84 100 118 162 210 248 284 332
T_2	16	4 9 19 35 52 72 100 131 163 201 244 290 340

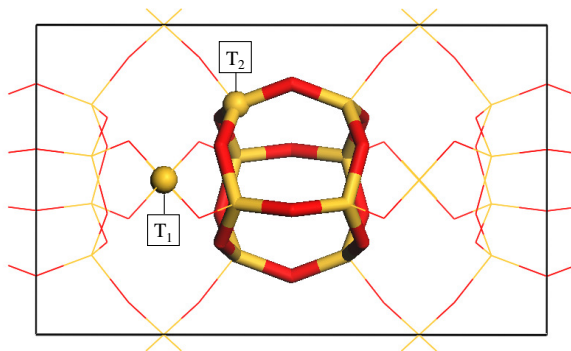


Figura 5.2 Estructura ASV donde se indican las distintas posiciones tetraédricas y donde las posiciones pertenecientes a unidades D4R están resaltadas.

Tabla 5.4 Descripción de las posiciones tetraédricas de la estructura LTA. Las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R aparecen en **negrita**.

T_y	Multiplicidad	Secuencia de coordinación
T_1	24	4 9 17 28 42 60 81 105 132 162 196 233 273

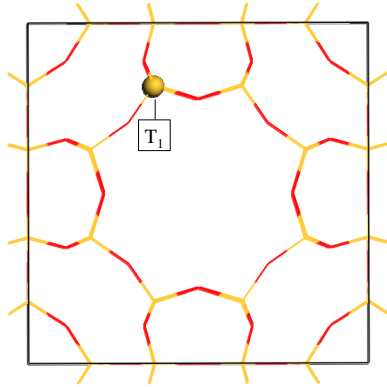


Figura 5.3 Estructura LTA donde se indican las distintas posiciones tetraédricas y donde las posiciones pertenecientes a unidades D4R están resaltadas.

Tabla 5.5 Descripción de las posiciones tetraédricas de la estructura BEA.

T_y	Multiplicidad	Secuencia de coordinación
T_1	8	4 11 18 29 48 80 107 133 160 203 267 308 346
T_2	8	4 11 18 29 48 77 106 134 160 204 258 309 359
T_3	8	4 10 21 32 49 76 109 137 170 207 252 314 359
T_4	8	4 10 21 32 49 74 105 139 173 204 249 308 367
T_5	8	4 10 19 32 51 77 105 133 167 207 257 309 352
T_6	8	4 10 19 32 51 75 102 133 170 208 249 305 360
T_7	4	4 12 17 30 54 77 106 134 160 212 260 299 342
T_8	8	4 12 18 31 51 76 109 133 164 210 257 302 356
T_9	4	4 12 19 32 48 75 112 134 164 206 260 311 360

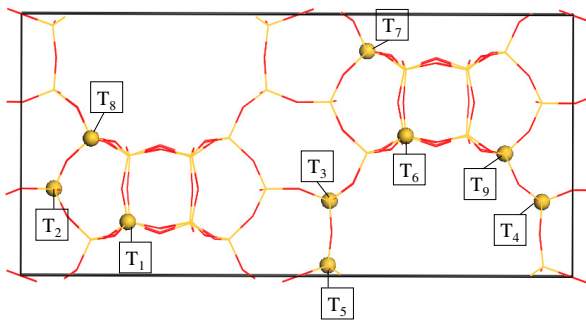


Figura 5.4 Estructura BEA donde se indican las distintas posiciones tetraédricas.

Tabla 5.6 Descripción de las posiciones tetraédricas de la estructura BEC. Las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R aparecen en **negrita**.

T_y	Multiplicidad	Secuencia de coordinación
T_1	16	4 9 18 32 50 71 96 129 167 199 231 283 345
T_2	8	4 12 17 30 48 71 98 126 156 198 240 289 330
T_3	8	4 11 20 28 41 70 103 127 150 188 242 298 344

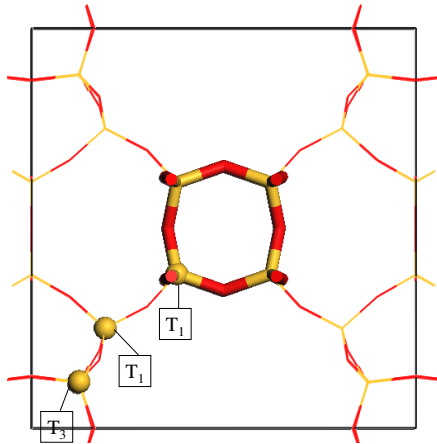


Figura 5.5 Estructura BEC donde se indican las distintas posiciones tetraédricas y donde las posiciones pertenecientes a unidades D4R están resaltadas

Tabla 5.7 Descripción de las posiciones tetraédricas de la estructura ISV. Las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R aparecen en **negrita**.

T_y	Multiplicidad	Secuencia de coordinación
T_1	16	4 9 18 32 50 71 96 129 167 200 234 286 348
T_2	16	4 12 17 30 48 72 99 128 160 199 246 295 339
T_3	8	4 11 20 28 42 74 110 132 150 195 258 309 345
T_4	16	4 9 18 32 50 72 97 128 167 203 236 287 351
T_5	8	4 11 20 28 41 70 105 131 154 188 240 302 358

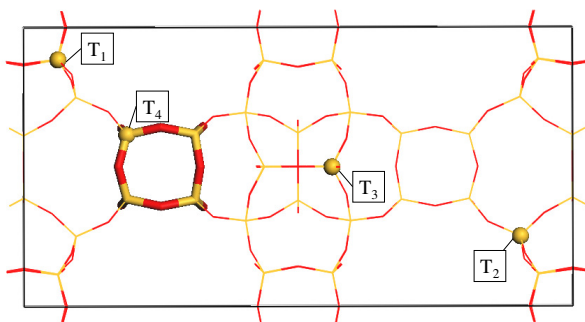


Figura 5.6 Estructura ISV donde se indican las distintas posiciones tetraédricas y donde las posiciones pertenecientes a unidades D4R están resaltadas.

Tabla 5.8 Descripción de las posiciones tetraédricas de la estructura ITH. Las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R aparecen en **negrita**.

T_y	Multiplicidad	Secuencia de coordinación
T_1	4	4 11 22 32 51 87 116 139 183 241 296 343 398
T_2	8	4 9 18 35 61 90 116 146 190 244 296 338 390
T_3	8	4 12 22 37 56 84 116 154 193 233 288 351 407
T_4	4	4 11 20 32 55 85 112 141 185 243 294 339 394
T_5	8	4 9 19 37 60 86 117 151 189 238 296 349 392
T_6	8	4 12 21 36 56 83 112 155 196 237 283 349 411
T_7	8	4 11 22 39 57 80 114 156 202 239 283 343 414
T_8	4	4 11 22 36 53 83 119 155 186 236 299 359 409
T_9	4	4 11 20 34 57 81 117 155 192 234 297 357 397

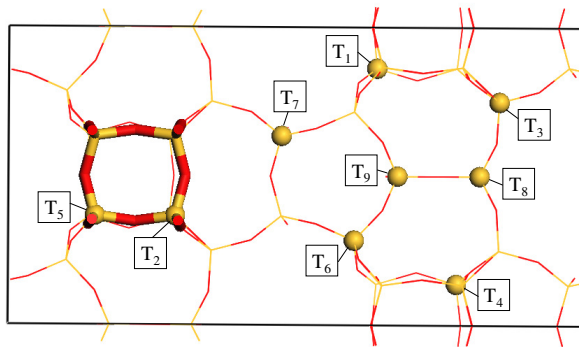


Figura 5.7 Estructura ITH donde se indican las distintas posiciones tetraédricas y donde las posiciones pertenecientes a unidades D4R están resaltadas.

Tabla 5.9 Descripción de las posiciones tetraédricas de la estructura IWR. Las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R aparecen en **negrita**.

T_y	Multiplicidad	Secuencia de coordinación
T_1	8	4 11 20 27 43 73 99 117 147 198 246 281 325
T_2	16	4 9 18 32 50 72 98 128 158 192 240 291 332
T_3	16	4 11 18 31 49 72 96 125 159 194 237 285 331
T_4	16	4 10 19 32 49 69 98 132 161 190 233 289 338

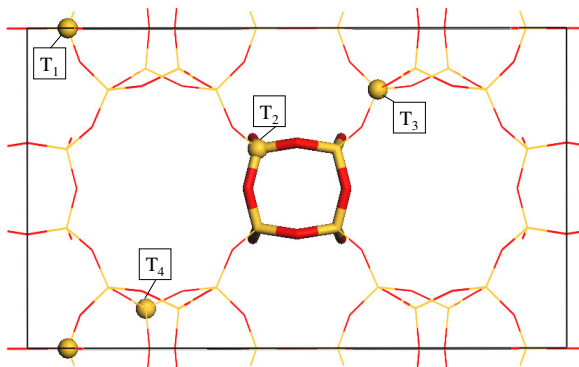


Figura 5.8 Estructura IWR donde se indican las distintas posiciones tetraédricas y donde las posiciones pertenecientes a unidades D4R están resaltadas.

Tabla 5.10 Descripción de las posiciones tetraédricas de la estructura IWW. Las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R aparecen en negrita.

T_y	Multiplicidad	Secuencia de coordinación
T₁	8	4 9 18 33 56 84 108 135 179 227 276 326 368
T₂	8	4 9 18 33 55 84 114 144 177 220 276 330 372
T₃	8	4 9 19 35 55 80 110 142 174 216 275 324 367
T₄	8	4 9 18 34 56 79 104 138 177 219 267 320 379
T ₅	4	4 11 20 29 50 82 104 129 180 220 277 321 366
T ₆	4	4 11 20 29 48 85 111 134 165 232 282 312 375
T ₇	4	4 11 22 28 50 80 110 126 174 217 268 326 372
T ₈	4	4 11 20 31 46 79 105 131 163 225 267 313 374
T ₉	8	4 12 21 36 53 76 106 143 179 224 271 325 384
T ₁₀	8	4 12 18 33 55 77 105 138 178 226 265 317 373
T ₁₁	8	4 12 20 36 55 75 106 138 176 219 265 327 381
T ₁₂	8	4 11 18 33 53 78 116 146 180 219 272 323 381
T ₁₃	8	4 11 24 38 52 77 108 143 181 211 271 342 383
T ₁₄	8	4 11 20 35 54 75 107 143 172 216 275 319 380
T ₁₅	8	4 11 21 34 56 76 106 145 190 225 265 320 384
T ₁₆	8	4 10 20 34 52 78 110 156 191 216 261 331 380

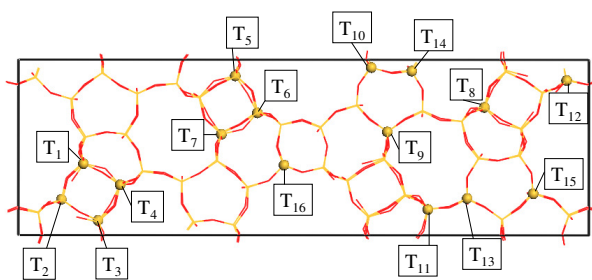


Figura 5.9 Estructura IWW donde se indican las distintas posiciones tetraédricas y donde las posiciones pertenecientes a unidades D4R están resaltadas.

de canales tridimensional con acceso mediante anillos de 8-MR, Figura 5.3, y sólo presenta una posición cristalográfica cuyo detalle es mostrado en la Tabla 5.4.

El sistema de canales de las estructuras BEA, BEC e ISV es similar y puede ser descrito como un sistema tridimensional formado por un sistema de canales bidimensional de 12-MR conectado con un segundo sistema de canales también de 12-MR. Las Figura 5.4, Figura 5.5 y Figura 5.6 muestran las estructuras BEA, BEC e ISV, respectivamente. Pese a la similitud del sistema de canales, las tres estructuras, BEA, BEC e ISV, presentan topologías diferentes formadas por nueve, tres y cinco posiciones tetraédricas tal y como puede observarse en las Tabla 5.5, Tabla 5.6 y Tabla 5.7.

Múltiples son las similitudes existentes entre las propiedades físicas y químicas (tipos de estructuras, enlaces,...) de los polimorfos TO_2 , siendo T Si o Ge. Sin embargo, existen diferencias entre las fases con Ge y Si originadas por el mayor carácter iónico de las redes GeO_2 respecto a las redes SiO_2 . Esto hace que en las redes formadas por átomos T tetracoordinados se observen menores distancias de enlace Si-O –entre 1.60 y 1.63 Å- que Ge-O –entre 1.70 y 1.80 Å; mientras que los ángulos Ge-O-Ge (~ 120-130°) son menores que los correspondientes ángulos Si-O-Si (~ 140-145°).

Un átomo de Ge fue introducido en cada una de las posiciones cristalográficas, T_y , de las estructuras AST, ASV, BEA, BEC, ISV, ITH, IWR, IWW y LTA obteniéndose las energías de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} , mostradas en las Tabla 5.11-Tabla 5.19, respectivamente. Las posiciones cristalográficas pertenecientes a las unidades D4R, T_{D4R} , son mostradas en negrita. Se desea estudiar la dependencia de la energía de sustitución, E_{def} , con la geometría inicial –previa incorporación del Ge- y con la geometría final –tras alojar Ge- de la posición cristalográfica.

Tabla 5.11 Energía de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} (eV), promedio de las distancias de enlace $\text{T}_y\text{-O}$, $\langle \text{T}_y\text{-O} \rangle$, (Å) y ángulos de enlace $\text{T}_y\text{-O-Si}$, $\langle \text{T}_y\text{-O-Si} \rangle$, (°), donde T_y es Si o Ge en la estructura AST. Las posiciones, T, pertenecientes a unidades D4R aparecen en negrita.

	E_{def} (eV)	$\langle \text{Si-O} \rangle$	$\langle \text{Ge-O} \rangle$	$\langle \text{Si-O-Si} \rangle$	$\langle \text{Ge-O-T} \rangle$
T₁	6,88	1,605	1,713	149,1	144,9
T ₂	6,85	1,600	1,710	153,1	145,0

Tabla 5.12 Energía de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} (eV), promedio de las distancias de enlace $\text{T}_y\text{-O}$, $\langle \text{T}_y\text{-O} \rangle$, (Å) y ángulos de enlace $\text{T}_y\text{-O-Si}$, $\langle \text{T}_y\text{-O-Si} \rangle$, (°), donde T_y es Si o Ge en la estructura ASV. Las posiciones, T, pertenecientes a unidades D4R aparecen en negrita.

	E_{def} (eV)	$\langle \text{Si-O} \rangle$	$\langle \text{Ge-O} \rangle$	$\langle \text{Si-O-Si} \rangle$	$\langle \text{Ge-O-T} \rangle$
T ₁	6,34	1,625	1,740	134,2	130,8
T₂	6,79	1,611	1,720	144,4	141,5

Tabla 5.13 Energía de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} (eV), promedio de las distancias de enlace $\text{T}_y\text{-O}$, $\langle \text{T}_y\text{-O} \rangle$, (Å) y ángulos de enlace $\text{T}_y\text{-O-Si}$, $\langle \text{T}_y\text{-O-Si} \rangle$, (°), donde T_y es Si o Ge en la estructura BEA.

	E_{def} (eV)	$\langle \text{Si-O} \rangle$	$\langle \text{Ge-O} \rangle$	$\langle \text{Si-O-Si} \rangle$	$\langle \text{Ge-O-T} \rangle$
T ₁	6,96	1,597	1,718	154,1	145,8
T ₂	6,96	1,599	1,713	154,7	147,7
T ₃	6,87	1,600	1,715	149,2	143,4
T ₄	6,86	1,601	1,713	148,6	143,6
T ₅	6,84	1,602	1,715	148,5	144,6
T ₆	6,84	1,602	1,718	148,1	144,7
T ₇	6,86	1,601	1,710	148,8	143,8
T ₈	6,80	1,602	1,715	149,6	142,8
T ₉	6,76	1,603	1,720	149,8	142,9

Tabla 5.14 Energía de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} (eV), promedio de las distancias de enlace $\text{T}_y\text{-O}$, $\langle \text{T}_y\text{-O} \rangle$, (Å) y ángulos de enlace $\text{T}_y\text{-O-Si}$, $\langle \text{T}_y\text{-O-Si} \rangle$, (°), donde T_y es Si o Ge en la estructura BEC. Las posiciones, T, pertenecientes a unidades D4R aparecen en negrita.

	E_{def} (eV)	$\langle \text{Si-O} \rangle$	$\langle \text{Ge-O} \rangle$	$\langle \text{Si-O-Si} \rangle$	$\langle \text{Ge-O-T} \rangle$
T₁	6,82	1,608	1,720	146,4	141,1
T ₂	6,80	1,605	1,715	148,6	143,3
T ₃	6,99	1,599	1,710	155,4	149,8

Tabla 5.15 Energía de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} (eV), promedio de las distancias de enlace $\text{T}_y\text{-O}$, $\langle \text{T}_y\text{-O} \rangle$, (Å) y ángulos de enlace $\text{T}_y\text{-O-Si}$, $\langle \text{T}_y\text{-O-Si} \rangle$, (°), donde T_y es Si o Ge en la estructura ISV. Las posiciones, T, pertenecientes a unidades D4R aparecen en negrita.

	E_{def} (eV)	$\langle \text{Si-O} \rangle$	$\langle \text{Ge-O} \rangle$	$\langle \text{Si-O-Si} \rangle$	$\langle \text{Ge-O-T} \rangle$
T₁	6,80	1,609	1,720	147,2	142,2
T ₂	6,80	1,605	1,715	148,7	143,5
T ₃	6,98	1,598	1,715	154,8	148,6
T₄	6,84	1,608	1,718	147,0	141,9
T ₅	6,99	1,598	1,715	155,4	148,4

Tabla 5.16 Energía de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} (eV), promedio de las distancias de enlace $\text{T}_y\text{-O}$, $\langle \text{T}_y\text{-O} \rangle$, (Å) y ángulos de enlace $\text{T}_y\text{-O-Si}$, $\langle \text{T}_y\text{-O-Si} \rangle$, (°), donde T_y es Si o Ge en la estructura ITH. Las posiciones, T, pertenecientes a unidades D4R aparecen en negrita.

	E_{def} (eV)	$\langle \text{Si-O} \rangle$	$\langle \text{Ge-O} \rangle$	$\langle \text{Si-O-Si} \rangle$	$\langle \text{Ge-O-T} \rangle$
T ₁	7,03	1,593	1,705	154,3	150,5
T₂	6,85	1,602	1,718	146,2	141,6
T ₃	6,90	1,595	1,713	153,3	147,2
T ₄	7,18	1,589	1,703	161,1	156,6
T₅	6,79	1,606	1,720	146,3	142,6
T ₆	6,83	1,600	1,718	148,9	144,0
T ₇	6,86	1,601	1,718	149,7	144,0
T ₈	6,92	1,595	1,710	153,6	148,3
T ₉	6,94	1,599	1,713	154,8	150,7

Tabla 5.17 Energía de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} (eV), promedio de las distancias de enlace $\text{T}_y\text{-O}$, $\langle \text{T}_y\text{-O} \rangle$, (Å) y ángulos de enlace $\text{T}_y\text{-O-Si}$, $\langle \text{T}_y\text{-O-Si} \rangle$, (°), donde T_y es Si o Ge en la estructura IWR. Las posiciones, T, pertenecientes a unidades D4R aparecen en negrita.

	E_{def} (eV)	$\langle \text{Si-O} \rangle$	$\langle \text{Ge-O} \rangle$	$\langle \text{Si-O-Si} \rangle$	$\langle \text{Ge-O-T} \rangle$
T ₁	7,04	1,593	1,710	155,6	150,6
T₂	6,78	1,606	1,720	145,5	141,4
T ₃	6,81	1,603	1,715	146,5	142,5
T ₄	6,84	1,604	1,718	146,5	142,3

Tabla 5.18 Energía de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} (eV), promedio de las distancias de enlace $\text{T}_y\text{-O}$, $\langle \text{T}_y\text{-O} \rangle$, (Å) y ángulos de enlace $\text{T}_y\text{-O-Si}$, $\langle \text{T}_y\text{-O-Si} \rangle$, (°), donde T_y es Si o Ge en la estructura IWW. Las posiciones, T, pertenecientes a unidades D4R aparecen en negrita.

	E_{def} (eV)	$\langle \text{Si-O} \rangle$	$\langle \text{Ge-O} \rangle$	$\langle \text{Si-O-Si} \rangle$	$\langle \text{Ge-O-T} \rangle$
T₁	6,78	1,611	1,720	145,5	140,9
T₂	6,75	1,612	1,725	146,0	141,3
T₃	6,80	1,609	1,718	146,9	141,7
T₄	6,83	1,608	1,718	146,4	141,2
T ₅	7,10	1,592	1,705	154,8	150,0
T ₆	7,04	1,592	1,708	155,3	150,5
T ₇	7,15	1,589	1,703	161,1	155,0
T ₈	7,12	1,595	1,708	153,9	150,1
T ₉	6,93	1,597	1,710	155,2	146,9
T ₁₀	6,80	1,605	1,715	147,4	141,6
T ₁₁	6,83	1,603	1,715	149,4	144,4
T ₁₂	6,79	1,607	1,718	146,2	141,9
T ₁₃	6,85	1,603	1,715	151,9	144,6
T ₁₄	6,86	1,607	1,720	150,1	145,6
T ₁₅	6,84	1,606	1,718	149,1	143,8
T ₁₆	6,86	1,608	1,718	147,1	142,8

Tabla 5.19 Energía de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} (eV), promedio de las distancias de enlace $\text{T}_y\text{-O}$, $\langle \text{T}_y\text{-O} \rangle$, (Å) y ángulos de enlace $\text{T}_y\text{-O-Si}$, $\langle \text{T}_y\text{-O-Si} \rangle$, (°), donde T_y es Si o Ge en la estructura LTA. Las posiciones, T, pertenecientes a unidades D4R aparecen en negrita.

	E_{def} (eV)	$\langle \text{Si-O} \rangle$	$\langle \text{Ge-O} \rangle$	$\langle \text{Si-O-Si} \rangle$	$\langle \text{Ge-O-T} \rangle$
T₁	6,90	1,604	1,713	150,2	145,3

5.3.1.1. Influencia de la geometría inicial en la energía de sustitución Si→Ge.

Inicialmente se analizará la influencia de la geometría inicial de cada estructura en la energía de sustitución, E_{def} mediante el uso del promedio de las distancias $\text{Si}_y\text{-O}$ y ángulos de enlace $\text{Si}_y\text{-O-Si}$ $\langle \text{Si}_y\text{-O} \rangle$ y $\langle \text{Si}_y\text{-O-Si} \rangle$, respectivamente- de las estructuras puramente silíceas, mostradas en las Tabla 5.11-Tabla 5.19. La variación de la energía de sustitución $\text{Si}_y \rightarrow \text{Ge}_y$, E_{def} , con el promedio de la distancia de enlace $\text{Si}_y\text{-O}$, $\langle \text{Si}_y\text{-O} \rangle$, se muestra en la. Se puede observar como aquellas posiciones tetraédricas que poseen una mayor distancia de enlace promedio tienen una menor energía de sustitución, mientras que aquellas posiciones con menores distancias de enlace poseen mayores energías de sustitución, indicando así una posible localización preferencial de los átomos de Ge donde estarían favorecidas las posiciones tetraédricas con menor energía de sustitución. La menor energía de sustitución, 6.34 eV, es presentada por la posición T₁ de la estructura ASV que tiene la mayor distancia de enlace promedio, 1.625 Å, mientras que la mayor energía de sustitución, 7.18 eV, es presentada por la posición T₄ de la estructura ITH que tiene el menor promedio de distancia de enlace, 1.589 Å. Debido a la elongación del enlace T-O en la sustitución Si→Ge las posiciones con una mayor distancia Si-O podrían estar favorecidas en la incorporación de Ge al necesitar una menor deformación de la distancia T-O para alojar el átomo de Ge.

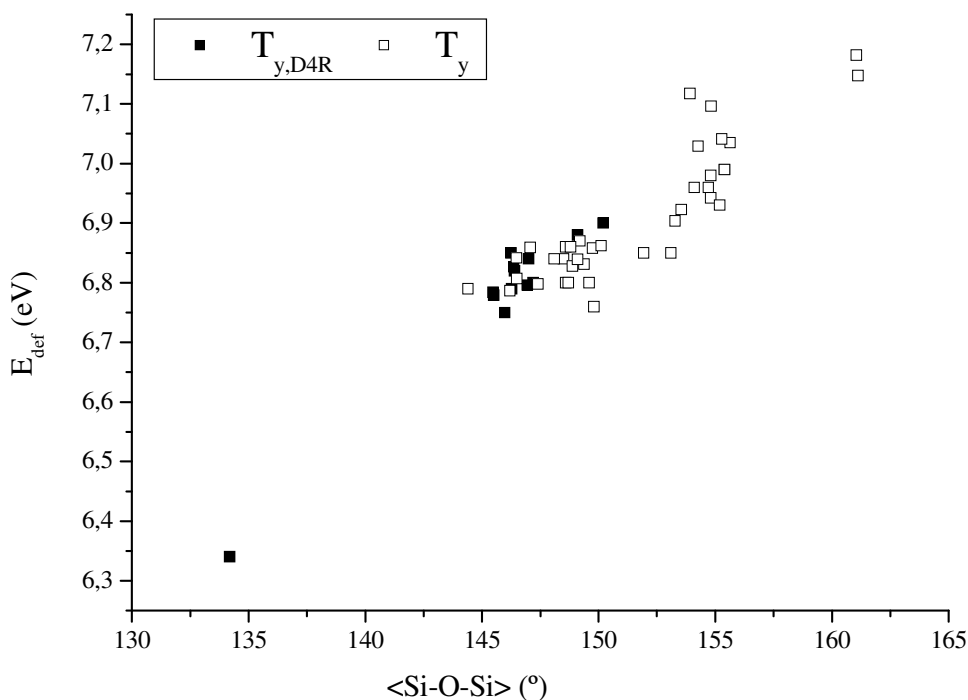
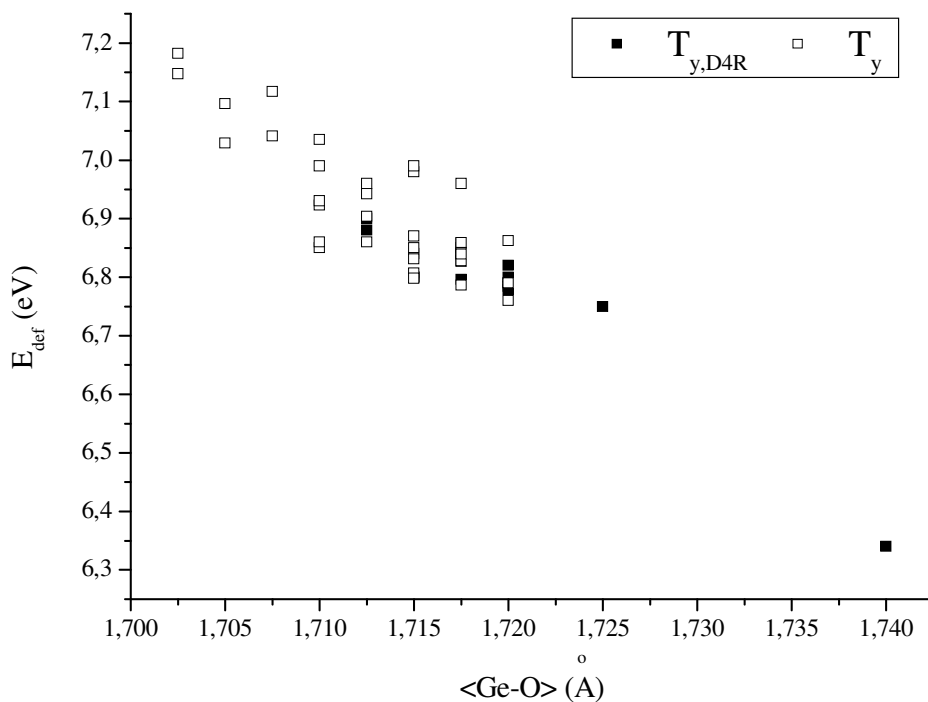


Figura 5.11 Dependencia de la energía de sustitución Si→Ge, E_{def} (eV), con el promedio del ángulo de enlace Si_y-O-Si, $\langle Si_y-O-Si \rangle$ (°).

Así, el hecho de que las menores energías de deformación sean obtenidas para aquellas posiciones tetraédricas que en los materiales puramente silíceos poseen distancias T-O y ángulos de enlace T-O-T más próximos a los observados en los materiales que contienen Ge podría indicar la preferencia en la sustitución Si→Ge en dichas posiciones debido a que sería necesaria una menor deformación de la geometría local del entorno donde el átomo de Ge se aloje.

5.3.1.2. Influencia de la geometría final en la energía de sustitución Si→Ge.

Además de estudiar la influencia de la geometría del entorno local de la posición T_y previa sustitución Si_y→Ge_y, se consideró necesario analizar la influencia de la geometría tras la incorporación del átomo de germanio. Tras la introducción del átomo de Ge en la red se obtuvo el promedio de las distancias Ge_y-O y de los ángulos



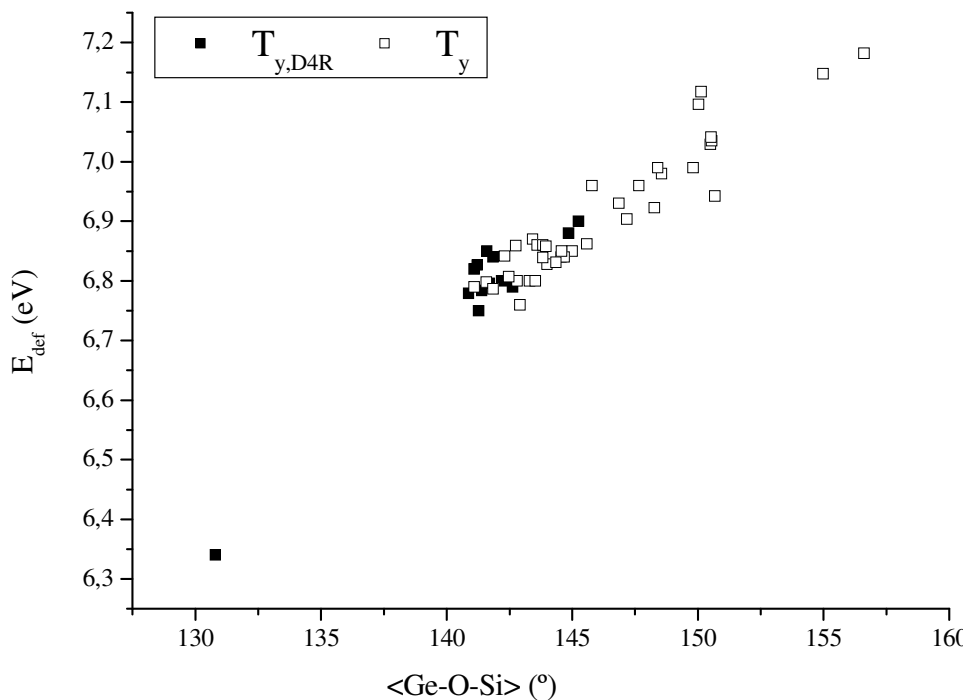


Figura 5.13 Dependencia de la energía de sustitución Si→Ge, E_{def} (eV), con el promedio del ángulo de enlace Ge_y-O-Si, $\langle Ge_y-O-Si \rangle$ (°).

substitución Si→Ge mantiene la misma tendencia con la distancia promedio Ge-O que la observada anteriormente para la distancia promedio Si→O. La posición T₁ de la estructura ASV exhibe la menor energía de sustitución y la máxima distancia de enlace promedio $\langle Ge-O \rangle$, 1.740 Å. Por otro lado, la mínima distancia $\langle Ge-O \rangle$, 1.703 Å, es mostrada por las posiciones T₄ de la estructura ITH y T₇ de la estructura IWW que poseen las máximas energías de sustitución, E_{def} : 7.18 y 7.15 eV, respectivamente. Posteriormente se analizó la influencia del promedio del ángulo de enlace Ge-O-Si en la energía de sustitución Si →Ge, atendiendo a los datos presentados en las Tabla 5.11-Tabla 5.19. Al igual que se observa experimentalmente una disminución en el valor del ángulo T-O-T al incorporar Ge en la estructura, los valores obtenidos como todas las posiciones tetraédricas disminuyen el valor del ángulo promedio T_y-O-Si tras la

incorporación del átomo de Ge. La variación de la energía de sustitución, E_{def} , con el promedio de los ángulos de enlace Ge_y-O-Si , $\langle Ge_y-O-Si \rangle$, es representada en la Figura 5.13 y se observa el aumento de la energía de sustitución con $\langle Ge_y-O-Si \rangle$ y se podría pensar en una distribución preferencial de Ge en las estructuras zeolíticas donde estarían favorecidas las estructuras con menores ángulos $\langle Ge_y-O-Si \rangle$.

Por tanto, se observa que no sólo es importante la geometría local de la estructura antes de incorporar el átomo de Ge, sino la geometría final de la posición tetraédrica tras la sustitución isomórfica de Si por Ge. Ambas influencias pueden ser descritas de forma análoga y según los resultados presentados estarán termodinámicamente favorecidas para la sustitución $Si_y \rightarrow Ge_y$ aquellas posiciones tetraédricas, T_y , con mayor promedio de distancias de enlace T_y-O y menor promedio de los ángulos de enlace T_y-O-Si .

5.3.2. Localización preferencial del Ge en las unidades D4R

Una vez estudiada la variación del coste energético de sustitución en las distintas posiciones tetraédricas, se analizará la aparente localización preferencial del Ge en las posiciones tetraédricas pertenecientes a las unidades D4R observada experimentalmente.

Una inspección más detallada de las Figura 5.11 y Figura 5.13 permite analizar la tendencia observada experimental de localización preferencial de los átomos de Ge en las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R. Las energías de sustitución de las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R están comprendidas entre 6.75 y 6.90 eV (ver Tabla 5.11-Tabla 5.19); mientras que las posiciones tetraédricas no pertenecientes a unidades D4R, excepto T_1 en ASV, presentan valores de energía entre 6.76 y 7.18 eV. La posición T_1 de la estructura ASV, la cual no pertenece a unidades

D4R, presenta valores aparentemente anómalos y será temporalmente excluida de la discusión. Así, se puede observar como las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R presentan bajas energías de sustitución, E_{def} , estando termodinámicamente favorecidas en la incorporación de átomos de Ge en la red. Las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R presentan bajos promedios de ángulos de enlace Si-O-Si previa incorporación del Ge tal y como puede observarse en las Tabla 5.11-Tabla 5.19. Las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R, T_{D4R} , presentan distancias T-O más largas y ángulos T-O-Si menores que las posiciones T no pertenecientes a unidades D4R, tanto antes como después de la incorporación de Ge en la red. El promedio de las distancias de enlace Si-O, en ausencia de Ge en la red, para las posiciones T_{D4R} está comprendido entre 1.602 Å (T_2 en ITH) y 1.612 Å (T_2 en IWW) frente al rango entre 1.589 (T_4 en ITH y T_7 en IWW) y 1.608 Å (T_{16} en IWW) observado para las posiciones T no pertenecientes a unidades D4R. Así, el promedio de los ángulos de enlace previa sustitución de Ge, para las posiciones T_{D4R} , $\langle Si-O-Si \rangle$, está comprendido entre 144.4° (T_2 en ASV) y 149.1° (T_1 en AST), mientras que el rango para las posiciones tetraédricas no pertenecientes a unidades D4R está entre 142.8° (T_{12} en IWW) y 161.1° (T_4 en ITH). Esta tendencia se mantiene tras la incorporación del átomo de Ge en la red y las posiciones tetraédricas de las unidades D4R, T_{D4R} , presentan mayores distancias de enlace Ge-O y menores ángulos Ge-O-Si. El promedio de las distancias de enlace Ge-O, $\langle Ge-O \rangle$, en posiciones T_{D4R} está comprendido entre 1.713 (T_1 en AST) y 1.725 Å (T_2 en IWW); mientras que el promedio en posiciones no pertenecientes a unidades D4R está entre 1.703 (T_4 en ITH) y 1.720 Å (T_9 en BEA y T_{14} en IWW). El rango del promedio de los ángulos de enlace Ge-O-Si, $\langle Ge-O-Si \rangle$, de las posiciones T_{D4R} está entre 140.9 y 144.9° (T_1 en IWW y T_1 en AST, respectivamente) y

entre 141.6 y 156.6° (T_{10} en IWW y T_4 en ITH) para las posiciones T no pertenecientes a unidades D4R.

Ahora, a la vista de las Figura 5.10, Figura 5.11, Figura 5.12, Figura 5.13 es posible analizar fácilmente la, aparentemente anómala, conducta de la posición T_1 de la estructura ASV. Para ello es necesario tener en cuenta que no solamente las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades tetraédricas presentan bajas energías de sustitución, sino cualesquiera posiciones tetraédricas con similares características. Así, la posición T_1 de la estructura ASV presenta una baja energía de sustitución, 6.34 eV, y sus valores de distancias y ángulos de enlace son similares a los de las posiciones tetraédricas. Por ejemplo, para dicha posición el promedio de los ángulos de enlace Ge-O-Si, $\langle \text{Ge-O-Si} \rangle$, es de 130.8°. Otro ejemplo lo encontramos en la posición T_9 de la estructura BEA –estructura que no contiene unidades D4R en su estructura- presenta una baja energía de sustitución, 6.76 eV, y un valor de 142.9° para el ángulo promedio $\langle \text{Ge-O-Si} \rangle$.

Por tanto, es importante destacar que esta localización preferencial del Ge en las posiciones pertenecientes a unidades D4R^[3,15,31,32] es una particularización de las tendencias generales indicadas anteriormente. Así, todas las posiciones tetraédricas que presenten mayores distancias de enlace T-O y menores ángulos T-O-Si son termodinámicamente favorables para la incorporación de Ge en su estructura.

Un caso interesante de estudio es la estructura BEA –que no contiene unidades D4R-, la cual puede obtenerse como silicato y como silicogermanato. Pese a la ausencia de posiciones T_{D4R} , tal y como se indicó anteriormente, esta estructura tiene posiciones tetraédricas con energías de sustitución Si→Ge similares a las observadas en posiciones pertenecientes a unidades D4R. La posición T_9 y T_8 presentan valores de 6.76 y 6.80 eV, respectivamente. Esto indicaría que el Ge podría localizarse de forma

preferencial en dichas posiciones por sus características geométricas, aunque no pertenezcan a una unidad D4R y, por tanto, sería posible la incorporación de Ge en la estructura con un bajo coste energético pese a la ausencia de unidades D4R en la estructura.

Otra estructura que presenta características interesantes de analizar en su incorporación de Ge es la estructura ASV, la cual sólo ha podido ser sintetizada como germanato. Las dos posiciones tetraédricas T_1 y T_2 , cristalográficamente diferentes, que presenta esta estructura tiene bajas energías de sustitución, 6.34 y 6.79 eV, respectivamente. Según el análisis realizado por O'Keeffe y Yaghi^[29] sobre estructuras formadas por unidades D4R la estructura ASV presenta una geometría favorable (bajos ángulos T-O-T) para su obtención como germanato pero no como silicato, lo cual concuerda con los bajos valores de ángulos $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ obtenidos, 134.2 y 144.4° (ver Tabla 5.12). Así, debido a los bajos valores de los ángulos de enlace Ge-O-Si dicha estructura es favorable para la incorporación de germanio en ambas posiciones tetraédricas y podría favorecer su obtención como germanato.

Además, según el análisis realizado sobre la energía de sustitución $\text{Si} \rightarrow \text{Ge}$ podemos considerar que la incorporación de átomos de Ge daría lugar a la formación de subunidades con bajos ángulos Ge-O-Si, como es el caso de las unidades D4R y esto permite racionalizar la localización preferencial del Ge en las unidades D4R debido a sus características geométricas -independientemente del tipo de estructura analizada- y el papel del Ge como agente director de estructura favoreciendo la formación de zeolitas que contengan unidades D4R.

5.3.3. Estabilidad termodinámica de las Si,Ge-zeolitas

Los recientes estudios calorimétricos realizados por Li y col.^[27] sobre las Si,Ge – zeolitas de estructura BEA, BEC e ISV mostraban una correlación entre el calor de formación y el volumen molar. Además, observada una correlación entre el contenido de Ge en la muestra y el calor de formación. Sin embargo, el rango de contenido de Ge estudiado no permite analizar la conducta de los materiales en todo el rango de composición. El objetivo planteado en este apartado es el de validar una metodología que permita realizar el estudio de las propiedades energéticas de las Si,Ge-zeolitas al variar el contenido en Ge presente en el material en todo el rango de composición.

Para ello, la energía de formación, $\Delta E_{f,x}$, de las estructuras BEA, BEC e ISV –que representa la estabilidad relativa entre el α -cuarzo y el correspondiente material zeolítico- fue obtenida atendiendo a la Ec 5.8 para los siguientes contenidos en Ge: (i) $x = 0.000$ -silicato-, (ii) $x = 0.125$, (iii) $x = 0.438$, (iv) $x = 0.750$ y (v) $x = 1.000$ -germanato-, siendo $x = Ge/(Si + Ge)$, $x \in [0, 1]$, y donde los átomos de Ge fueron distribuidos de forma aleatoria en las posiciones de los átomos de Si, en ausencia de agente director de estructura orgánico. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.20. Tal y como se observa experimentalmente, para cada estructura las energías de formación de las composiciones puramente silíceas, $\Delta E_{f,0.000}$, son menores que las energías de formación de silicogermanatos, $\Delta E_{f,0.125}$, $\Delta E_{f,0.438}$, $\Delta E_{f,0.750}$, y germanatos, $\Delta E_{f,1.000}$. Las menores energías de formación observadas para las estructuras BEA, BEC e ISV son 8.3, 9.9 y 10.4 kJ/mol , respectivamente, correspondientes a $\Delta E_{f,0.000}$. La variación de la energía de formación, $\Delta E_{f,x}$, con el contenido de Ge, x , mostrada en la Figura 5.14 permite observar como un aumento en la cantidad de Ge presente en la

estructura produce un aumento en la energía de formación para todas las estructuras estudiadas y en todo el rango de composición, $\Delta E_{f,0.000} < \Delta E_{f,0.125} < \Delta E_{f,0.438} < \Delta E_{f,0.750} < \Delta E_{f,1.000}$, tal y como se observa experimentalmente.^[27]

Tabla 5.20 Energías de formación teórica, $\Delta E_{f,x}$ (kJ/mol), para las estructuras BEA, BEC e ISV obtenidas mediante la Ec 5.8 para los distintos contenidos en Ge, x (0.000, 0.125, 0.438, 0.750 y 1.000), siendo $x = Ge/(Si + Ge)$.

<i>Estructura</i>	$\Delta E_{f,0.000}$	$\Delta E_{f,0.125}$	$\Delta E_{f,0.438}$	$\Delta E_{f,0.750}$	$\Delta E_{f,1.000}$
BEA	8.3	9.1	12.3	15.5	18.3
BEC	9.9	10.4	12.9	16.3	18.0
ISV	10.4	11.2	14.6	17.3	18.5

La Tabla 5.21 muestra las energías de formación calculadas para el mismo contenido de Ge en la estructura que el utilizado experimentalmente en la medida de las entalpías de formación mediante extrapolación de los valores obtenidos anteriormente y mostrados en la Tabla 5.20. Las energías de formación, $\Delta E_{f,x}$, fueron comparadas con las entalpías de formación experimentalmente, $\Delta H_{f,x}$, en la Figura 5.15 donde se observa como las tendencias observadas experimentalmente son confirmadas por los valores calculados de forma teórica. Desde un punto de vista cuantitativo las diferencias en energía entre los valores experimentales y los calculados están entre 4-9 kJ/mol para los silicogermanatos y entre 1-6 kJ/mol para los silicatos. Considerando las múltiples aproximaciones introducidas en el modelo, para obtener las energías de formación, se considera que un acuerdo razonable es alcanzado y se utilizará la energía

de formación, $\Delta E_{f,x}$, para realizar el estudio de las propiedades energéticas de las Si,Ge-zeolitas.

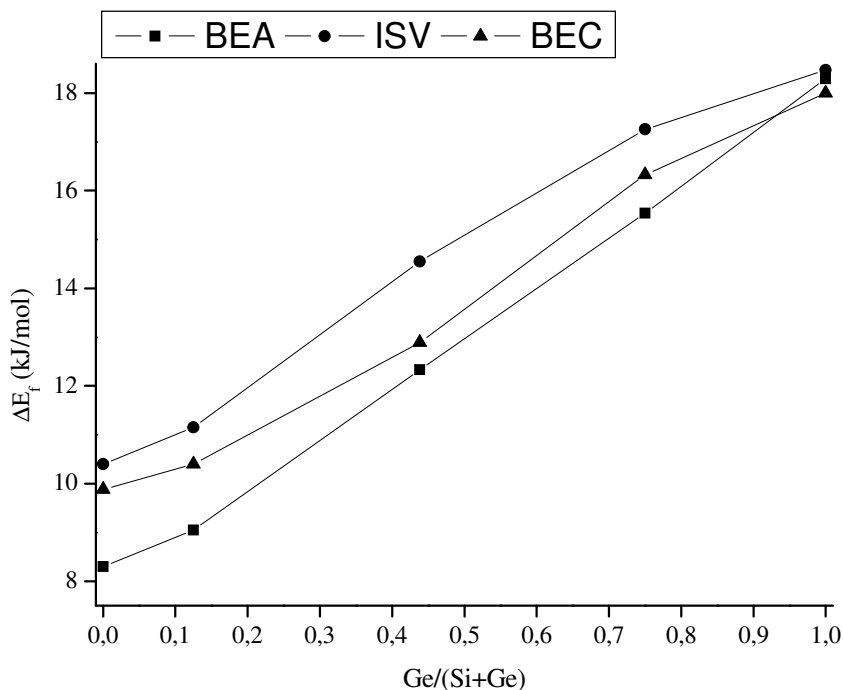


Figura 5.14 Energía de formación calculada, ΔE_f , para las estructuras BEA, BEC e ISV para las diferentes composiciones estudiadas (valores obtenidos de la Tabla 5.20).

Según los resultados mostrados en la Tabla 5.20 y la Figura 5.14 puede observarse como la estructura BEA es la fase más estable para casi todo el rango de composición de Ge. Sin embargo, para altos contenidos en germanio, la estructura BEC comienza a ser ligeramente más estable. También puede verse como la estructura ISV es la menos estable termodinámicamente excepto a altos contenidos de Ge, donde las tres estructuras poseen valores muy próximos de energía. El hecho de que la estructura BEA se muestre como la más estable en gran parte del rango de composición hace necesario plantearse

por qué dicha estructura no se ha podido sintetizar a altos contenidos de Ge, siendo las fases ISV o BEC las que se obtienen en tales condiciones de síntesis. La respuesta a esta pregunta podría estar relacionada con la distribución preferencial de Ge en las unidades D4R indicada anteriormente en el estudio de la energía de sustitución $\text{Si} \rightarrow \text{Ge}$. Así, si las unidades D4R tienden a formarse durante la nucleación de los silicogermanatos^[40] y la estructura final crece alrededor de las unidades D4R, entonces las estructuras BEC e ISV (ambas contienen unidades D4R) estarán favorecidas frente a la estructura BEA (no contiene unidades D4R) a altos contenidos en Ge.

Tabla 5.21 Entalpía de formación experimental, $\Delta H_{f,x}$ (kJ/mol), y energía de formación teórica, $\Delta E_{f,x}$ (kJ/mol), para las estructuras AST, BEA, BEC e ISV para los diferentes contenidos en Ge, $x = \text{Ge}/(\text{Si} + \text{Ge})$.

Estructura	Referencia	x	$\Delta H_{f,x}$	$\Delta E_{f,x}$ ¹
BEA	[26]	0.0	9.3	8.3
ISV	[26]	0.0	14.4	10.4
BEA	[27]	0.083	14.6	8.8
ISV	[27]	0.1	18.5	10.8
ISV	[27]	0.17	20.1	11.6
BEC	[27]	0.12	17.2	10.4
BEC	[27]	0.2	19.7	11.0
BEC	[27]	0.42	21.0	12.7

¹ Valores extrapolados de los datos mostrados en la Tabla 5.20

La Figura 5.14 muestra que a pesar de la mayor estabilidad de la estructura BEA frente a la estructura BEC, dicha estabilidad relativa disminuye aproximadamente entorno al valor de $x = 0.450$ y por lo tanto, desde un punto de vista termodinámico, sería experimentalmente y a bajos contenidos en Ge es la estructura BEA la que se obtiene en la síntesis.^[26] A contenidos intermedios de Ge, entre 0.4 y 0.8 (ver Figura 5.14), la

estructura BEA es ligeramente más estable que la estructura BEC y las interacciones entre la zeolita y el agente director de estructura orgánico –no tenidas en cuenta en este estudio- podrían ser cruciales en la estabilización de uno u otro sistema. Quizás, con la selección de un ADE orgánico selectivo pueda ser posible la obtención de la estructura BEA. Análogamente, la estructura BEC es más estable que la estructura ISV a altos contenidos en Ge, pero dichas diferencias disminuyen con composición puramente silíceo y, de hecho, experimentalmente se observa que es más fácil obtener Si-ISV que Si-BEC.^[26]

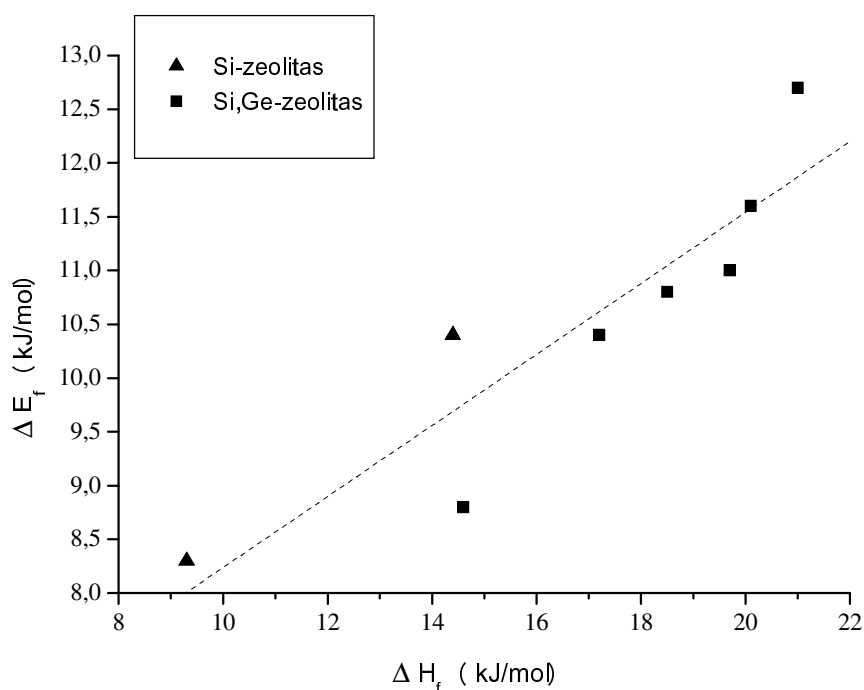


Figura 5.15 Energía de formación teórica, ΔE_f , frente a la entalpía de formación experimental, ΔH_f , (valores obtenidos de la Tabla 5.21)

En el caso de los germanatos (ver Tabla 5.20 y Figura 5.14) la estructura más estable es BEC y esto correlaciona bien con la observación experimental debido a que solamente dicha estructura ha sido obtenida con composición GeO_2 .^[24]

Por tanto, los resultados obtenidos en este apartado permiten reproducir las tendencias de los calores de formación de los silicatos y silicogermanatos de las estructuras BEA, BEC e ISV, y permite predecir las fases más estables en diferentes rangos de composición. Esto permitió corroborar la síntesis preferencial de la estructura Si,Ge-BEA a bajos contenidos en Ge con respecto a las estructuras BEC e ISV, mientras que a altos contenidos en Ge es la estructura BEC la que se presenta como fase más favorable, tal y como se observa experimentalmente. La aplicación de esta metodología fue validada y puede ser utilizada como herramienta predictiva en el estudio de otros silicogermanatos de coordinación tetraédrica.

Bibliografía

- [1] Davis, M. E.; Lobo, R. F. *Chem. Mater.* 1992, 4, 756.
- [2] Skuja, L. J. *J. Non-Cryst. Solids* 1998, 239, 16.
- [3] Baerlocher, Ch.; Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th ed., (Elsevier), Amsterdam, 2001; <http://www.iza-online.org>.
- [4] Tripathi, A.; Kim, S. J.; Johnson, G. M.; Parise, J. B. *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 42, 445.
- [5] Tripathi, A.; Parise, J. B. *Microporous Mesoporous Mater.* 2002, 52, 65.
- [6] Belokoneva, E. L.; Uvarova, T. G.; Demýanets, L. N.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 1986, 31, 516.
- [7] Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; Meier, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 195.
- [8] Johnson, G. M.; Tripathi, A.; Parise, J. B. *Chem. Mater.* 1999, 11, 10.
- [9] Sokolov, Yu. A.; Maksimov, B. A.; Ilyukhin, V. V.; Belov, N. V. *Sov. Phys. Dokl.* 1978, 23, 789.
- [10] Tripathi, A.; Johnson, G. M.; Kim, S. J.; Parise, J. B. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 451.
- [11] Wiebcke, M.; Sieger, P.; Felsche, J.; Engelhardt, G.; Behrens, P.; Schefer, J. Z. *Anorg. Allog. Chemie* 1993, 619, 1321.
- [12] Johnson, G. M.; Tripathi, A.; Parise, J. B. *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 28, 139.
- [13] Wang, Y.; Song, J.; Gies, H. *Solid State Sci.* 2003, 5, 1421.
- [14] Kosslick, H.; Tuan, V. A.; Friche, R.; Oeuker, Ch.; Pilz, W.; Storek, W. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 5678.
- [15] Blasco, T.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Vidal-Moya, J. A.; Zicovich-Wilson, C. M. *J. Phys. Chem. B* 2002, 160, 2634.
- [16] Corma, A.; Puche, M.; Rey, F.; Sankar, G.; Teat, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 1156.

- [17] Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Martínez-Triguero, J.; Rey, F.; Rius, J. *Nature* 2002, 418, 514.
- [18] Corma, A.; Rey, F.; Rius, J.; Sabater, M. J.; Valencia, S. *Nature* 2004, 431, 287.
- [19] Corma, A.; Rey, F.; Valencia, S.; Jordá, J. L.; Rius, J. *Nature Materials* 2003, 2, 493.
- [20] Castañeda, R.; Corma, A.; Fornés, V.; Rey, F.; Rius, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 7820.
- [21] Harbuzaru, B.; Paillaud, J.-L.; Patarin, J.; Bats, N. *Science* 2004, 304, 990.
- [22] Corma, A.; Díaz-Cabañas, M.J.; Rey, F.; Nicolopoulos, S.; Boulahya, K. *Chem. Commun.* 2004, 1356.
- [23] Li, H.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 10569.
- [24] Conradson, T.; Dadachov, M. S.; Zou, X. D. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 41, 183.
- [25] Petrovic, I.; Navrotsky, A.; Davis, M. E.; Zones, S. I. *Chem. Mater.* 1993, 5, 1805.
- [26] Piccione, P. M.; Laberty, C.; Yang, S.; Cambor, M. A.; Navrotsky, A.; Davis, M. E. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 10001.
- [27] Li, Q.; Navrotsky, A.; Rey, F.; Corma, A. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003, 59, 177.
- [28] Li, Q.; Navrotsky, A.; Rey, F.; Corma, A. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004, 74, 87.
- [29] O'Keeffe M. O.; Yaghi, O. M. *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 2796.
- [30] Wang, Y.; Song, J.; Gies, H. *Solid State Sci.* 2003, 5, 1421.
- [31] Sastre, G. Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T.; Rius, J.; Jordá, J. L.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Corma, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 4722.
- [32] Sastre, G.; Gale, J. D. *Chem. Mater.* 2003, 15, 1788.
- [33] Sastre, G.; Gale, J. D. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2004, 154 B (Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials) 1261.

- [34] Zwijnenburg, M. A.; Bromley, S. T.; Jansen, J. C.; Maschmeyer, T. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004, 73, 171.
- [35] Mott, N. F. and Littleton, M. J. *Trans. Faraday Soc.* 1938, 34, 485.
- [36] a) Gale, J. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997, 93, 629. b) Gale, J. D.; Rohl, A. L. *Mol. Simul.* 2003, 29, 291.
- [37] Sastre, G.; Gale, J. D. *Chem. Mater.* 2003, 15, 1788.
- [38] Sastre, G.; Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 6722.
- [39] Sastre, G.; Pulido, A.; Castañeda, R.; Corma, A. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 8830.
- [40] McCormick, A. V.; Bell, A. T. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1989, 31, 97.

VI. LOCALIZACIÓN Y PAPEL DEL ANIÓN

FLUORURO EN LAS Si,F-ZEOLITAS

6.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Las zeolitas pueden ser sintetizadas hidrotermalmente utilizando aniones hidroxilo^[1] o fluoruro^[2] como agente mineralizante. La naturaleza y propiedades del material microporoso final puede depender de la elección realizada al seleccionar el anión utilizado como agente mineralizante. Así, zeolitas pura sílice sintetizadas utilizando la ruta del anión hidroxilo presentan una significativa concentración de defectos de conectividad debido a la necesidad de neutralizar la carga positiva de las moléculas orgánicas alojadas en el espacio microporoso de la zeolita. Sin embargo, la ruta del anión fluoruro conduce a la formación de materiales zeolíticos de elevada cristalinidad y pocos defectos en la red.^[2] La ausencia de defectos en las zeolitas puramente silíceas incrementa la hidrofobia del material, lo cual puede ser importante para las aplicaciones catalíticas si metales como Ti, Fe, Al o B son utilizados como agentes dopantes.^[3] Además, los aniones fluoruro pueden determinar selectivamente la fase final obtenida durante la cristalización.^[4]

La introducción del anión fluoruro en la síntesis de zeolitas realizada por Flanigen y Patton^[2] permitió la obtención de nuevas estructuras debido al papel que juega el anión durante la síntesis.^[4-9] El anión fluoruro influye en el proceso de síntesis al menos de dos formas: (i) aumenta la solubilidad de las especies silíceas a pH neutro y (ii) actúa como catalizador de las reacciones de condensación que dan lugar a la formación de enlaces Si-O-Si.^[4,10]

Técnicas basadas en espectroscopía de RMN^[11-15] y en difracción de Rayos X^[10,16-18] fueron utilizadas para estudiar la localización del anión fluoruro en zeolitas. Tres entornos son descritos para la localización del anión: (i) Price y col.^[19] localizan el anión

fluoruro en el sistema de canales de la zeolita, en las proximidades del catión orgánico utilizado como ADE, actuando como contraión; aunque este resultado está sujeto a cierta controversia,^[20] (ii) el anión fluoruro es localizado lejos del ADE y situado en el interior de pequeñas cajas de la estructura zeolítica, pero sin coordinarse a ningún átomo de la red^[21] y (iii) situado en el interior de pequeñas cajas, pero coordinado a un átomo de silicio formando una unidad pentacoordinada $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$.^[17]

Varias Si-zeolitas como octadecasil (AST),^[21] ITQ-7 (ISV),^[22] ITQ-13 (ITH)^[23] e ITQ-24 IWR)^[24] fueron sintetizadas utilizando la ruta del fluoruro y éste fue localizado en el centro de una pequeña caja formada por ocho átomos tetraédricos denominada $[4^6]^{[25]}$ o D4R, donde no existe coordinación entre el anión fluoruro y los átomos de silicio. Unidades pentacoordinadas de silicio ($[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$) fueron descritas en cajas de mayor tamaño, como $[4^3 5^2 6^1]$, $[4^1 5^2 6^2]$ y $[4^3 5^4]$, presentes en diferentes estructuras de composición puramente silíceas como silicalita (MFI),^[13] SSZ-23 (STT),^[18] ITQ-4 (IFR),^[26] ferrierita (FER),^[27] ITQ-9 (STF),^[28] ITQ-13 (ITH),^[23] SSZ-44 (SFF)^[29] e ITQ-24 (IWR).^[24]

La estructura de la zeolita ITQ-4 (IFR) sin calcinar fue obtenida y refinada por Barrett y col.^[30] mediante difracción de Rayos X de alta resolución obteniéndose la localización de las moléculas de agente director de estructura orgánicas y del anión fluoruro. Se observa la adecuación de la geometría del ADE orgánico al sistema de canales, mientras que el anión fluoruro se localiza en el interior de las cajas $[4^3 5^2 6^1]$ a una distancia de 2.2 Å de los átomos de Si. Unidades pentacoordinadas de silicio, $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$, fueron descritas por Koller y col.^[12] mediante el uso de técnicas de RMN de sólidos en varias Si-zeolitas sintetizadas en medio fluoruro y sin calcinar (Beta -BEA-, SSZ-23, ITQ-3 -ITE-, ITQ-4, ZSM-12 -MTW- y silicalita). Así, las zeolitas SSZ-23, ITQ-4 y silicalita

mostraron el movimiento dinámico del anión fluoruro a temperatura ambiente, el cual fue congelado a temperaturas de 130-140 K.

La resolución estructural y localización del anión fluoruro en las zeolitas pura sílice con estructuras IFR y STF fue realizado Villaescusa y col.^[28] mostrando la unidad pentacoordinada $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ y el ordenamiento de los aniones fluoruro a larga distancia en ambas estructuras. La correlación entre la localización del anión fluoruro y el catión orgánico alojado en el espacio microporoso fue estudiada sugiriendo los autores que la localización del anión fluoruro podría controlar la orientación de las moléculas orgánicas. La estructura local de la unidad pentacoordinada $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ en la zeolita no calcinada de composición silícea y estructura STF fue determinada por Fyfe y col.^[31] utilizando una combinación de técnicas de RMN de sólidos y difracción de Rayos X de microcristal observando una geometría muy próxima a la de bipirámide trigonal y con una distancia Si-F de 1.7 Å. Un entorno desordenado, entre tetra y pentacoordinado, del anión fluoruro fue descrito, dando así lugar a una distancia Si-F más larga de la esperada.

El anión fluoruro es localizado por Corma y col.^[23] en la zeolita ITQ-13 en dos entornos cristalográficos diferentes. Uno, localizado en el centro de las 2 cajas D4R presentes en la celda unidad. Sin embargo, el catión orgánico alojado en las cavidades de la zeolita ITQ-13 proporciona cuatro cargas positivas por celda unidad que deben ser neutralizadas y esto hace necesario la presencia de otros dos aniones fluoruro, localizados en el interior de las cajas $[4^15^26^2]$ formando una unidad pentacoordinada $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ con una distancia de enlace Si-F de 1.8 Å.

La localización del agente director de estructura orgánico y del fluoruro fueron investigados en la zeolita SSZ-23 por Cambor y col.^[18] mediante el uso de técnicas de

difracción de Rayos X. El anión fluoruro fue localizado en el interior de las cajas [4³5⁴] a una distancia Si-F de 2.0 Å en la unidad pentacoordinada [SiO_{4/2}F]⁻.

Técnicas computacionales son también utilizadas en el estudio de la localización y del entorno del anión fluoruro en las estructuras zeolíticas. Así, George y Catlow^[32] estudiaron la estructura y propiedades energéticas de la zeolita octadecasil en presencia del anión fluoruro encontrando una estabilización de las unidades D4R al alojarse el fluoruro en su interior. El entorno local del anión fluoruro fue estudiado por Sastre y Gale^[33] en la zeolita SSZ-44 (SFF) mediante el uso de potenciales interatómicos. Una geometría de bipirámide trigonal fue encontrada para la unidad [SiO_{4/2}F]⁻ con una distancia Si-F comprendida entre 1.77-1.78 Å, lo cual concuerda con las observaciones experimentales -mediante RMN de ¹⁹F de sólidos-, 1.72-1.79 Å. Atfield y col.^[34] utilizaron métodos teóricos en el estudio de la geometría de la unidad [SiO_{4/2}F]⁻ en las zeolitas sodalita (SOD) y ferrierita (FER) encontrando una geometría de bipirámide trigonal con una distancia Si-F de 1.71 y 1.76 Å, respectivamente, los cuales concuerdan con los obtenidos experimentalmente para las unidades [SiF₄], 1.56 Å, y [SiF₆]⁻², 1.68 Å. Las diferencias con las distancias Si-F, 1.94-1.99 Å, obtenidas en la resolución estructural de las zeolitas pura sílice,^[17,26] mediante el uso de difracción de Rayos-X, es atribuida por los autores a una sobrestimación de la distancia Si-F durante el proceso de resolución estructural debido a la baja ocupación cristalográfica del anión fluoruro en la red.

El papel de ADEs orgánicos con flúor en la síntesis de materiales zeolíticos en medio fluoruro fue estudiado por Arranz y col.^[35] En su estudio, técnicas de simulación computacional fueron utilizadas para estudiar las interacciones entre los ADEs y los aniones fluoruro indicando un posible control en la orientación de las moléculas

orgánicas en el espacio microporoso del material zeolítico debido a las interacciones electrostáticas entre el anión fluoruro y el agente orgánico.

En este capítulo se describirá el estudio de la distribución del anión fluoruro en zeolitas pura sílice con estructuras IFR, ITH, STF y STT, donde la localización del anión fluoruro es conocida experimentalmente, mediante el uso de potenciales interatómicos. Una vez validada la metodología que permita describir adecuadamente la localización del anión fluoruro en las Si-zeolitas, IFR, ITH, STF y STT, se realizará el estudio de la distribución de F^- en la estructura IWR pura sílice, donde la localización del anión fluoruro no es totalmente conocida experimentalmente.

6.2. METODOLOGÍA

6.2.1. Potenciales interatómicos

En el estudio de la distribución del anión fluoruro en las Si-zeolitas fue utilizada la energía total, ε_{Total} , de la zeolita -alojando en su interior el anión fluoruro y el catión orgánico- y la energía de interacción entre las moléculas de ADE orgánico y los iones F^- , $\varepsilon(F, SDA)$, cuyas formas funcionales se describen a continuación:

$$\text{Ec 6.1 } \varepsilon_{Total} = \varepsilon_{red} + \varepsilon_{ADE} + \varepsilon_{ADE-ADE} + \varepsilon_{red-ADE}$$

$$\text{Ec 6.2 } \varepsilon_{red} = \varepsilon_{Buckingham} + \varepsilon_{Coulomb} + \varepsilon_{3-cuerpos} + \varepsilon_{core-shell}$$

$$\text{Ec 6.3 } \varepsilon_{Buckingham} = A_{ij} \exp\left(\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

$$\text{Ec 6.4 } \varepsilon_{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

$$\text{Ec 6.5} \quad \varepsilon_{3\text{-cuerpos}} = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad \text{con } \theta = O - Si - O$$

$$\text{Ec 6.6} \quad \varepsilon_{\text{core-shell}} = \frac{1}{2} k_{i,cs} (r_{i,cs} - r_{i,cs}^0)^2$$

$$\text{Ec 6.7} \quad \varepsilon_{ADE} = \varepsilon_{ij} + \varepsilon_{3\text{-cuerpos}} + \varepsilon_{ijkl} + \varepsilon_{\text{Coulomb}}$$

$$\text{Ec 6.8} \quad \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2$$

$$\text{Ec 6.9} \quad \varepsilon_{ijkl} = A_{ijkl} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \delta_{ijkl})]$$

$$\text{Ec 6.10} \quad \varepsilon_{ADE-ADE} = \varepsilon_{\text{Lennard-Jones}} + \varepsilon_{\text{Coulomb}}$$

$$\text{Ec 6.11} \quad \varepsilon_{\text{Lennard-Jones}} = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

$$\text{Ec 6.12} \quad \varepsilon_{\text{red-ADE}} = \varepsilon_{\text{Lennard-Jones}} + \varepsilon_{\text{Coulomb}}$$

La energía de interacción entre el anión F^- y el catión orgánico ADE^+ , $\varepsilon(F, ADE)$, y los términos respectivos son:

$$\text{Ec 6.13} \quad \varepsilon(F, ADE) = \varepsilon_F + \varepsilon_{ADE} + \varepsilon_{F-F} + \varepsilon_{ADE-ADE} + \varepsilon_{F-ADE}$$

$$\text{Ec 6.14} \quad \varepsilon_F = \varepsilon_{\text{core-shell}}$$

$$\text{Ec 6.15} \quad \varepsilon_{F-F} = \varepsilon_{\text{Buckingham}} + \varepsilon_{\text{Coulomb}}$$

$$\text{Ec 6.16} \quad \varepsilon_{F-ADE} = \varepsilon_{\text{Coulomb}}$$

,donde ε_{ADE} y $\varepsilon_{ADE-ADE}$ son descritas utilizando las Ec 6.7, Ec 6.10.

Los cálculos fueron realizados utilizando técnicas de minimización de la energía de red y el código GULP.^[36] El cálculo de las interacciones de corto alcance (tipo Buckingham y Lennard-Jones) se realizó hasta una distancia límite de 12 Å. El cálculo de las interacciones largo alcance de Coulomb fue realizado utilizando la técnica de la suma de Ewald. Los potenciales utilizados para modelar las conductas de las Si,F-zeolitas demostró simular adecuadamente la estructura y las vibraciones asociadas al

anión F^- alojado en la zeolita octadecasil y la estructura de las zeolitas SSZ-35 y SSZ-44.^[33] Para reproducir las interacciones intermoleculares red-ADE y ADE-ADE fue seleccionado el campo de fuerza de Kiselev y col.^[37] Las interacciones intramoleculares de los átomos de agente director fueron simuladas mediante el potencial de Oie y col.^[38]

Un átomo de flúor fue introducido en la red como defecto puntual y estudiada la energía de incorporación, E_{inc} , utilizando la metodología Mott-Littleton.^[39] Este método permite la completa relajación de las coordenadas atómicas en la región próxima alrededor del defecto (100-500 átomos) hasta lograr minimizar la energía de red, E_{red} , y las regiones más distantes son tratadas como un dieléctrico continuo en el cálculo de la energía de sustitución, E_{inc} .

6.2.2. Modelos

6.2.2.1. Celdas unidad

Las estructuras IFR, ITH, IWR, STF y STT fueron utilizadas en el estudio de los factores involucrados en la distribución de aniones fluoruro en las zeolitas pura sílice. Los cálculos fueron realizados considerando las siguientes celdas unidad:

(i) $|BQ,F_2|_2-[Si_{32}O_{64}]$ para la estructura IFR, donde BQ es bencilquinuclidinio, el agente director de estructura utilizado por Villaescusa y col.^[28] en su estudio de la localización de fluoruro en la estructura IFR (zeolita ITQ-4^[40]), ver Figura 6.1

(ii) $|HEX,F_2|_2-[Si_{56}O_{112}]$ para la estructura ITH, donde HEX es el catión hexametonio, el agente director de estructura publicado en la síntesis de la estructura ITH (zeolita ITQ-13^[23]), ver Figura 6.3

(iii) $|DECA,F_2|_2-[Si_{56}O_{112}]$ para la estructura IWR, siendo DECA el 4,8-(2-metil)-etenobenzol[1,2-c:4,5-c']dipirrol-4-metil-2,2,6,6-tetraetil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-

decahído, el ADE orgánico utilizado en la síntesis de la zeolita pura sílice con

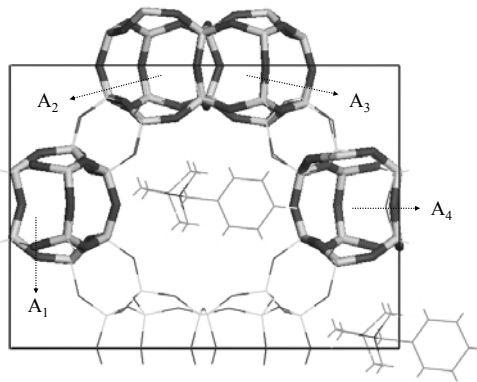


Figura 6.1 Celda unidad optimizada de la estructura IFR, $[BQ,F]_2-Si_{32}O_{64}$, donde las cuatro cajas $[4^3 5^2 6^1]$ (A_1 , A_2 , A_3 y A_4) de la celda unidad son enfatizadas. Los aniones fluoruro fueron omitidos por claridad.

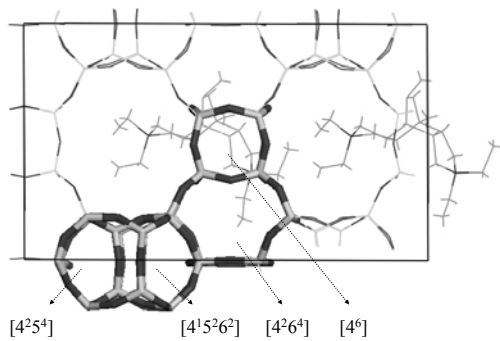


Figura 6.2 Celda unidad optimizada de la estructura IWR, $[DECA,F]_2-Si_{56}O_{112}$, donde las cajas $[4^6]$, $[4^2 5^4]$, $[4^1 5^5 6^2]$ y $[4^2 6^4]$ son resaltadas enfatizadas. Los aniones fluoruro fueron omitidos por claridad.

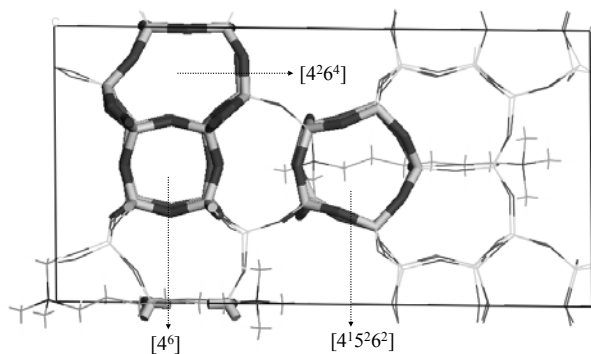


Figura 6.3 Celda unidad optimizada de la estructura ITH, $[HEX,F]_2-Si_{56}O_{112}$, donde las cajas $[4^6]$, $[4^1 5^5 6^2]$ y $[4^2 6^4]$ de la celda unidad son enfatizadas. Los aniones fluoruro fueron omitidos por claridad.

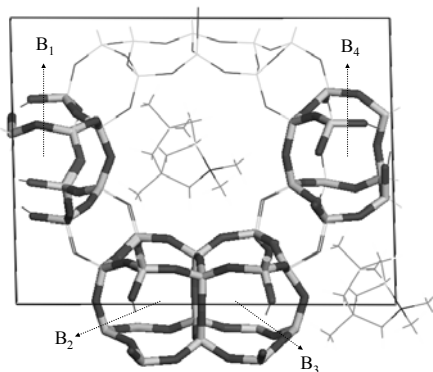


Figura 6.4 Celda unidad optimizada de la estructura STF, $[\text{DMABO},\text{F}]_2\text{-Si}_{32}\text{O}_{64}$, donde las cuatro cajas $[4^1 5^2 6^2]$ (B_1 , B_2 , B_3 y B_4) son destacadas. Los aniones fluoruro fueron omitidos por claridad.

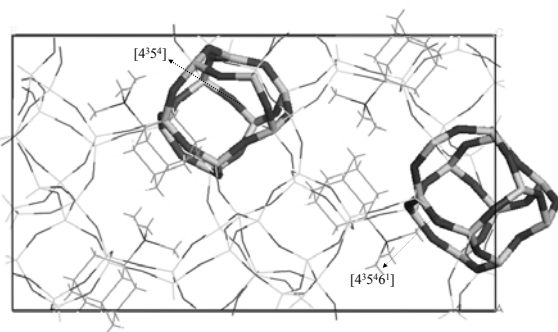


Figura 6.5 Celda unidad optimizada de la estructura STT, $[\text{TMAda},\text{F}]_4\text{-Si}_{64}\text{O}_{128}$, donde las cajas $[4^3 5^4]$ y $[4^3 5^4 6^1]$ de la celda unidad son destacadas. Los aniones fluoruro fueron omitidos por claridad.

estructura IWR^[24] (zeolita ITQ-24^[41]), ver Figura 6.2

(iv) $[\text{DMABO},\text{F}]_2\text{-}[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}]$ para la estructura STF, donde DMABO es N,N-dimetil-6-azonio-1,3,3-trimetilbicyclo(3.2.1)-octano, el agente director de estructura usado por Villaescusa y col.^[28] en su estudio de la localización del fluoruro en la estructura STF de composición pura sílice (zeolita SSZ-35^[42]), ver Figura 6.4

(v) $[\text{TMAda},\text{F}]_4\text{-}[\text{Si}_{64}\text{O}_{128}]$ para la estructura STT, donde TMAda es N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, el ADE orgánico utilizado en la síntesis de la estructura STT con composición sílicea (zeolita SSZ-23^[18]), ver

Figura 6.5

6.2.2.2 Cajas

La estructura IFR está formada por cuatro posiciones tetraédricas, T, cristalográficamente diferentes y posee un sistema de canales unidimensional, con aperturas de poro formadas por 12 átomos tetraédricos (12-MR, Membered Ring), el cual discurre paralelo a la dirección cristalográfica c. Alrededor del perímetro del canal hay cajas $[4^35^26^1]$ y dos cajas están unidas compartiendo una cara formada por un anillo de cuatro tetraedros (4MR). Hay cuatro cajas $[4^35^26^1]$ en una celda unidad de la estructura IFR llamadas: A₁, A₂, A₃ y A₄, donde las cajas A₁ y A₄ están fusionadas, al igual que A₂ con A₃, ver Figura 6.1 y Tabla 6.1.

La estructura ITH, con nueve posiciones tetraédricas diferentes, muestra un sistema de canales tridimensional de poro medio; un sistema con ventanas de acceso de 9MR discurre paralelo a la dirección cristalográfica a; un segundo sistema de canales, con aperturas de 10MR, es paralelo al eje b y paralelas al eje c existen cavidades con acceso a través de 10MR. Hay tres tipos de cajas diferentes en la estructura ITH: (i) cajas $[4^6]$ (dos por celda unidad) llamadas D4R, (ii) cajas $[4^15^26^2]$ (cuatro por celda unidad) y (iii) cajas $[4^26^4]$ (cuatro por celda unidad), ver Figura 6.3 y Tabla 6.1.

La estructura IWR está formada por unión de cuatro posiciones tetraédricas diferentes dando lugar a un sistema tridimensional de canales de 12- y 10-MR. El primer sistema de canales de 12MR discurre paralelo al plano ab. Un segundo sistema, también de 12MR discurre paralelo al eje a. Finalmente el último sistema de canales con ventanas de acceso de 10MR intersecta los dos sistemas anteriores. Están presentes en la estructura cuatro tipos diferentes de cajas: (i) cajas $[4^6]$ (dos cajas por celda unidad), (ii)

cajas $[4^25^4]$ (cuatro por celda unidad), (iii) cajas $[4^15^26^2]$ (cuatro por celda unidad) y (iv) cajas $[4^26^4]$ (cuatro por celda unidad), ver Figura 6.2 y Tabla 6.1.

La estructura STF, formada por cinco posiciones T diferentes, muestra un inusual sistema de canales unidimensional, donde un sistema de canales rectilíneos discurre a lo largo de la dirección c y al que se accede de forma alterna por ventanas de 10- y 18-átomos tetraédricos. Análogamente a la estructura IFR, cajas $[4^15^26^2]$ delimitan el perímetro del canal. Hay cuatro cajas por celda unidad denominadas B₁, B₂, B₃ y B₄, ver Figura 6.4 y Tabla 6.1.

La estructura STT presenta un total de dieciséis posiciones tetraédricas diferentes que dan lugar a un sistema de canales, paralelo al eje c, con acceso a través de ventanas de 7MR. Paralelo a la dirección cristalográfica [101] discurre un segundo sistema de canales de 9MR ligeramente desplazado del anterior. Dos tipos de cajas diferentes están presentes en esta estructura: (i) cajas $[4^35^4]$ (cuatro por celda unidad) y (ii) $[4^35^46^1]$ (cuatro por celda unidad), ver

Figura 6.5 y Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Número de cajas por celda unidad en las estructuras IFR, ITH, IWR, STF y STT. El número de unidades SiO₂ por celda unidad en cada estructura es 32, 56, 56, 32 y 64, respectivamente.

Estructura	$[4^6]^a$	$[4^25^4]$	$[4^26^4]$	$[4^15^26^2]$	$[4^35^26^1]$	$[4^35^4]$	$[4^35^46^1]$
IFR	--	--	--	--	4	--	--
ITH	2	--	4	4	--	--	--
IWR	2	4	4	4	--	--	--
STF	--	--	--	4	--	--	--
STT	--	--	--	--	--	4	4

^a La notación de las cajas [$m^n \dots$] indica n ventanas formadas por m átomos tetraédricos, T.

6.2.3 Distribuciones y propiedades energéticas del anión F⁻

En todas las estructuras estudiadas es necesario distribuir x aniones F⁻ en y cajas, siendo $y \geq x$. Para ello, las posibles configuraciones fueron distribuidas en lo que se denominarán ‘conjuntos de distribuciones’, los cuales son configuraciones con los aniones F⁻ restringidos a localizarse en determinado tipo de cajas (ver Tabla 6.2). Para cada uno de los conjuntos de distribuciones los aniones fluoruro fueron distribuidos de forma aleatoria generándose un número significativo de configuraciones y calculando la energía. La energía de cada conjuntos de distribuciones, E_{Total} , es un promedio pesado (según factor de Boltzmann) atendiendo a la siguiente ecuación:

$$\text{Ec 6.17 } E_{Total} = \sum_i v_i \varepsilon_{Total,i}$$

, donde la probabilidad v_i es:

$$\text{Ec 6.18 } v_i = \frac{\exp\{-\varepsilon_{Total,i} / kT\}}{\sum_j \exp\{-\varepsilon_{Total,j} / kT\}}$$

Análogamente, la energía de interacción entre el anión F⁻ y el ADE⁺, $E(F, ADE)$, (incluyendo todos los términos mostrados en la Ec 6.13) correspondiente a cada conjunto de distribuciones, fue calculada como se muestra a continuación:

$$\text{Ec 6.19 } E(F, ADE) = \sum_i w_i \varepsilon_i(F, ADE)$$

, donde la probabilidad w_i es:

$$\text{Ec 6.20 } w_i = \frac{\exp\{-\varepsilon_i(F, ADE)/kT\}}{\sum_j \exp\{-\varepsilon_j(F, ADE)/kT\}}$$

, donde $\varepsilon_{Total,i}$ y $\varepsilon_i(F, SDA)$ son las energías total y de interacción F,SDA de la i -ésima configuración atendiendo a las Ec 6.1 y Ec 6.13, respectivamente. Un esquema de la metodología utilizada se puede ver en el Esquema 6.1.

Esquema 6.1 Esquema de la metodología utilizada en el estudio de la distribución de anión fluoruro en zeolitas pura sílice.

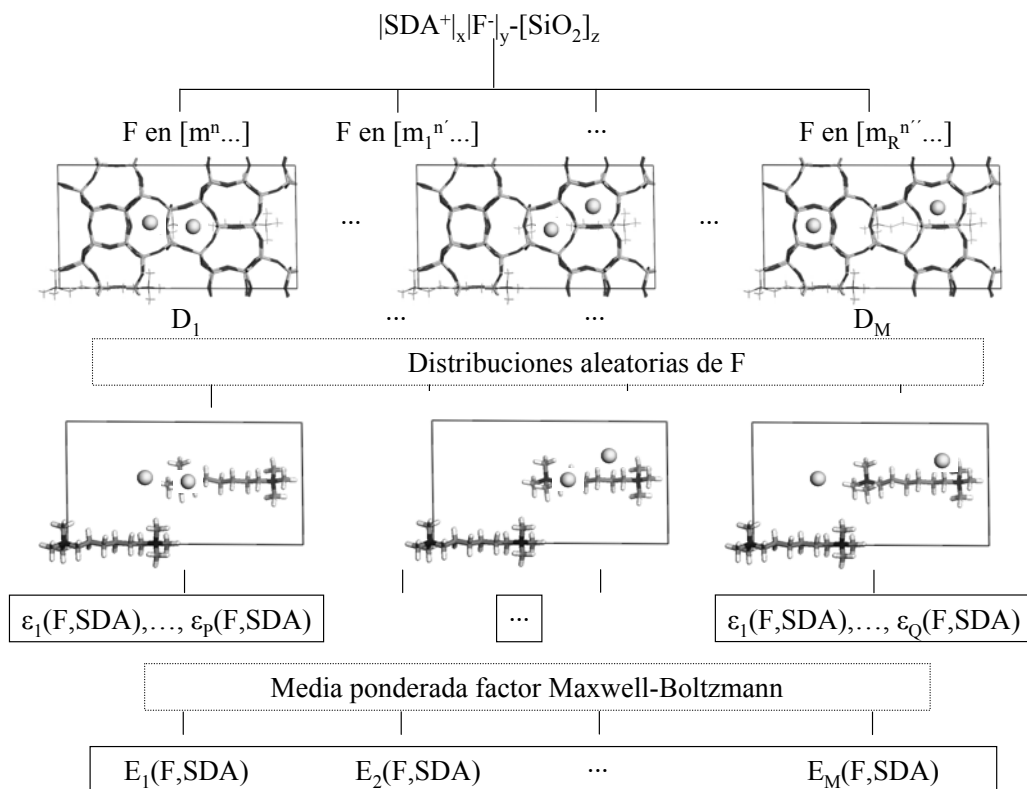


Tabla 6.2 Conjuntos de distribuciones y número de configuraciones calculados para cada conjunto de las estructuras IFR; ITH, IWR, STF y STT. El número total de F⁻ por celda unidad y el número de F⁻, N_F, distribuidos en cada caja son indicados en la columna correspondiente.

Estructura	Conjuntos de Distribuciones	[4 ⁶]	[4 ² 5 ⁴]	[4 ² 6 ⁴]	[4 ¹ 5 ² 6 ²]	[4 ³ 5 ² 6 ¹]	[4 ³ 5 ⁴]	[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]	N _F	Number of Configurations
IFR	IFR-A ₁ -A ₂					2			2	100
	IFR-A ₁ -A ₃					2			2	100
	IFR-A ₁ -A ₄					2			2	100
	IFR-A ₂ -A ₃					2			2	100
	IFR-A ₂ -A ₄					2			2	100
	IFR-A ₃ -A ₄					2			2	100
ITH	ITH-cage	N ₁		N ₂	N ₃				N ₁ +N ₂ +N ₃ =4 ^a	300
	ITH-D4R-cage	2		2	0				4	300
	ITH-D4R-[4 ¹ 5 ² 6 ²]	2		0	2				4	300
IWR	IWR-[4 ² 5 ⁴]		4						4	100
	IWR-[4 ² 6 ⁴]			4					4	100
	IWR-[4 ¹ 5 ² 6 ²]				4				4	100
	IWR-D4R-[4 ² 5 ⁴]	2	2						4	100
	IWR-D4R-[4 ² 6 ⁴]	2		2					4	100
	IWR-D4R-[4 ¹ 5 ² 6 ²]	2			2				4	100
STF	STF-B ₁ -B ₂				2				2	100
	STF-B ₁ -B ₃				2				2	100
	STF-B ₁ -B ₄				2				2	100
	STF-B ₂ -B ₃				2				2	100
	STF-B ₂ -B ₄				2				2	100
	STF-B ₃ -B ₄				2				2	100
STT	STT-[4 ³ 5 ⁴]						4		4	300
	STT-[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]							4	4	300

^a La notación N₁, N₂,... fue utilizada para indicar el número total de aniones fluoruro distribuidos en las cajas.

6.3. RESULTADOS

Tal y como se ha descrito anteriormente la resolución estructural de diversos materiales zeolíticos sintetizados en medio fluoruro permitió identificar la ubicación del fluoruro, alojándose éste en el interior de pequeñas cajas. La pregunta que se ha planteado resolver es ¿Cuáles son los factores que rigen la distribución espacial del fluoruro y determinan su localización preferencial en las zeolitas pura sílice? Para analizar esta cuestión se estudió la distribución del anión fluoruro en las distintas cajas en las estructuras IFR, ITH, STF y STT –donde se conoce la localización experimental- con el objetivo de construir una metodología que permita racionalizar los resultados experimentales y una vez validada podrá ser, además, utilizada en el estudio de sistemas donde no se sea necesario disponer de localización del anión F^- mediante técnicas experimentales. Como ejemplo de aplicación del modelo planteado se realizará el estudio de la distribución de F^- en la estructura IWR pura sílice, donde la localización del anión fluoruro no es totalmente conocida experimentalmente. Dos modelos fueron estudiados en el análisis de los factores implicados en la distribución espacial del anión fluoruro: (i) incorporación de un solo átomo de fluoruro, en ausencia de ADE, a la red que permita analizar el papel de la deformación de la red e (ii) incorporación del anión fluoruro y del ADE con el objetivo de analizar el efecto de las interacciones entre los aniones fluoruro y los cationes ADEs orgánicos.

6.3.1. Incorporación del anión F⁻ en la red zeolítica como defecto puntual

De forma análoga a como se realizó anteriormente el estudio de incorporación de Ge en la red se estudiará la incorporación del anión fluoruro en la red del material zeolítico. Para ello un único átomo de flúor, introducido como impureza en la red, será situado inicialmente en las proximidades de cada una de las posiciones tetraédricas - cristalográficamente diferentes- de las estructuras IFR, ITH, STF y STT, en ausencia del ADE orgánico y permitiendo posteriormente la completa relajación del sistema hasta la situación de mínima energía utilizando la metodología Mott-Littleton, anteriormente descrita.

6.3.1.1. Estructura ITH

El anión fluoruro fue situado inicialmente en las proximidades de cada una de las 9 posiciones tetraédricas de la estructura ITH con composición pura sílice, considerando los distintos entornos que muestran algunas posiciones. Por ejemplo, es posible localizar el anión fluoruro próximo a la posición tetraédrica T₁ en dos entornos diferentes tal y como se muestra en la Figura 6.6. Así, el F⁻ puede alojarse en el interior de la caja [4²6⁴], F_A, o en sistema de canales, F_B. La Tabla 6.3 muestra la mínima energía de incorporación, E_{inc} , del anión fluoruro en las proximidades de cada una de las posiciones tetraédricas de la estructura ITH. Según nuestro modelo la localización del anión F⁻ se realizaría en aquellas ubicaciones termodinámicamente favorecidas para la incorporación y, por tanto, con una menor energía de incorporación del F⁻ a la red, E_{inc} .

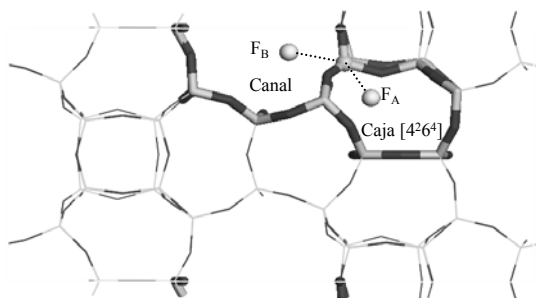


Figura 6.6 Diferentes posiciones iniciales para el anión F^- , F_A y F_B , en las proximidades de la posición Si_1 en la estructura ITH según se aloje en la caja $[4^26^4]$ o en el canal, respectivamente

La menor energía, E_{inc} , es observada en las proximidades de las posiciones T_2 y T_5 , alojado en el interior de la caja $[4^6]$, a una distancia de 2.57 y 2.60 Å, respectivamente. La menor energía de incorporación del anión F^- a la red en la unidad D4R se produce sin formación de unidades pentacoordinadas $[SiO_{4/2}F]^-$ coincidiendo con las observaciones experimentales, mostradas en la Figura 6.7. Para neutralizar las cargas aportadas por el agente director de estructura orgánico, hexametonio, de la Si-zeolita con estructura ITH es necesaria la presencia de cuatro iones F^- . Debido a que sólo hay dos unidades D4R por celda unidad se deben incorporar dos F^- en las cajas $[4^26^4]$ o $[4^15^26^2]$.

La introducción del anión F^- en las cajas $[4^26^4]$ a una distancia Si-F de 1.76 Å de la posición T_4 se presenta como la localización más favorable termodinámicamente para alojar los otros dos átomos de flúor que permitan la electroneutralidad de la celda unidad. Sin embargo, esto no coincide con las observaciones experimentales donde los dos átomos de F son localizados en la caja $[4^15^26^2]$ formando una unidad pentacoordinada $[SiO_{4/2}F]^-$ con la posición T_7 , ver Figura 6.7. A la vista de los resultados obtenidos la localización experimental, T_7-F , presenta una razonablemente baja energía de incorporación, -3.11 eV. Pero similar, -3.11 y -3.31 eV, a la mostrada en la Tabla 6.3 por otras posiciones como T_1 y T_4 , respectivamente. Luego no es posible

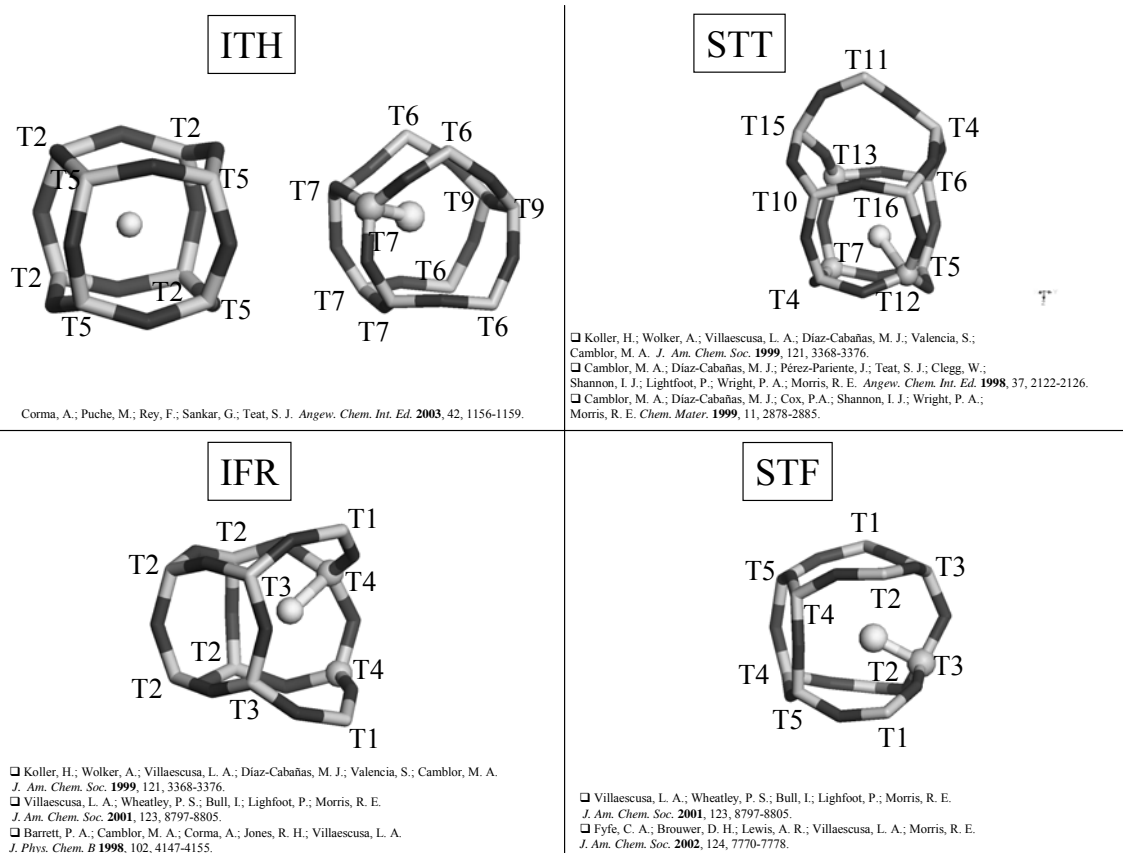


Figura 6.7 Localización experimental del anión F^- en las estructuras ITH, STT, IFR y STF.

racionalizar completamente la localización del F^- en la estructura ITH atendiendo exclusivamente a la deformación producida en la red.

Pero ¿es posible racionalizar con este criterio la incorporación del F^- en otras estructuras? ¿son los mismos factores los que rigen la localización del F en todas las estructuras? La estructura STT fue seleccionada para buscar más información acerca de la localización del F^- en los materiales zeolíticos.

Tabla 6.3 Energía de incorporación del anión F⁻, E_{inc} (eV), y distancia Si-F (Å), en la estructura ITH

	Si ₁	Si ₂	Si ₃	Si ₄	Si ₅	Si ₆	Si ₇	Si ₈	Si ₉
E_{inc}	-3.11	-3.72	-2.53	-3.31	-3.72	-2.56	-3.11	-2.97	-3.00
Si-F	1.776	2.573	1.757	1.756	2.598	1.761	1.822	1.847	1.774
Caja	[4 ² 6 ⁴]	[4 ⁶]	[4 ² 6 ⁴]	[4 ¹ 5 ² 6 ²]	[4 ⁶]	[4 ² 6 ⁴]	[4 ¹ 5 ² 6 ²]	[4 ² 6 ⁴]	[4 ² 6 ⁴]

6.3.1.2. Estructura STT

La estructura STT, como se describió anteriormente, posee dos tipos de cajas, [4³5⁴] y [4³5⁴6¹], donde el anión F⁻ puede alojarse, pero experimentalmente es localizado sólo en las cajas [4³5⁴] pentacoordinado a átomos de Si de tipo T₇, T₁₂ o T₁₃, ver Figura 6.7. Las mínimas energías de incorporación, E_{inc} , obtenidas al localizar el anión F⁻ en las proximidades de las dieciséis posiciones tetraédricas diferentes que conforman la estructura STT se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4 Energía de incorporación del anión F⁻, E_{inc} (eV), y distancia Si-F (Å), en la estructura STT

Si	E_{inc}	Si-F	Caja	Si	E_{inc}	Si-F	Caja
Si ₁	-3.29	1.749	[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]	Si ₉	-3.15	1.784	[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]
Si ₂	-3.15	1.774	[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]	Si ₁₀	-2.96	1.764	[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]
Si ₃	-3.14	1.810	[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]	Si ₁₁	-3.29	1.762	[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]
Si ₄	-2.92	1.800	[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]	Si ₁₂	-3.15	2.036	[4 ³ 5 ⁴]
Si ₅	-- ^a	--	--	Si ₁₃	-3.20	1.812	[4 ³ 5 ⁴]
Si ₆	-3.24	1.820	[4 ³ 5 ⁴]	Si ₁₄	-2.86	1.814	[4 ³ 5 ⁴]
Si ₇	-3.24	1.906	[4 ³ 5 ⁴]	Si ₁₅	-2.60	1.852	[4 ³ 5 ⁴]
Si ₈	-2.91	1.868	[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]	Si ₁₆	-3.29	1.797	[4 ³ 5 ⁴]

^a – significa que no fue obtenida ninguna configuración de mínima energía con el anión F⁻ en las proximidades de la posición T₅

La introducción del anión F^- muestra el mismo coste energético, $-3.29 eV$, en las proximidades de las posiciones T_1 , T_{11} y T_{16} , coordinándose al átomo de Si en todos los casos un una distancia de enlace Si-F de entre 1.75 y 1.80 \AA , según puede observarse en la Tabla 6.4. Pese a poseer las menores energías de incorporación, E_{inc} , ninguna de las tres localizaciones, F^- pentacoordinado a T_1 , T_{11} o T_{16} , es observado experimentalmente. Por otro lado, la coordinación del anión F^- en las proximidades de las posiciones T_7 , T_{12} y T_{13} –localización observada experimentalmente– da lugar a la formación de unidades pentacoordinadas pero con una energía ligeramente superior, -3.24 , -3.15 y $-3.20 eV$, respectivamente, a la presentada por T_1 , T_{11} y T_{16} , $-3.29 eV$.

Luego en el caso de la estructura STT nos encontramos una situación análoga a la observada para la estructura ITH. Las mínimas energías de incorporación son presentadas por posiciones no observadas experimentalmente y, de hecho, atendiendo a este criterio el anión F^- sería alojado en la estructura STT en las cajas donde no se localiza experimentalmente. Así, de las tres posiciones de mínima energía en la estructura, T_1 , T_{11} y T_{16} , en dos de ellas, T_1 y T_{11} , el anión F^- se alojaría en la caja $[4^35^46^1]$, contrario a la observación experimental, ver Figura 6.7.

La localización experimental del anión F^- en las estructuras IFR y STF permite realizar un análisis más profundo de los factores que influyen en la localización F^- . Las estructuras IFR y STF presentan un único tipo de caja, $[4^35^26^1]$ y $[4^15^26^2]$, respectivamente. ¿Qué sucede cuando sólo existe un tipo de caja en la estructura? A continuación se analiza la incorporación del anión F^- en las estructuras IFR y STF.

6.3.1.3. Estructura IFR

La incorporación del anión F^- en las cajas $[4^35^26^1]$ de la estructura IFR se muestra termodinámicamente más favorable, con una energía de $-3.19 eV$, en las proximidades de las posiciones T_3 y T_4 estando situado a 1.95 y 1.81 \AA , respectivamente (ver Tabla

6.5). En la estructura IFR el anión fluoruro es localizado formando una unidad pentacoordinada $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ con la posición T_4 . En este caso, la localización del anión fluoruro de mínima energía corresponde con la observada experimentalmente, ver Figura 6.7. Ahora las conclusiones varían respecto a lo observado anteriormente en las estructuras ITH y STT. En el caso donde sólo existe un tipo de caja, entonces sí es posible obtener la localización experimental del anión fluoruro atendiendo al coste de deformación de la red. ¿Sucede sólo en la estructura IFR o estructuras similares responderán igual? Pasemos ahora a analizar la estructura STF.

Tabla 6.5 Energía de incorporación del anión F^- , E_{inc} (eV), y distancia, Si-F (Å), en la estructura IFR

	Si ₁	Si ₂	Si ₃	Si ₄
E_{inc}	-2.77	-3.11	-3.19	-3.19
Si-F	1.711	1.786	1.952	1.810
Caja	$[4^35^26^1]$	$[4^35^26^1]$	$[4^35^26^1]$	$[4^35^26^1]$

6.3.1.4. Estructura STF

Análogamente sólo se puede incorporar el anión fluoruro en la estructura STF en cajas $[4^15^26^2]$. En este caso la mínima energía de incorporación la presenta el anión fluoruro cuando se coordina al silicio de tipo T_3 , -3.20 eV, mostrando una distancia Si₃-F de 1.80 Å, ver Tabla 6.6. Tal y como se indica en la Figura 6.7 el F^- es localizado experimentalmente en la estructura STF pentacoordinado a átomos de Si de tipo T_3 .

Tabla 6.6 Energía de incorporación del anión F⁻, E_{inc} (eV), y distancia, Si-F (Å), en la estructura STF

	Si ₁	Si ₂	Si ₃	Si ₄	Si ₅
E_{inc}	-3.06	-3.18	-3.20	-3.09	-3.02
Si-F	1.805	1.790	1.796	1.805	1.831
Caja	[4 ¹ 5 ² 6 ²]	[4 ¹ 5 ² 6 ²]	[4 ¹ 5 ² 6 ²]	[4 ¹ 5 ² 6 ²]	[4 ¹ 5 ² 6 ²]

Luego el estudio realizado sobre las estructuras IFR y STF, dónde sólo existe un tipo de caja, parece indicar que la localización del anión F⁻ dentro de la caja está dirigida por factores termodinámicos relacionados con la deformación local de la red dónde el F es alojado. Pero el estudio realizado sobre las estructuras ITH y STT muestra que el estudio del entorno local del anión F⁻ no es suficiente para poder analizar la distribución espacial del anión fluoruro. Según los resultados sólo es posible explicar, atendiendo a criterios termodinámicos, la incorporación del anión fluoruro en ciertas estructuras (IFR y STF) mientras que el mismo criterio no permite racionalizar las observaciones experimentales en otras estructuras (ITH y STT). Esto parece indicar que los factores implicados en la localización del fluoruro podrían ser diferentes según el tipo de estructura en cuestión. Ahora se plantea qué rige la localización del anión fluoruro en estructuras como la ITH y la STT donde pese a la presencia de varios tipos de cajas, el anión fluoruro se localiza de forma preferencial en un tipo determinado. Con el objetivo de analizar este punto se realizó el estudio de la distribución del anión fluoruro considerando no sólo las interacciones de corto alcance, incluidas en el modelo descrito anteriormente, sino las interacciones de largo alcance.

6.3.2. Distribución espacial del anión F^- en las Si-zeolitas

Los agentes directores de estructura orgánicos fueron alojados en el espacio microporoso de las zeolitas, ver Figura 6.1-

Figura 6.5. Los aniones fluoruro fueron situados en el interior de las distintas cajas de las estructuras y diferentes conjuntos de distribuciones aleatorias fueron generadas, ver Tabla 6.2. Primero, se realizó la total optimización de la geometría de cada una de las configuraciones generadas y se obtuvo la energía total de la estructura en la configuración i -ésima, $\varepsilon_{Total,i}$, (aplicando Ec 6.1). La energía total para cada conjunto de distribuciones, E_{Total} , se obtuvo como media ponderada, según factor de Boltzmann (aplicando Ec 6.17). Posteriormente, con el objetivo de estudiar las interacciones de largo alcance entre los aniones F^- y los cationes orgánicos ADE^+ , F,ADE , (incluyendo todos los términos indicados en la Ec 6.13) en las distribuciones de fluoruro de las zeolitas pura sílice, se obtuvo la energía de interacción entre los aniones fluoruro y los ADEs orgánicos, $E(F,SDA)$, usando Ec 6.13-Ec 6.19 (ver Esquema 6.1). Así, podremos ver si es posible racionalizar las distribuciones experimentales de F^- observadas en las estructuras IFR, ITH, STF y STT en términos de las energías calculadas, E_{Total} y $E(F,SDA)$.

6.3.2.1 Estructura ITH.

Los cuatro iones fluoruro presentes en la celda unidad, $|\text{HEX},F_2|_2\text{-}[\text{Si}_{56}\text{O}_{112}]$, fueron distribuidos de forma aleatoria en tres diferentes conjuntos: (i) aniones fluoruro en el interior de los tres tipos de cajas (D4R, $[4^15^26^2]$ y $[4^26^4]$), este tipo de distribuciones son denominadas ITH-caja, (ii) dos de los aniones localizados en las dos cajas D4R y los otros dos aniones en el interior de las cajas $[4^26^4]$, distribuciones denominadas ITH-

D4R-caja y (iii) dos de los aniones fluoruro en el interior de las dos cajas D4R y los otros dos aniones en el interior de las cajas $[4^15^26^2]$, distribuciones denominadas ITH-D4R- $[4^15^26^2]$. Una descripción esquemática de los conjuntos de distribuciones generados es mostrado en la Tabla 6.2.

Un total de 900 configuraciones (300 para cada conjunto de distribuciones) fueron optimizadas y posteriormente obtenida la energía $E(F, SDA)$ utilizando las Ec 6.13-Ec 6.19. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 6.7 donde los distintos conjuntos de distribución son indicados. A la vista de la Tabla 6.7 puede verse que las menores energías se obtienen para los conjuntos ITH-D4R-caja e ITH-D4R- $[4^15^26^2]$, correspondientes a distribuciones donde dos de los aniones fluoruro residen en el interior de las unidades D4R. Una inspección más detallada de los datos mostrados en la Tabla 6.7 para la estructura ITH muestran que el mínimo de energía se observa para el conjunto ITH-D4R- $[4^15^26^2]$, -6.8 eV , mientras que el conjunto ITH-D4R-caja muestra un valor intermedio de energía, -6.3 eV , y el mayor valor es observado para el conjunto ITH-caja, -6.0 eV . Es importante destacar que la localización experimental de los aniones fluoruro en la zeolita ITQ-13^[23] presenta una distribución perteneciente al conjunto de distribuciones denominado ITH-D4R- $[4^15^26^2]$ (ver Figura 6.7 para más detalles) y, por tanto, la distribución observada experimentalmente se corresponde con la de mínima energía $E(F, SDA)$. Esto indica que la energía $E(F, SDA)$ es un buen criterio para predecir la localización experimental del anión fluoruro.

Con la nueva metodología utilizada es posible racionalizar la distribución experimental de los aniones fluoruro en la estructura ITH utilizando la energía $E(F, SDA)$, independientemente de la energía total E_{Total} , y esto indica la importancia de la contribución electrostática a la localización del F^- en las cajas de la estructura.

Tabla 6.7 Energías $E(F, SDA)$ obtenidas utilizando las Ec 6.13 y Ec 6.19) en las estructuras ITH, STT, IFR, STF y IWR de composición pura sílice.

Estructura	Conjunto de Distribuciones ^a	$E(F, SDA)$
ITH	ITH-caja	-6.0
	ITH-D4R-caja	-6.3
	ITH-D4R-[4 ¹ 5 ² 6 ²]	-6.8
STT	STT-[4 ³ 5 ⁴]	-11.1
	STT-[4 ³ 5 ⁴ 6 ¹]	-10.3
IFR	IFR-A ₁ -A ₂	-2.0
	IFR-A ₁ -A ₃	-2.6
	IFR-A ₁ -A ₄	-1.7
	IFR-A ₂ -A ₃	-1.5
	IFR-A ₂ -A ₄	-2.3
	IFR-A ₃ -A ₄	-2.2
STF	STF-B ₁ -B ₂	-9.6
	STF-B ₁ -B ₃	-9.9
	STF-B ₁ -B ₄	-8.9
	STF-B ₂ -B ₃	-8.9
	STF-B ₂ -B ₄	-10.3
	STF-B ₃ -B ₄	-9.8
IFR	IFR-CH-A ₁ -A ₂	-2.1
	IFR-CH-A ₁ -A ₃	-2.7
	IFR-CH-A ₁ -A ₄	-1.9
	IFR-CH-A ₂ -A ₃	-1.6
	IFR-CH-A ₂ -A ₄	-2.9
	IFR-CH-A ₃ -A ₄	-2.2
IWR	IWR-[4 ² 5 ⁴]	-0.4
	IWR-[4 ² 6 ⁴]	-0.9
	IWR-[4 ¹ 5 ² 6 ²]	-0.9
	IWR-D4R-[4 ² 5 ⁴]	-2.4
	IWR-D4R-[4 ² 6 ⁴]	-2.2
	IWR-D4R-[4 ¹ 5 ² 6 ²]	-2.4

^a Utilizadas las etiquetas para los conjuntos de distribuciones introducidas en la Tabla 6.2

Ahora, para confirmar si las fuerzas de interacción electrostáticas de largo alcance y, especialmente las interacciones F, SDA (incluyendo todos los términos energéticos mostrados en la Ec 6.13), podrían controlar la distribución preferencial de los aniones fluoruro en las distintas cajas de las zeolitas pura sílice, se analizará el papel de la energía $E(F, SDA)$ en la distribución de los iones fluoruro en la estructura STT –cuya distribución de aniones fluoruro no pudo ser racionalizada con las interacciones de corto alcance.

6.3.2.2. Estructura STT.

Los cuatro aniones fluoruro presentes en la celda unidad, $[TMA_{4}F_{4}Si_{64}O_{128}]$, fueron distribuidos generando los siguientes conjuntos de distribuciones: (i) los aniones localizados en el interior de las cajas $[4^35^4]$ dando lugar al conjunto denominado STT- $[4^35^4]$ y (ii) los iones fluoruro situados en el interior de las cajas $[4^35^46^1]$ dando lugar a las distribuciones del conjunto STT- $[4^35^46^1]$, ver Tabla 6.2. Un total de 600 configuraciones (300 para cada tipo de conjunto de distribuciones) fueron generadas y optimizadas completamente. La energía $E(F, SDA)$ fue calculada para cada una de las configuraciones con la geometría de equilibrio (utilizando Ec 6.13-Ec 6.19) y los resultados son mostrados en la Tabla 6.7. Entre los dos conjuntos estudiados, STT- $[4^35^4]$ y STT- $[4^35^46^1]$, los menores valores de energía corresponde al conjunto STT- $[4^35^4]$ con una energía $E(F, SDA)$ de $-11.1 eV$ frente al valor observado para el conjunto STT- $[4^35^46^1]$, $-10.3 eV$, ver Tabla 6.7. Experimentalmente, el anión fluoruro es localizado en la estructura STT en las cajas $[4^35^4]$, ver Figura 6.7. De forma análoga a lo que sucedía en el caso anterior, estructura ITH, la distribución experimental de los aniones fluoruro es predicha atendiendo al conjunto de distribuciones de mínima $E(F, SDA)$. Ahora, contrariamente a lo que sucedía con el modelo anterior, es posible racionalizar la localización de los aniones fluoruro en las estructuras ITH y STT pura

sílice analizando la interacción entre los aniones fluoruro y los cationes orgánicos (incluyendo todos los términos presentes en la Ec 6.13) independientemente de la energía total, E_{Total} , de las configuraciones.

Ahora, la distribución de los aniones fluoruro en las zeolitas ITQ-4 (IFR) y SSZ-35 (STF) será para ver si es posible racionalizar la localización del anión fluoruro. Según se indicó anteriormente, las estructuras IFR y STF sólo tienen un tipo de caja, $[4^35^26^1]$ y $[4^15^26^2]$, respectivamente; sin embargo la distribución de los aniones fluoruro en las cajas no es aleatoria e interesantes similitudes y diferencias entre ambas estructuras son indicadas en la localización experimental del anión fluoruro, las cuales serán analizadas a continuación a la vista de los resultados obtenidos. Ambas estructuras, IFR y STF, tienen características estructurales similares, cajas unidas dispuestas en columnas que dan lugar a un canal unidimensional (ver Figura 6.1 y Figura 6.4). En el caso de la zeolita ITQ-4, la determinación estructural mostró un material no-centrosimétrico pese a la naturaleza centrosimétrica de la estructura (IFR). Además, la hipótesis de que las similares características estructurales de la zeolita SSZ-35 (STF) conducirían a un ordenamiento no-centrosimétrico similar al observado en la zeolita ITQ-4 (IFR) fue mostrada como errónea.^[28] En ambos casos la simetría del material y la localización del anión fluoruro están influidos por la disposición del ADE orgánico y es una situación interesante para estudiar la distribución de los aniones fluoruro en las estructuras IFR y STF con el modelo propuesto.

6.3.2.3. Estructura IFR

Los dos aniones fluoruro presentes en la celda unidad, $|\text{BQ}_2\text{F}_2\text{Si}_{32}\text{O}_{64}|$, fueron distribuidos entre las cuatro cajas $[4^35^26^1]$ (cajas A_1 , A_2 , A_3 y A_4 en la Figura 6.1) en seis conjuntos de distribuciones diferentes, a saber: (i) si los aniones fluoruro son situados en el interior de las cajas A_1 y A_2 las distribuciones son llamadas IFR- A_1 - A_2 ,

(ii) cuando los iones fluoruro están localizados en las cajas A_1 y A_3 las distribuciones se denominarán IFR- A_1 - A_3 , (iii) si las cajas ocupadas por fluoruro son A_1 y A_4 entonces obtenemos el conjunto IFR- A_1 - A_4 , (iv) cuando las cajas A_2 y A_3 alojan los aniones fluoruro entonces generamos el conjunto de distribuciones IFR- A_2 - A_3 , (v) las distribuciones IFR- A_2 - A_4 se obtienen al introducir los fluoruro en las cajas A_2 y A_4 y (vi) el conjunto de las distribuciones IFR- A_3 - A_4 se obtiene cuando las cajas A_3 y A_4 son ocupadas. Se generaron un total de 600 configuraciones (100 para cada conjunto) con distribuciones aleatorias. Los valores calculados para la energía $E(F, SDA)$ en la estructura IFR son mostrados en la Tabla 6.7. Los valores de la energía $E(F, SDA)$ muestran un curioso ordenamiento, no observado en las anteriores estructuras estudiadas, ITH y STT. Los menores valores de energía son observados para los conjuntos IFR- A_1 - A_3 e IFR- A_2 - A_4 con valor de energía promedio $E(F, SDA)$ de -2.6 y -2.3 eV, respectivamente. Estas distribuciones representan la localización de aniones fluoruro de manera tal que las distancias fluoruro-fluoruro son las mayores debido a que los aniones están localizados en cajas que se alternan (A_1 alterna con A_3 y A_2 alterna con A_4 , ver Figura 6.1). El termino *alterna* será utilizado para denominar esta distribución espacial. Los conjuntos IFR- A_1 - A_2 e IFR- A_3 - A_4 forman el segundo grupo de energías (-2.0 y -2.2 eV, respectivamente) en la Tabla 6.7, donde los aniones fluoruro son ubicados en cajas contiguas –no fusionadas- y esta distribución espacial será denominada *contigua* (ver Figura 6.1). Finalmente, la mayor inestabilidad relativa es mostrada por los conjuntos IFR- A_1 - A_4 e IFR- A_2 - A_3 , -1.7 y -1.5 eV, respectivamente, los cuales representan distribuciones espaciales de los aniones fluoruro con la mínima distancia fluoruro-fluoruro debido a que los aniones están localizados en cajas fusionadas –denominada *fusionada* esta distribución espacial-, ver Figura 6.1. Así, en la estructura IFR, además del término energético atractivo F^- - ADE^+ , el término repulsivo

F^-F^- también controla la distribución de los aniones fluoruro mediante la distancia fluoruro-fluoruro.^[12,28,30] Es importante recordar, en este punto, que la energía considerada en el estudio $E(F, SDA)$ contiene contribuciones electrostáticas no sólo F^-ADE^+ sino también F^-F^- (entre otras) según se puede ver en la Ec 6.13; y, por tanto, el papel de las interacciones F^-F^- es considerado en la evaluación de la energía $E(F, SDA)$. Así, la distribución experimental de los aniones fluoruro en la estructura IFR, perteneciente al conjunto de distribuciones IFR-A₁-A₃ (ver Figura 6.7), puede ser nuevamente predicha atendiendo al conjunto con menor energía $E(F, SDA)$. Nuevamente es obtenida una correlación entre la distribución obtenida experimentalmente y el conjunto de distribuciones de mínima energía de interacción F,SDA, $E(F, SDA)$.

6.3.2.4. Estructura STF

Los dos aniones fluoruro presentes en la celda unidad, $[DMABO_2F]_{2-}[Si_{32}O_{64}]$, de la estructura STF fueron distribuidos en las cajas $[4^15^26^2]$ en seis conjuntos de distribuciones diferentes: (i) cuando los iones fluoruro son alojados en las cajas B₁ y B₂ se obtiene el conjunto denominado STF-B₁-B₂, (ii) si los aniones son situados en el interior de las cajas B₁ y B₃ el conjunto STF-B₁-B₃ es generado, (iii) si las cajas ocupadas son B₁ y B₄ entonces obtenemos el conjunto de distribuciones denominado STF-B₁-B₄, (iv) cuando las cajas B₂ y B₃ alojan en su interior a los aniones fluoruro entonces se genera el conjunto STF-B₂-B₃, (v) los aniones en B₂ y B₄ corresponden al conjunto STF-B₂-B₄ y (vi) el conjunto STF-B₃-B₄ es obtenido mediante la ubicación de los aniones fluoruro en las cajas B₃ y B₄. Se generaron 100 configuraciones aleatorias para cada uno de los conjuntos, 600 configuraciones en total.

Los valores calculados para la energía $E(F, SDA)$ utilizando las geometrías de equilibrio para la estructura STF son mostrados en la Tabla 6.7. Al igual que sucedía para la estructura STF, es posible ordenar los valores de la energía $E(F, SDA)$ según las configuraciones pertenezcan a la distribución espacial denominada *alterna*, *contigua* o *fusionada*, ver Tabla 6.7. Las máximas energías son observadas para la distribución de los aniones fluoruro en el interior de cajas *fusionadas*, conjuntos STF-B₁-B₄ y STF-B₂-B₃, -8.9 y -8.9, respectivamente. Los conjuntos de distribución con los aniones fluoruro en cajas *contiguas*, STF-B₁-B₂ y STF-B₃-B₄, presentan menores energías $E(F, SDA)$ (-9.6 y -9.8 eV, respectivamente) que las distribuciones *fusionadas*, -8.9 eV. Las mínimas energías, -9.9 y -10.3, son observadas para las distribuciones *alternas*, STF-B₁-B₃ y STF-B₂-B₄, respectivamente. Así, además de la interacción F-SDA la interacción F-F representa un importante factor de control en la localización de los átomos de fluoruro en la estructura STF. En la distribución de los iones fluoruro propuesta por Villaescusa y col.^[28] son excluidas las distribuciones con los dos aniones unidos al mismo 4-MR (un caso particular de las distribuciones *contiguas*) y las distribuciones con los aniones en cajas *fusionadas* (ver Figura 6.4). Fyfe y col.^[31] utilizando técnicas de RMN confirmaron la exclusión de las distribuciones con los aniones fluoruro ocupando cajas *fusionadas* por estar desfavorecidas debido a las repulsiones electrostáticas. Así, es posible utilizar la energía $E(F, SDA)$ como herramienta para la racionalización de la distribución de los aniones fluoruro en la zeolita pura sílice con estructura STF. Las mínimas energías $E(F, SDA)$ son observadas en las distribuciones correspondientes con aquellas observadas experimentalmente y las distribuciones no observadas experimentalmente presentan las máximas energías $E(F, SDA)$.

Ahora, analizaremos la diferente distribución de los aniones fluoruro en las estructuras IFR y STF a pesar de las similitudes estructurales entre ambos materiales. En ambos

casos, las cajas *contiguas* muestran los menores valores de energía, sin embargo en la estructura IFR es el conjunto de distribuciones IFR-A₁-A₃ el que presenta menor energía, mientras que en la estructura STF es el conjunto STF-A₂-A₄ el que presenta una mayor estabilidad. Si asumimos una repulsión fluoruro-fluoruro similar entre configuraciones con distribución en cajas *contiguas*, es necesario estudiar en profundidad el papel del ADE orgánico. En la Figura 6.1 puede observarse que el grupo fenilo, en la estructura IFR, está situado próximo a la caja A₄, pudiendo interactuar repulsivamente con el anión fluoruro situado en esta caja, mientras que las distribuciones IFR-A₁-A₃ muestran también una distribución en cajas *contiguas* pero con una mayor distancia fluoruro-fenilo. Así, consideramos que la interacción repulsiva entre el anión fluoruro y el grupo aromático del ADE orgánico podría excluir la ocupación de la caja A₄ en la estructura IFR, siendo entonces sólo la distribución IFR-A₁-A₃ la distribución en cajas *contiguas* la única permitida. Sin embargo, no se observaría ninguna restricción a la distribución del anión fluoruro en cajas *contiguas* en la estructura STF, donde el ADE orgánico utilizado no es aromático, y ambas distribuciones *contiguas* (STF-A₁-A₃ y STF-A₂-A₄) estarían presentes.

Para analizar el papel del grupo aromático en la síntesis de la estructura IFR y en la localización del anión fluoruro, en particular, se estudiaron la distribución de fluoruro en la estructura IFR utilizando CH, nombre del compuesto orgánico, como ADE en las simulaciones (donde CH es el análogo no aromático del agente orgánico BQ). Así, se realizaron los cálculos de la energía $E(F, SDA)$ en la estructura IFR sobre la celda unidad: $[\text{CH}_2\text{F}]_2\text{-}[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}]$. Los conjuntos de distribución fueron denominados de forma similar a las anteriores simulaciones realizadas con la estructura IFR y, así, el conjunto de distribución IFR-CH-A_i-A_j representa la distribución de dos iones fluoruro en las cajas A_i y A_j donde CH es usado como agente director de estructura orgánico en lugar

del utilizado en la síntesis del material. Las energías $E(F, SDA)$ calculadas, utilizando las geometrías de equilibrio son mostradas en la Tabla 6.7. Las tendencias generales observadas para $E(F, SDA)$, al utilizar CH como ADE, son las mismas y es posible ver el mismo tipo de ordenamiento de los conjuntos de distribuciones. Sin embargo, los menores valores de energía son observados ahora para las distribuciones IFR-CH-A₂-A₄ con un valor promedio de $-2.9 eV$, en lugar de las distribuciones IFR-CH-A₁-A₃, $-2.7 eV$, observado cuando BQ era usado como ADE en la simulación. Así, cuando se utiliza un agente director de estructura no-aromático en la simulación de la estructura IFR la distribución de los aniones fluoruro es similar a la observada para la estructura STF. Por lo tanto, el uso de ADE aromáticos en la síntesis de la estructura STF podría llevar a una similar distribución a la observada en la estructura IFR y podría ser utilizada para constreñir la localización de los aniones fluoruro.

6.3.3 Entorno próximo del anión F⁻ en las Si-zeolitas

En el estudio de la localización de los aniones fluoruro en las estructuras IFR y STF, donde sólo hay un tipo de caja, en ausencia de ADE vimos que era posible racionalizar la localización experimental del anión fluoruro en términos de las interacciones entre el anión fluoruro y la red mediante el uso de la energía de incorporación del anión F⁻ a la red, E_{inc} . Ahora, una vez establecida la localización del anión fluoruro en las cajas se estudiará si la interacción del anión con la red para ver si es posible racionalizar no sólo las cajas que son ocupadas en la estructura, sino la formación de la unidad pentacoordinada dentro de la caja donde el fluoruro se aloja. Para este propósito en las estructuras IFR, ITH, STF y STT se analizarán las energías de incorporación del anión fluoruro en la red, E_{inc} , en las proximidades de los átomos de Si que forman la caja

donde el anión fluoruro se aloja, ver Tabla 6.8. Así, las localizaciones del anión fluoruro favorecidas termodinámicamente corresponden a la formación de unidades pentacoordinadas para todas las posiciones tetraédricas, excepto las posiciones pertenecientes a unidades D4R donde el anión fluoruro no se coordina a ningún átomo. Esto corresponde a las observaciones experimentales donde unidades pentacoordinadas fueron descritas para las zeolitas pura sílice con estructuras ITH, STT, IFR y STF en todas las cajas donde el fluoruro se aloja, excepto en unidades D4R (ver Figura 6.7). La posición tetraédrica descrita experimentalmente formando la unidad pentacoordinada está mostrada en negrita en la Tabla 6.8.

Una clara correlación puede ser observada entre las menores energías de incorporación del anión fluoruro y los átomos de Si descritos experimentalmente formando las unidades pentacoordinadas. Por ejemplo, en la estructura ITH la caja $[4^15^26^2]$ está formada por tres tipos diferentes de átomos tetraédricos, T_6 , T_7 y T_9 , con energías -3.0, -3.1 y -3.0 eV, respectivamente (ver Tabla 6.8). El mínimo valor, -3.1 eV, corresponde a la posición T_7 , la cual corresponde a la posición tetraédrica descrita experimentalmente formando la unidad pentacoordinada en la estructura ITH.^[23] En la estructura STT la caja $[4^35^4]$ está formada por once tipos diferentes de posiciones tetraédricas, T_4 , T_5 , T_6 , T_7 , T_9 , T_{11} , T_{12} , T_{13} , T_{14} , T_{15} y T_{16} . El anión fluoruro fue localizado experimentalmente unido a las posiciones T_7 , T_{12} o T_{13} . Los valores de la energía de incorporación, E_{inc} , están en un rango comprendido entre -2.6 y -3.2 eV y las energías para T_7 , T_{12} y T_{13} presentan los valores más bajos, -3.2, -3.1 y -3.2, respectivamente (ver Tabla 6.8), lo cual racionaliza la localización experimental en términos de estabilidad. Una situación similar es observada en el caso de las estructuras IFR y STF donde todas las posiciones tetraédricas diferentes están presentes en las cajas que forman la estructura. Así, la

Tabla 6.8 Energía de incorporación del anión F⁻, E_{inc} (eV), en las zeolitas pura sílice con estructura ITH, STT, IFR y STF en las cajas donde se localiza el anión fluoruro (ver Tabla 6.3-Tabla 6.7. La localización experimental es mostrada.

Estructura	Caja	Si	E_{inc} (eV)	Localización experimental del F ^{-a}
ITH	D4R	Si2	-3.7	 [4 ⁶]
		Si5	-3.7	
	[4 ¹ 5 ² 6 ²]	Si6	-3.0	
		Si7	-3.1	
		Si9	-3.0	
STT	[4 ³ 5 ⁴]	Si4	--	 [4 ³ 5 ⁴]
		Si5	--	
		Si6	-3.2	
		Si7	-3.2	
		Si9	-3.1	
		Si11	--	
		Si12	-3.1	
		Si13	-3.2	
		Si14	-2.9	
		Si15	-2.6	
		Si16	--	
IFR	[4 ³ 5 ² 6 ¹]	Si1	-2.8	 [4 ³ 5 ² 6 ¹]
		Si2	-3.1	
		Si3	-3.2	
		Si4	-3.2	
STF	[4 ¹ 5 ² 6 ²]	Si1	-3.1	 [4 ¹ 5 ² 6 ²]
		Si2	-3.2	
		Si3	-3.2	
		Si4	-3.1	
		Si5	-3.0	

^a La localización del fluoruro en las cajas D4R y [4¹5²6²] de la estructura ITH, La caja [4³5⁴] de la estructura STT, la caja [4³5²6¹] de la estructura IFR y la caja [4¹5²6²] de la estructura

STF es mostrada (ver Figura 6.7). Los átomos de Si experimentalmente descritos formando la unidad pentacoordinada fueron enfatizados.

posición que forma la unidad pentacoordinada con menor energía en la estructura pertenece a la caja y corresponde con la posición descrita experimentalmente como coordinada al átomo de fluoruro, T_4 en la estructura IFR y T_3 en la estructura STF. Por lo tanto, la incorporación del anión fluoruro como defecto puntual permite explicar la formación del enlace Si-F observado experimentalmente. Y, la localización final del anión fluoruro está controlado por criterios de estabilidad energética y dominado por las interacciones de corto alcance Si-F. Las localizaciones de mínima energía obtenidas tras la incorporación del anión fluoruro como defecto puntual, en ausencia de ADE, corresponden con las posiciones descritas en la literatura para localizar al anión en las estructuras ITH, STT, IFR y STF.

Por lo tanto, la simulación de las distintas posibles localizaciones del anión fluoruro en las cajas de las estructuras permite obtener la energía de interacción F,SDA y atendiendo a este criterio es posible racionalizar la ocupación experimental del anión fluoruro. Parece pues como si la localización del anión fluoruro estuviese gobernada por un proceso en dos pasos. Primero, las fuerzas electrostáticas de largo alcance, y especialmente la interacción entre el anión F^- y el catión ADE^+ (incluyendo todos los términos mostrados en la Ec 6.13) decide qué cajas serán ocupadas y cuales permanecerán vacías. En un segundo paso, una vez que el anión fluoruro está distribuido dentro de las cajas, el anión se localiza en las proximidades del átomo de Si que presente una menor energía de incorporación, donde no existen contribución energética alguna por parte del agente director de estructura orgánico. Este modelo permite racionalizar la localización del anión fluoruro en estructuras con diferente topología e independientemente de si presentan uno (IFR y STF) o varios tipos de cajas (ITH y STT) en su estructura. A continuación se utiliza la metodología validada para

analizar al distribución de los aniones fluoruro en la estructura IWR donde la localización del anión fluoruro no está totalmente establecida.

6.3.4. Aplicación: Distribución del anión F^- en la estructura IWR

La estructura IWR (zeolita ITQ-24) fue sintetizada en medio fluoruro con composición puramente silíceo utilizando DECA como agente director de estructura orgánico.^[24] Tres señales a -38, -59 y -81 ppm con intensidad relativa 1.00, 0.54 y 0.09, respectivamente, son observadas en el espectro de RMN de ^{19}F . La señal a -38 fue asignada procedente de los aniones fluoruro en el interior de las unidades D4R (dos átomos por celda unidad) y las señales a -59 y -81 fueron asignadas a 1 F^- localizado en las cajas $[4^25^4]$ y 0.18 F^- en las cajas $[4^26^4]$. Ahora, la correlación establecida entre la mínima energía $E(F, SDA)$ y la distribución de los aniones fluoruro en las estructuras IFR, ITH, STF y STT será utilizada para analizar la distribución de los aniones fluoruro en la estructura IWR.

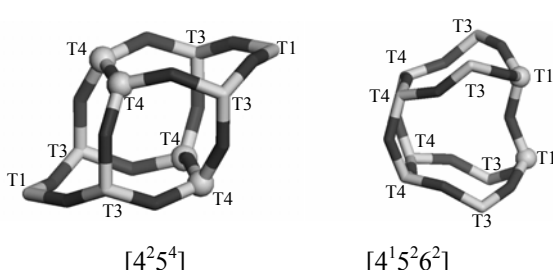
Los cuatro aniones fluoruro presentes en la celda unidad, $[DECA, F_2]_2-[Si_{56}O_{112}]$, de la estructura IWR fueron distribuidos en las distintas cajas existentes en la estructura. Para analizar la distribución de los aniones fueron generados seis conjuntos de distribuciones: (i) los aniones localizados en las cajas $[4^25^4]$ denominadas distribuciones IWR- $[4^25^4]$, (ii) los fluoruros situados en el interior de cajas $[4^15^26^2]$, generando las distribuciones IWR- $[4^15^26^2]$, (iii) los aniones fluoruro son localizados en cajas $[4^26^4]$ en las distribuciones IWR- $[4^26^4]$ (iv) dos de los aniones fluoruro fueron localizados en las dos unidades D4R y los otros dos aniones distribuidos en cajas $[4^25^4]$, dando lugar a las distribuciones IWR-D4R- $[4^25^4]$, (v) las distribuciones IWR-D4R- $[4^15^26^2]$ son generadas localizando dos de los iones en las unidades D4R y los otros dos aniones en las cajas

$[4^15^26^2]$ y (vi) las distribuciones IWR-D4R- $[4^26^4]$ fueron obtenidas al alojar las cajas dos cajas D4R dos de los aniones y las cajas $[4^26^4]$ los otros dos fluoruros. Un número total de 600 configuraciones fueron generados (100 para cada conjunto de distribuciones), optimizadas y obtenida la energía $E(F, SDA)$, que se representa en la Tabla 6.7. Es interesante destacar el hecho de que los conjuntos de distribuciones que contienen fluoruros en las unidades D4R (IWR-D4R- $[4^25^4]$, IWR-D4R- $[4^15^26^2]$ y IWR-D4R- $[4^26^4]$) muestran menores energías que aquellos conjuntos que no los contienen (IWR- $[4^25^4]$, IWR- $[4^15^26^2]$ y IWR- $[4^26^4]$) tal y como se observa en la Tabla 6.7. Así, las menores energías $E(F, SDA)$ provienen de los conjuntos IWR-D4R- $[4^25^4]$, IWR-D4R- $[4^15^26^2]$ y IWR-D4R- $[4^26^4]$. Aunque un gran número de configuraciones pertenecientes al conjunto IWR-D4R- $[4^26^4]$ presentan altos valores de energía y esto podría ser debido al hecho de que las cajas D4R y las $[4^26^4]$ son cajas *fusionadas* (ver Figura 6.2) y es posible que algunas de las configuraciones tengan los dos aniones fluoruro demasiado próximos, lo cual podría explicar los altos valores de energía observados.

Las mínimas energías $E(F, SDA)$ son presentadas por los conjuntos IWR-D4R-, por tanto, consideramos que dos de los aniones fluoruro estarían en las unidades D4R (2 unidades D4Rs por celda unidad). Los valores de energía $E(F, SDA)$ más bajos provienen de los conjuntos de distribuciones IWR-D4R- $[4^25^4]$ y IWR-D4R- $[4^15^26^2]$ (ver Tabla 6.7), y, por lo tanto, la señal más intensa (a -38 ppm) en el espectro de RMN de ^{19}F correspondería a la localización en cajas D4R de acuerdo con las localizaciones experimentales de RMN.^[24] Es bien conocida la asignación de la señal a -38 ppm con la presencia de aniones fluoruro en las unidades D4R pura sílice y, por tanto, las señales a -59 y -81 ppm corresponderían a la ocupación de las cajas $[4^25^4]$ o de las cajas $[4^15^26^2]$, de acuerdo a nuestros resultados (ver Tabla 6.7) debido a que las distribuciones del conjunto IWR-D4R- $[4^26^4]$ presentan una mayor energía $E(F, SDA)$ que las

distribuciones IWR-D4R-[4²5⁴] y IWR-D4R-[4¹5²6²]. Descartando las configuraciones de alta energía de las distribuciones en cajas [4²6⁴], la localización de los aniones F⁻ puede ser racionalizada debido a la repulsión electrostática F⁻-F⁻ debido a que las cajas D4R y [4²6⁴] son cajas *fusionadas* (ver Tabla 6.7) y estas repulsiones pueden jugar un importante contribución haciendo la energía $E(F, SDA)$ ligeramente mayor (-2.2 eV) que la observada para las otras distribuciones (-2.4 y -2.4 eV) correspondientes a IWR-D4R-[4²5⁴] y IWR-D4R-[4¹5²6²]. Así, la señal asignada a -81 ppm procedente de la localización en cajas [4²6⁴]^[24] no puede ser racionalizada en vista de nuestros resultados y consideramos que las señales a -59 y -81 ppm deberían ser asignadas a F en cajas [4²5⁴] y [4¹5²6²]. Este aspecto será tratado más detalladamente a continuación.

Tabla 6.9 Energía de incorporación del fluoruro en la red, E_{inc} (eV), en la estructura IWR pura sílice. La localización del fluoruro en las cajas [4²5⁴] (izquierda) y [4¹5²6²] (derecha) es propuesta.

Estructura	Caja	Si ^a	E_{inc} (eV)	Localización del F ⁻ propuesta ^b
IWR	D4R	Si2	-3.3	
	[4 ² 5 ⁴]	Si3	-2.9	
		Si4	-3.2	
	[4 ¹ 5 ² 6 ²]	Si1	-3.3	
		Si3	-2.9	
		Si4	-3.2	

a Los átomos de silicio que forman la caja. Los átomos en negrita corresponden a las posiciones de mínima energía.

^b Los átomos de silicio que formarían la unidad pentacoordinada de menor energía son enfatizados.

Finalmente, fue simulada la localización del anión fluoruro en las cajas de la estructura pura sílice IWR. El anión fluoruro en el interior de las unidades D4R es localizado en el centro de la caja. Si el anión se localiza en el interior de la caja $[4^25^4]$ los átomos con menor energía de incorporación del anión en sus proximidades son los de tipo T_4 con una energía de -3.2 eV (ver Tabla 6.9). Cuando el anión fluoruro está situado en el interior de la cajas $[4^15^26^2]$ entonces la unidad pentacoordinada sería formada alrededor de los átomos de tipo T_1 , los cuales presentan una menor energía de incorporación -3.3 eV. Esta localización del anión fluoruro en la estructura IWR (Si_1-F) es equivalente a la observada para la estructura STF (Si_3-F) donde la señal de RMN de ^{19}F asignada aparece a -78 ppm,^[31] la cual está próxima al valor de -81 ppm observado en la estructura IWR pura sílice. Así, el anión fluoruro estaría localizado principalmente en las cajas D4R y $[4^25^4]$ y una pequeña cantidad en las cajas $[4^15^26^2]$.

Bibliografía

- [1] Barrer, R. M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*; Academic Press, London, 1982.
- [2] Flanigen, E. M.; Patton, R. L. *U.S. Patent* **1978**, 4073865.
- [3] Blasco, T.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Esteve, P.; Guil, J. M.; Martínez, A.; Perdigon-Melon, J. A.; Valencia, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 75-88.
- [4] Guth, J. L.; Kessler, H.; Caullet, P.; Hazm, J.; Merrouche, A.; Patarin, J. *Proceedings 9th International Zeolite Conference*, (Eds: von Ballmoos, R.; Higgins, J. B.; Treacy, M. M. J.), Montreal, **1992**, 215-222.
- [5] Delmotte, L.; Soulard, M.; Guth, F.; Seive, A.; López, A.; Guth, J. L. *Zeolites* **1990**, 10, 778-783.
- [6] Estermann, M.; McCusker, L. B.; Baerlocher, Ch.; Merrouche, A.; Kessler, H. *Nature* **1991**, 352, 320-323.
- [7] Kuperman, A.; Nadimi, S.; Oliver, S.; Ozin, G. A.; Garces, J. M.; Olken, M. M. *Nature* **1993**, 365, 239-242.
- [8] Axon, S. A.; Klinowski, J. *Appl. Catal. A* **1992**, 81, 27-34.
- [9] Cambor, M. A.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J. *Top. Catal.* **1999**, 9, 59-76.
- [10] Guth, J. L.; Kessler, H.; Wey, R. In *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, (Eds. Murakami, Y.; Ijima, A.; Ward, J. W.), Tokyo, **1986**, p 121-128.
- [11] Koller, H.; Wolker, A.; Valencia, S.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Cambor, M. A. *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, (Eds.: Treacy, M. M. J.; Marcus, B. K.; Bisher, M. E.; Higgins, J. B.), Baltimore, **1998**, 2951-2954.

- [12] Koller, H.; Wolker, A.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Valencia, S.; Cambor, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3368-3376.
- [13] Koller, H.; Wolker, A.; Eckert, H.; Panz, C.; Behrens, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2823-2825.
- [14] Fyfe, C. A.; Lewis, A. R.; Chezeau, J. M.; Grondey, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12210-12222.
- [15] Fyfe, C. A.; Brouwer, D. H.; Lewis, A. R.; Chezeau, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6882-3891.
- [16] Barrett, P. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Cambor, M. A.; Jones, R. H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 2475-2481.
- [17] van der Goor, G.; Freyhardt, C.; Behrens, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 311-322.
- [18] Cambor, M. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Pérez-Pariente, J.; Teat, S. J.; Clegg, W.; Shannon, I. J.; Lightfoot, P.; Wright, P. A.; Morris, R. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2122-2126.
- [19] Price, G. D.; Pluth, J. J.; Smith, J. V.; Bennett, J. M.; Patton, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5971-5977.
- [20] Mentzen, B. F.; Sacerdote-Peronet, M.; Guth, J. L.; Kessler, H. C. *R. Acad. Paris Ser. II* **1991**, 131, 177.
- [21] Caullet, P.; Guth, J. L.; Hazm, J.; Lamblin, J. M.; Gies, H. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 345-361.
- [22] Villaescusa, L. A.; Barret, P. A.; Cambor, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1997-2000.
- [23] Corma, A.; Puche, M.; Rey, F.; Sankar, G.; Teat, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1156-1159.

- [24] Cantín, A.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jordá, J. L.; Moliner M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4216-4217.
- [25] Baerlocher, Ch.; Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th ed., (Elsevier), Amsterdam, **2001**; <http://www.iza-online.org>.
- [26] Bull, I.; Villaescusa, L. A.; Teat, S. J.; Cambor, M. A.; Wright, P. A.; Lightfoot, P.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7128-7129.
- [27] Attfield, M. P.; Weigel, S. J.; Taulelle, F.; Cheetham, A. K. *Chem. Mater.* **2000**, 10, 2109-2113.
- [28] Villaescusa, L. A.; Wheatley, P. S.; Bull, I.; Lightfoot, P.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8797-8805.
- [29] Darton, R. J.; Brouwer, D. H.; Fyfe, C. A.; Villaescusa, L. A.; Morris, R. E. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 600-603.
- [30] Barrett, P. A.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Jones, R. H.; Villaescusa, L. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4147-4155.
- [31] Fyfe, C. A.; Brouwer, D. H.; Lewis, A. R.; Villaescusa, L. A.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7770-7778.
- [32] George, A. R.; Catlow, C. R. A. *Zeolites* **1997**, 18, 67-70.
- [33] Sastre, G.; Gale, J. D. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 730-740.
- [34] Attfield, M. P.; Catlow, C. R. A.; Sokol, A. A. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4708-4713.
- [35] Arranz, M.; Pérez-Pariente, J.; Wright, P. A.; Slawin, A. M. Z.; Blasco, T.; Gómez-Hortigüela, L.; Corà, F. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4374-4385.
- [36] a) Gale, J. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 629. b) Gale, J. D.; Rohl, A. L. *Mol. Simul.* **2003**, 29, 291.
- [37] Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Shulga, A. A. *Zeolites* **1985**, 5, 261.

- [38] Oie, T.; Maggiora, T. M.; Christoffersen, R. E.; Duchamp, D. J. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp.* **1981**, 8, 1.
- [39] Mott, N. F. and Littleton, M. J. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 485.
- [40] Barrett, P. A.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Jones, R. H.; Villaescusa, L. A. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1713-1715.
- [41] Castañeda, R.; Corma, A.; Fornés, V.; Rey, F.; Rius, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7820-7821.
- [42] a) Wagner, P.; Zones, S. I.; Medrud, R. C.; Davis, M. E. Abstr. Pap. 12th Int. Zeolite Conf. (Baltimore, MD) 1998, b) Nakagawa, Y. (Chevron Research and Technology Company), *US-A 5316753*, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, 121, 112714j].

**VII. ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL
ESPECTRO DE RMN DE ^{19}F EN LAS
SI, GE,F-ZEOLITAS CON UNIDADES D4R**

7.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Según se describió en el capítulo anterior la introducción del anión fluoruro, como agente mineralizante, en la síntesis de zeolitas por Flanigen y Paton^[1] supuso un gran avance en el campo permitiendo la obtención de nuevas estructuras o mejores materiales para procesos específicos. Técnicas computacionales,^[2,3] de difracción de Rayos X^[4-7] y espectroscopía de RMN^[8-12] fueron utilizadas en el estudio de la localización del anión fluoruro en las Si,Ge-zeolitas.

La distancia Si-F, de las unidades pentacoordinadas de silicio, $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$, descritas en las zeolitas difieren dependiendo de la técnica de resolución estructural utilizada en su estudio. Así, las distancias obtenidas mediante el uso de difracción de rayos X son generalmente más largas que las observadas cuando se utilizan técnicas de espectroscopía de RMN^[12-14] debido a la baja ocupación cristalográfica del anión F^- en las estructuras estudiadas.

La espectroscopía de RMN de ^{19}F se presenta como una herramienta útil en el estudio de la localización de F en zeolitas debido a la sensibilidad para detectar los cambios en los desplazamientos químicos asociados a los distintos entornos de Si próximos al átomo de F. Diferentes autores están de acuerdo en la asignación de los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F en las zeolitas de composición SiO_2 y GeO_2 : (i) una señal a -67 ppm^[15] es asignada a átomos de F localizados en el interior de la caja $[4^15^26^2]$, (ii) a -38 ppm^[16] está la señal asociada a los átomos de F en el interior de la caja D4R pura sílice y (iii) el pico a -14 y -16 ppm^[17] sería originado por los átomos de F en el interior de la caja D4R, pero con composición GeO_2 .

Sin embargo, en la literatura se pueden encontrar diversas asignaciones para las señales de RMN de ^{19}F en las Si,Ge-zeolitas. La sustitución isomórfica de Si por Ge en las unidades D4R fue estudiada por Blasco y col.^[18] en la zeolita ITQ-7 (ISV) utilizando técnicas computacionales y de RMN de ^{19}F . Donde se indicará la composición de la unidad D4R mediante la notación $x\text{Si}y\text{Ge-D4R}$, siendo $x+y=8$. El desplazamiento químico a -20 ppm fue asignado a los átomos de F en la unidad D4R donde sólo un átomo de Si había sido substituido por Ge, $7\text{Si}1\text{Ge-D4R}$. La señal observada a -8 ppm fue relacionada con la incorporación de dos átomos de Ge en la unidad D4R donde el F está alojado, $6\text{Si}2\text{Ge-D4R}$. La distribución de F y Ge en la zeolita ITQ13 (ITH) fue estudiada por Vidal-Moya y col.^[15] donde la señal anteriormente citada a -8 ppm fue asignada a la presencia de tres o cuatro átomos de Ge en la unidad D4R, $5\text{Si}3\text{Ge-}$ o $4\text{Si}4\text{Ge-D4R}$, respectivamente. Técnicas computacionales, de difracción de rayos X y de espectroscopía de RMN fue utilizada por Sastre y col.,^[19] en su estudio de la localización de Ge en la zeolita ITQ-17 (BEC), donde una señal situada a -7 ppm es asignada a la localización del anión F^- en unidades D4R que contienen tres o cuatro átomos de Ge ($5\text{Si}3\text{Ge-D4R}$ y $4\text{Si}4\text{Ge-D4R}$, respectivamente). La sustitución de Ge por Si en la Si,Ge-zeolita con estructura AST fue estudiada por Wang y col.,^[17] utilizando espectroscopía de RMN de ^{19}F y de ^{29}Si , asignando las señales a -8 y -19 ppm a unidades D4R con cuatro y dos átomos de Ge, $4\text{Si}4\text{Ge-}$ y $6\text{Si}2\text{Ge-D4R}$, respectivamente. La síntesis, caracterización y localización del Ge en la zeolita ITQ-21 fue realizada por Blasco y col.^[20] La unidad D4R conteniendo tres átomos de Ge, $5\text{Si}3\text{Ge-D4R}$, fue relacionada con la señal a -8 ppm del espectro de RMN de ^{19}F y la señal a -20 ppm con la presencia de 1 átomos de Ge en la unidad D4R, $7\text{Si}1\text{Ge-D4R}$.

Por lo tanto, tal y como se muestra en la Tabla 7.1 se encuentra en la literatura cierta controversia en la asignación de la señales de RMN de ^{19}F , donde la principal

discrepancia está relacionada con la señal de las unidades 6Si2Ge-D4R. También, existe controversia en el hecho de ser la señal a -8 ppm asignada a las unidades 6Si2Ge-, 5Si3Ge y 4Si4Ge-D4R.

Tabla 7.1. Relación entre los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F y el contenido en Ge de la unidad D4R, $x\text{Si}_y\text{Ge}$, que pueden encontrarse en la literatura.

Referencia	7Si1Ge	6Si2Ge	5Si3Ge	4Si4Ge
[18]	-20	-8	--	--
[15]	-20	--	-8	-8
[17]	--	-19	--	-8
[19]	-20	--	-7	-7
[20]	-20	--	-8	--

En este capítulo se describirá el estudio de la distribución de los átomos de Ge en las unidades D4R de las Si,Ge-zeolitas mediante la simulación del espectro de RMN de ^{19}F en la Si,Ge-zeolita con estructura AST, utilizando una metodología que combina el uso de potenciales interatómicos y métodos mecano-cuánticos.

7.2. METODOLOGÍA

7.2.1. Potenciales interatómicos

Potenciales interatómicos fueron utilizados para modelar la estructura de la zeolita alojando en su espacio microporoso el agente director de estructura y los aniones

fluoruro. Las formas funcionales de la energía total del sistema zeolita-ADE, E_{Total} , son descritas a continuación:

$$\text{Ec 7.1} \quad E_{Total} = \mathcal{E}_{red} + \mathcal{E}_{ADE} + \mathcal{E}_{ADE-ADE} + \mathcal{E}_{red-ADE}$$

$$\text{Ec 7.2} \quad \mathcal{E}_{red} = \mathcal{E}_{Buckingham} + \mathcal{E}_{Coulomb} + \mathcal{E}_{3-cuerpos} + \mathcal{E}_{core-shell}$$

$$\text{Ec 7.3} \quad \mathcal{E}_{Buckingham} = A_{ij} \exp\left(\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

$$\text{Ec 7.4} \quad \mathcal{E}_{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

$$\text{Ec 7.5} \quad \mathcal{E}_{3-cuerpos} = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad \text{con } \theta = O - Si - O$$

$$\text{Ec 7.6} \quad \mathcal{E}_{core-shell} = \frac{1}{2} k_{i,cs} (r_{i,cs} - r_{i,cs}^0)^2$$

$$\text{Ec 7.7} \quad \mathcal{E}_{ADE} = \mathcal{E}_{ij} + \mathcal{E}_{3-cuerpos} + \mathcal{E}_{ijkl} + \mathcal{E}_{Coulomb}$$

$$\text{Ec 7.8} \quad \mathcal{E}_{ij} = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2$$

$$\text{Ec 7.9} \quad \mathcal{E}_{ijkl} = A_{ijkl} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \delta_{ijkl})]$$

$$\text{Ec 7.10} \quad \mathcal{E}_{ADE-ADE} = \mathcal{E}_{Lennard-Jones} + \mathcal{E}_{Coulomb}$$

$$\text{Ec 7.11} \quad \mathcal{E}_{Lennard-Jones} = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

$$\text{Ec 7.12} \quad \mathcal{E}_{red-ADE} = \mathcal{E}_{Lennard-Jones} + \mathcal{E}_{Coulomb}$$

Los cálculos fueron realizados utilizando técnicas de minimización de la energía de red y el código GULP.^[21] El cálculo de las interacciones de corto alcance (tipo Buckingham y Lennard-Jones) se realizó hasta una distancia límite de 12 Å. El cálculo de las interacciones largo alcance de Coulomb fue realizado utilizando la técnica de la suma de Ewald. El potencial utilizado para modelar la conducta de las Si,Ge,F-zeolitas

fue el descrito en el capítulo anterior para describir las Si,F-zeolitas.^[3] Análogamente, para reproducir las interacciones intermoleculares red-ADE y ADE-ADE fue seleccionado el campo de fuerza de Kiselev y col.^[22] Las interacciones intramoleculares de los átomos de agente director fueron simuladas mediante el potencial de Oie y col.^[23]

7.2.2. Métodos de primeros principios

Los cálculos basados en métodos de primeros principios fueron realizados utilizando el código GAUSSIAN-98^[24] y la teoría del funcional de la densidad. La optimización de geometría fue realizada utilizando como conjunto de bases 6-31G para los átomos de Si, Ge e H, 6-31G(2d) para los átomos de O y 6-311G(2df) para los átomos de F y donde el funcional B3^[25]-LYP^[26] fue seleccionado.

La constante de apantallamiento isotrópico de RMN de ^{19}F en las Si,Ge,F- zeolitas, σ_F , fue calculada utilizando el método CSGT (Continuos Set of Gauge Transformations) y tres funcionales híbridos fueron utilizados, a saber: B3-LYP, B3-PW91^[27] y PBE.^[28] Los átomos de Si, Ge e H fueron descritos mediante el conjunto de bases 6-31G, los átomos de O mediante el conjunto 6-31G(2d) y los átomos de F fueron descritos mediante el uso de diferentes conjuntos de bases (6-311G(2d), 6-311+G(2d), 6-311+G(3df), cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ).

El tensor de apantallamiento fue calculado y los momentos principales $\sigma_{11,F}$, $\sigma_{22,F}$ y $\sigma_{33,F}$ fueron tomados de forma tal que $\sigma_{11,F} \leq \sigma_{22,F} \leq \sigma_{33,F}$. La constante de apantallamiento isotrópica, σ_F , fue obtenida atendiendo a la Ec 7.13.

$$\text{Ec 7.13 } \sigma_F = \frac{1}{3}(\sigma_{11,F} + \sigma_{22,F} + \sigma_{33,F})$$

Los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F en las Si,Ge,F-zeolitas, δ_F , fueron calculados mediante el uso de la Ec 7.14:

$$\text{Ec 7.14 } \delta_F = \sigma_{\text{CFCl}_3} - \sigma_F$$

, donde σ_{CFCl_3} es la constante de apantallamiento isotrópica de RMN de ^{19}F en la molécula de CFCl_3 en fase gas, calculado utilizando el mismo nivel de teoría.

La anisotropía, Δ_F , del desplazamiento químico fue calculada mediante la Ec 7.15:

$$\text{Ec 7.15 } \Delta_F = \sigma_{33,F} - \frac{1}{2}(\sigma_{22,F} - \sigma_{11,F})$$

y la anchura de banda, Ω_F , se obtuvo de acuerdo a la Ec 7.16:

$$\text{Ec 7.16 } \Omega_F = \sigma_{33,F} - \sigma_{11,F}$$

7.2.3. Modelos

La estructura AST fue seleccionada como modelo por estar formada solamente por dos posiciones tetraédricas cristalográficamente diferentes y los dieciséis átomos tetraédricos, T1, que forman las dos unidades D4R existentes en la celda unidad son equivalentes, ver Figura 7.1. Además, es la única estructura que puede ser sintetizada como silicato, germanato y silicogermanato, donde datos de RMN de ^{19}F están disponibles en la literatura.^[17] Los valores de los desplazamientos químicos cuando el anión fluoruro se localiza en el interior de la unidad D4R con composición SiO_2 ó GeO_2 es el mismo, -38 o -14/-16 ppm, independientemente de la estructura estudiada y del ADE orgánico alojado en el espacio microporoso y sólo ligeras variaciones, 1 ó 2 ppm, son observadas. Por tanto, todos los modelos serán construidos utilizando la misma estructura, AST.

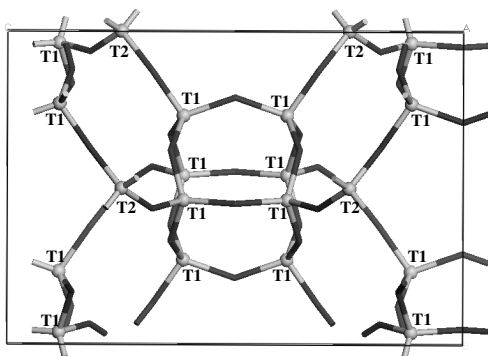
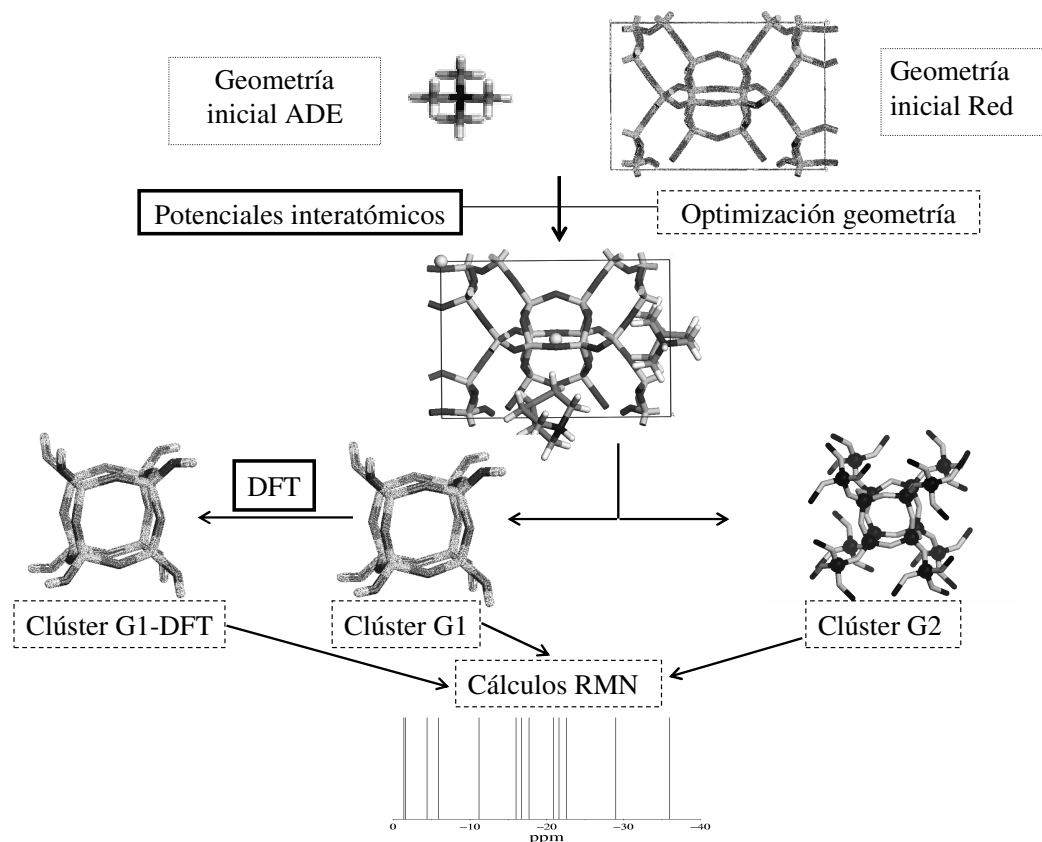


Figura 7.1. Celda unidad de la estructura AST donde las posiciones cristalográficas son indicadas.

Dos tipos diferentes de celda unidad de la estructura AST: (i) $|\text{DABCOH}, \text{F}_2\text{-}[\text{Ge}_{20}\text{O}_{40}]$ donde DABCOH, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano protonado, es el agente director de estructura orgánico utilizado en la síntesis de la estructura AST con composición GeO_2 (zeolita ASU-9^[29]) y (ii) $|\text{Q}, \text{F}_2\text{-}[\text{Si}_{20}\text{O}_{40}]$ donde Q, quinuclidinio, es el agente director de estructura utilizado en la síntesis de la estructura AST pura sílice (zeolita octadecasil^[30]). Inicialmente se realizó la optimización de la celda unidad de la zeolita alojando en su interior el agente director de estructura orgánico y el anión fluoruro mediante el uso de potenciales interatómicos, descritos anteriormente, de forma tal que las interacciones de corto y largo alcance pueden ser consideradas y, posteriormente, partiendo de la geometría optimizada se construyeron dos clúster de creciente tamaño denominados G1, $[\text{T}_8\text{O}_{20}]\text{-}(\text{OH})_8$ y G2, $[\text{T}_8\text{O}_{20}]\text{-}(\text{OSi}\text{-}(\text{OH})_3)_8$, que serán utilizados como modelo para el cálculo de las propiedades de RMN. Un esquema de la metodología utilizada puede verse en el Esquema 7.1.

Esquema 7.1. Esquema de la metodología utilizada en la simulación del espectro de RMN de ^{19}F en las Si,Ge-zeolitas que contienen unidades D4R.



El clúster G1 está formado por los ocho átomos tetraédricos, T, y los correspondientes oxígenos, $[\text{T}_8\text{O}_{20}]$, que forman la unidad D4R y donde el enlace de los átomos T fuera de la unidad D4R fue saturado con un grupo OH, $[\text{T}_8\text{O}_{20}]-(\text{OH})_8$. En el clúster G2 fue incluida una esfera de coordinación de los átomos tetraédricos y saturados los enlaces con grupos OH, $[\text{T}_8\text{O}_{20}]-(\text{OSi}(\text{OH})_3)_8$. Los clúster G1 y G2 de la unidad $0\text{Si}_8\text{Ge-D4R}$ fueron tomados de la celda unidad $|\text{DABCOH}, \text{Fl}_2\text{-}[\text{Ge}_{20}\text{O}_{40}]$, mientras que los clúster G1 y G2 de las unidades $(8-x)\text{Si}_x\text{Ge-D4R}$ fueron tomadas de la celda unidad $|\text{Q}, \text{Fl}_2\text{-}[\text{Si}_{20-x}\text{Ge}_x\text{O}_{40}]$, donde $x = 0, 1, 2, 3$ y 4 .

En el clúster de menor tamaño, G1, dos geometrías fueron consideradas: (i) aquella procedente de la optimización realizada con los potenciales interatómicos, denominada

G1, y (ii) aquella resultante de la parcial optimización del clúster G1 –con la geometría anteriormente indicada- utilizando teoría del funcional de la densidad, llamada G1-DFT. La optimización del clúster G1 utilizando DFT para dar lugar al modelo G1-DFT fue realizada para lograr una descripción más adecuada del entorno próximo del anión F en la unidad D4R. Así la geometría del modelo G1-DFT fue obtenida al optimizar la posición del átomo de F, del átomo tetraédrico más cercano y de los cuatro átomos de oxígeno unidos al átomo tetraédrico.

7.3. RESULTADOS

7.3.1. Geometría obtenida mediante potenciales interatómicos

Con el objetivo de estudiar las distribuciones de Ge propuestas en la literatura se realizó la sustitución isomórfica de Ge por los átomos de Si ocupando posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R. Así, cero, uno, dos, tres y cuatro átomos de Ge, x , fueron introducidos en la celda unidad, $|\text{Q},\text{F}|_2\text{-}[\text{Si}_{20-x}\text{Ge}_x\text{O}_{20}]$ para modelar las unidades 8Si0Ge-, 7Si1Ge-, 6Si2Ge-, 5Si3Ge- y 4Si4Ge-D4R. La unidad 0Si8Ge-D4R fue obtenida de la celda unidad $|\text{DABCOH},\text{F}|_2\text{-}[\text{Ge}_{20}\text{O}_{40}]$. El primer paso realizado para la construcción de los modelos G1, G1-DFT y G2 fue la optimización de todas las celdas unidad de las distintas distribuciones mediante el uso de potenciales interatómicos. La sustitución de dos, tres y cuatro átomos de Si substituidos por Ge en la unidad D4R da lugar a la formación de varias distribuciones espaciales no equivalentes de los átomos de Ge tal y como puede verse en la Tabla 2. Sin embargo, cuando el número de átomos de Ge en la celda unidad, N_{Ge} , es cero, uno u ocho dando

lugar a las unidades 8Si0Ge-, 7Si1Ge- y 0Si8Ge-D4R, respectivamente, sólo una distribución de los átomos de Ge en la unidad D4R es posible.

Después de la total optimización de las celdas unidad, todas las configuraciones que contienen átomos de Ge muestran un desplazamiento del átomo de F hacia un átomo de Ge, ver Tabla 2. La mínima distancia Ge-F observada, 1.89 Å, corresponde a la unidad 7Si1Ge-D4R, donde se forma una unidad pentacoordinada $[\text{GeO}_{4/2}\text{F}]^-$, lo cual es también observado en el caso de las unidades 6Si2Ge- y 5Si3Ge-D4R. Unidades pentacoordinadas de Ge en zeolitas fueron ya descritas en la literatura.^[3] Un análisis más detallado de los datos mostrados en la Tabla 2 muestran un alargamiento de la distancia Ge-F en las diferentes distribuciones de los átomos de Ge que tienen el mismo contenido en Ge en la unidad D4R, debido al incremento en el número de átomos de Ge situados en el entorno próximo del átomo de F. Cuando dos átomos de Ge están presentes en la unidad D4R, 6Si2Ge-D4R, es posible distribuirlos de tres formas no equivalente, dando lugar a las distribuciones 6Si2Ge-D1, 6Si2Ge-D2 y 6Si2Ge-D3, presentando la menor distancia Ge-F la distribución 6Si3Ge-D1, 1.90 Å, donde la distancia entre los dos átomos de Ge es la máxima posible y los dos átomos de Ge están situados a lo largo de la diagonal del cubo, ver Figura 7.2. Por otro lado, la máxima distancia Ge-F, 1.96 Å, es observada para la distribución 6Si2Ge-D3 donde los átomos de Ge están situados en la misma arista del cubo, ver Figura 7.2. Una distancia Ge-F intermedia, 1.91 Å, es observada para la distribución 6Si2Ge-D2 donde los átomos de Ge están distribuidos a lo largo de la diagonal de la cara y presentando una distancia intermedia entre ellos, ver Figura 7.2.

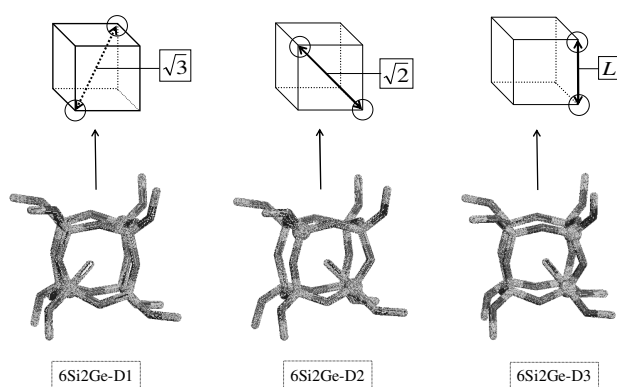


Figura 7.2. Relación espacial de los dos átomos de Ge en las tres distribuciones no equivalentes de Ge de la unidad $6\text{Si}_2\text{Ge-D4R}$: $6\text{Si}_2\text{Ge-D1}$, $6\text{Si}_2\text{Ge-D2}$ y $6\text{Si}_2\text{Ge-D3}$. Los átomos de Ge están destacados.

Una situación similar es observada al incorporar tres y cuatro átomos de Ge en la unidad D4R y dar lugar a las unidades $5\text{Si}_3\text{Ge-D4R}$ y $4\text{Si}_4\text{Ge-D4R}$. La distribución de tres átomos de Ge en la unidad D4R da lugar a la formación de tres distribuciones no equivalentes: $5\text{Si}_3\text{Ge-D1}$, $5\text{Si}_3\text{Ge-D2}$ y $5\text{Si}_3\text{Ge-D3}$, ver Figura 7.3.

Así, en la Tabla 2 puede observarse el progresivo alargamiento de la distancia Ge-F al aumentar el número de átomos de Ge próximos al anión F, 1.95 ($5\text{Si}_3\text{Ge-D1}$), 2.01 ($5\text{Si}_3\text{Ge-D2}$) y 2.18 Å ($5\text{Si}_3\text{Ge-D3}$).

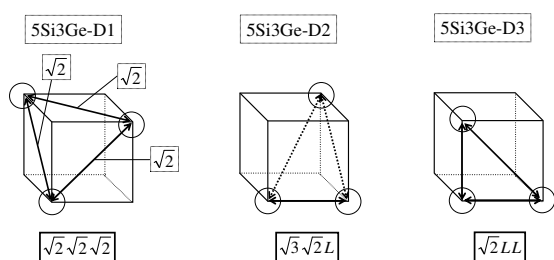
















Figura 7.3. Relación espacial de los tres átomos de Ge en las tres distribuciones no equivalentes de Ge de la unidad $5\text{Si}_3\text{Ge-D4R}$: $5\text{Si}_3\text{Ge-D1}$, $5\text{Si}_3\text{Ge-D2}$ y $5\text{Si}_3\text{Ge-D3}$.

La sustitución de cuatro átomos de silicio en la unidad D4R por Ge, para dar lugar a la unidad $4\text{Si}_4\text{Ge-D4R}$, puede realizarse de forma tal que cinco distribuciones no equivalentes son generadas, ver Figura 7.4. Puede observarse como las distribuciones con un mayor número de átomos de Ge en las proximidades del anión F^- , $4\text{Si}_4\text{Ge-D3}$,

Tabla 2. Energía relativa, E_{rel} (kJ/mol), y mínimas distancias T-F, $d(\text{T-F})$ (Å), (T=Si, Ge) de las diferentes distribuciones de los átomos de Ge en la estructura AST, mediante el uso de potenciales interatómicos, Ec 7.1.

N_{Ge}^a	$x\text{Si}y\text{Ge-D4R}^b$	Ge distribución ^c	E_{rel}^d	$d(\text{T-F})$
0	8Si0Ge		--	2.60
1	7Si1Ge		--	1.89
2	6Si2Ge-D1		2	1.90
2	6Si2Ge-D2		0	1.91
2	6Si2Ge-D3		11	1.96
3	5Si3Ge-D1		0	1.95
3	5Si3Ge-D2		12	2.01
3	5Si3Ge-D3		17	2.18
4	4Si4Ge-D1		0	2.02
4	4Si4Ge-D2		14	2.03
4	4Si4Ge-D3		24	2.13
4	4Si4Ge-D4		17	2.17
4	4Si4Ge-D5		33	2.42
8	0Si8Ge		--	2.17

^a Número de átomos de Ge introducidos en la celda unidad.

^b La composición química de la unidad D4R es mostrada, donde x e y representan el número de átomos de Si y Ge presentes en la unidad D4R, respectivamente, y el índice D designa la distribución, ver Figura 7.2-Figura 7.4.

^c Los ocho átomos tetraédricos T (T=Si, Ge) que forman la unidad tetraédrica fueron tomados

como los vértices de un cubo y los átomos de oxígeno y flúor fueron omitidos por claridad. Los átomos de Ge son representados mediante círculos y las mínimas distancias T-F están resaltadas.

^d Energías relativas entre las diferentes distribuciones posibles de igual contenido en Ge en la celda unidad.

4Si4Ge-D4 y 4Si4Ge-D5, presentan las mayores distancias Ge-F, 2.13, 2.17 y 2.42 Å, respectivamente, tal y como sucedía en las unidades 6Si2Ge- y 5Si3Ge-D4R. Las distribuciones espaciales donde los átomos de Ge ocupan posiciones más distantes, 4Si4Ge-D1 y 4Si4Ge-D2, son las que presentan las menores distancias Ge-F, 2.02 y 2.03 Å, respectivamente.

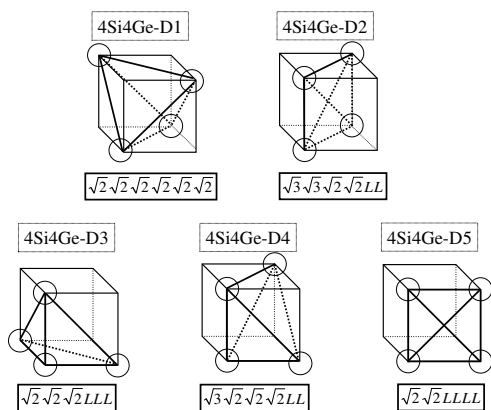


Figura 7.4. Relación espacial de los átomos cuatro átomos de Ge en las cinco distribuciones no equivalentes de Ge de la unidad 4Si4Ge-D4R: 4Si4Ge-D1, 4Si4Ge-D2, 4Si4Ge-D3, 4Si4Ge-D4 y 4Si4Ge-D5.

La distancia Ge-F, $d(\text{Ge-F})$, en la unidad 0Si8Ge-D4R es de 2.17 Å, si bien no se observa formación de la unidad pentacoordinada $[\text{GeO}_{4/2}\text{F}]^-$, y el anión fluoruro se encuentra ligeramente desplazado del centro de la unidad D4R. Esta observación corresponde con la descripción de una localización similar del anión fluoruro, no centrada, en una unidad 0Si8Ge-D4R por Villaescusa y col.^[31] en su estudio de la síntesis y caracterización estructural de las unidades aniónicas cristalinas $[\text{Ge}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8]^-$, las cuales corresponden con el clúster G1.

En la unidad 8Si0Ge-D4R el anión fluoruro se localiza en el centro de la unidad D4R con una distancia mínima Si-F de 2.60 Å y sin observarse la formación de unidad pentacoordinada $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$. Este resultado coincide con las observaciones experimentales en las zeolitas octadecasil,^[16,17] ITQ7,^[18] ITQ13,^[15] ITQ-17^[19] e ITQ21.^[20]

7.3.2. Cálculo de los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F

Tal y como se indicó anteriormente, las unidades 8Si0Ge-D4R, 7Si1Ge- y 0Si8Ge-D4R presentan una única distribución posible de los átomos de Ge. Eso hace que la interpretación de las señales de RMN de ^{19}F sean más fáciles de interpretar y el análisis de los resultados obtenidos se realizará en dos secciones diferentes. Primero, las unidades 8Si0Ge-, y 0Si8Ge-D4R –cuyos desplazamientos químicos están bien establecidos- fueron seleccionadas para realizar el análisis de la metodología para calcular los desplazamientos químicos y la correlación entre los valores calculados y los resultados obtenidos experimentalmente. Posteriormente, se obtendrán los desplazamientos químicos de las unidades 7Si1Ge-, 6Si2Ge-, 5Si3Ge- y 4Si4Ge-D4R, en las diferentes distribuciones posibles, y se analizará los resultados obtenidos y la correlación con las asignaciones realizadas en la literatura.

7.3.2.1. Unidades 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R

La constante de apantallamiento isotrópico de RMN de ^{19}F , σ_F , en las unidades 8Si0Ge-D4R y 0Si8Ge-D4R fue calculada mediante el uso de DFT/CSGT utilizando como modelo G1, G1-DFT y G2 (ver Esquema 7.1). Con el objetivo de seleccionar la metodología que describa el apantallamiento del F las unidades 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R varios conjuntos de bases fueron evaluados para describir el átomo de F (6-311G(2d), 6-311+G(2d), 6-311+G(3df), cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ) y varios funcionales fueron utilizados (B3LYP, B3PW91 y PBE). La variación de la constante de apantallamiento con el conjunto de bases utilizado para describir el átomo de F se realizó utilizando B3PW91 como funcional y los átomos de Si,Ge e H fueron descritos mediante el conjunto de bases 6-31G, los átomos de O mediante 6-31G(2d). La Tabla 7.3 muestra los resultados obtenidos para la constante de apantallamiento de la unidad 8Si0Ge-D4R, $\sigma_{F,\text{Si}\theta_2}$, la constante de apantallamiento de la unidad 0Si8Ge-D4R, $\sigma_{F,\text{Ge}\theta_2}$, y la diferencia entre ambos apantallamientos, $\sigma_{F,\text{Si}\theta_2} - \sigma_{F,\text{Ge}\theta_2}$.

También se muestran los valores experimentales. Se puede observar como independientemente del conjunto de bases utilizado en la descripción de los átomos de F, el modelo G1-DFT presenta la mejor correlación entre los valores de las unidades 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R. Así, las diferencias en el apantallamiento del anión F en la unidad 8Si0Ge-D4R y en la unidad 0Si8Ge-D4R en el modelo G1 oscilan entre 11 y 12 ppm, en el modelo G1-DFT entre 16 y 19 ppm y en el modelo G2 entre 11 y 12 ppm, respecto al valor observado experimentalmente de 22/24 ppm. Una inspección más detallada de los valores mostrados en la Tabla 7.3 permite observar como la descripción del anión F mediante la base cc-pVTZ permite obtener los valores más próximos de los apantallamientos para ambas unidades D4R, independientemente del modelo utilizado en la descripción de la unidad D4R. Así, cuando el anión F se encuentra localizado en la unidad 8Si0Ge-D4R modelo G1 es utilizado el valor más próximo de apantallamiento al observado experimentalmente, 233.6 ppm, es presentado cuando el anión es descrito por la base cc-pVTZ, 218.3 ppm. Lo mismo sucede con la descripción de la unidad 0Si8Ge-D4R con el modelo G1, donde el mejor valor es presentado por la base cc-pVTZ, 206.1 ppm frente al observado experimentalmente, 210/212 ppm. Cuando el modelo utilizado es G1-DFT, nuevamente es el conjunto de bases cc-pVTZ el que presenta unos valores, 216.1 y 198.1, más próximos a los datos experimentales, ver Tabla 7.3. Finalmente, si el modelo G2 es utilizado para describir las unidades 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R los valores obtenidos al describir el F con la base cc-pVTZ son 212.6 y 201.7 ppm, respectivamente.

Tal y como puede verse en la Tabla 7.3 la adición de funciones difusas o de polarización en la descripción del átomo de F no supone una mejor descripción de la correlación entre los apantallamientos de las unidades 8Si0Ge-D4R y 0Si8Ge-D4R, independientemente del modelo utilizado (G1, G1-DFT o G2). Por ejemplo, cuando la base utilizada es 6-311G(2d) la diferencia entre el apantallamiento del anión F⁻ en la unidad 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R es, en el

modelo G1, de 12 ppm y tras la adición de funciones difusas, 6-311+G(2d), sigue siendo 12 ppm. Utilizando el mismo modelo G1 y adicionando funciones de polarización, 6-311+G(3df), se observa una diferencia de 11 ppm entre ambas unidades y, por tanto, sólo una variación de 1 ppm tras incluir dos funciones de polarización (1d,1f). La misma situación es observada en el caso de las bases cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ donde se observa una diferencia de 12 y 11 ppm, respectivamente. Por tanto, no se consideró la inclusión de funciones adicionales de difusión y polarización en el modelo. La calidad de las bases 6-311G(2d) y cc-pVTZ es similar (11s5p2d y 10s5p2d1f, respectivamente) aunque se observa una ligera mejor correlación con los valores experimentales al describir el átomo de F con la base cc-pVTZ y, por tanto, será el conjunto de bases utilizado en el cálculo de las propiedades magnéticas del ^{19}F .

Debido a que los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F calculados serán utilizados para simular el espectro observado experimental evaluaron además los desplazamientos químicos y no sólo las diferencias relativas entre el apantallamiento del F en la unidad 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R. Los funcionales híbridos B3LYP, B3PW91 y PBE fueron seleccionados para estudiar la influencia del funcional seleccionado en el cálculo de los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F (según Ec 7.14), utilizando como modelo G1-DFT para las unidades 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R. Las constantes de apantallamiento isotrópico de ^{19}F en las unidades D4R fueron calculados utilizando como conjuntos de bases 6-31G para describir los átomos de Si, Ge e H, 6-31G(2d) para los átomos de O y cc-pVTZ para los átomos de F. Para el cálculo de los apantallamientos de F en el CFCl_3 , en fase gas, se utilizará como conjunto de bases 6-31G para el átomo de C, 6-31G(2d) para los átomos de cloro y nuevamente cc-pVTZ para el átomo de F. Los resultados obtenidos en el cálculo de los desplazamientos químicos de ^{19}F en las unidades 8Si0Ge-D4R y 0Si8Ge-D4R son mostrados en la Tabla 7.4. Se observa como el uso de B3LYP como funcional supone el mayor desacuerdo entre los desplazamientos químicos

Tabla 7.3. Constante de apantallamiento isotrópico de RMN de ^{19}F de la unidad 8Si0Ge-D4R, σ_{F,SiO_2} (ppm), de la unidad 0Si8Ge-D4R, σ_{F,GeO_2} (ppm) y diferencia entre ambos apantallamientos. Los cálculos fueron realizados utilizando B3PW91 como funcional para los modelos G1, G1-DFT y G2. Los átomos de Si e H fueron descritos con el conjunto de bases 6-31G y los átomos de O con 6-31G(2d), mientras que diferentes conjuntos de base fueron utilizados en la descripción del átomo de F. Los valores experimentales son mostrados.

Modelo	Conjunto de bases F	σ_{F,SiO_2}	σ_{F,GeO_2}	$\sigma_{F,SiO_2} - \sigma_{F,GeO_2}$
G1	6-311G(2d)	213.8	201.6	12
G1	6-311+G(2d)	207.6	196.0	12
G1	6-311+G(3df)	207.7	196.8	11
G1	cc-pVTZ	218.3	206.1	12
G1	AUG-cc-pVTZ	207.0	196.3	11
G1-DFT	6-311G(2d)	211.4	194.0	17
G1-DFT	6-311+G(2d)	205.5	186.6	19
G1-DFT	6-311+G(3df)	205.5	188.0	18
G1-DFT	cc-pVTZ	216.1	198.1	18
G1-DFT	AUG-cc-pVTZ	204.3	188.6	16
G2	6-311G(2d)	207.6	197.1	11
G2	6-311+G(2d)	208.6	196.4	12
G2	6-311+G(3df)	208.6	196.4	12
G2	cc-pVTZ	212.6	201.7	11
G2	AUG-cc-pVTZ	204.6	193.8	11
Exp ^a		233.6	210/212	22/24

^a La constante de apantallamiento isotrópica experimental fue obtenida mediante la ecuación: $\delta_{F,\text{exp}} = \sigma_{CFCl_3,\text{exp}} - \sigma_{F,\text{exp}}$, donde $\sigma_{CFCl_3,\text{exp}} = 195.4^{[32]}$ y $\delta_{F,\text{exp}}$ es -38 y -14/-16 ppm para 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R, respectivamente.

calculados, -47 y -23 ppm, y los valores experimentales, -38 y -14/-16 ppm, para las unidades 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R, respectivamente. Un mejor ajuste es observado para los funcionales B3PW91 y PBE. Así, PBE sobrestima el desplazamiento químico para la unidad 8Si0Ge-D4R en 3 ppm, -35 ppm, y en 5 ppm el desplazamiento de la unidad 0Si8Ge-D4R, -9 ppm. Sin embargo, una buena correlación es observada entre los valores obtenidos con el uso de B3PW91 como funcional, -34 y -16 ppm.

Tabla 7.4. Desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F (con respecto al CFCl_3) para el modelo G1-DFT (ver Esquema 7.1). La desviación de los valores experimentales es mostrada entre paréntesis.

xSi _y Ge-D4R	Funcional	Model	Exp. ^a
		G1-DFT	
		δ_{F} (ppm)	δ_{F} (ppm)
8Si0Ge	PBE	-35 (+3)	-38
	B3LYP	-47 (-9)	[15,16,17,18,19,20]
	B3PW91	-36 (+2)	
0Si8Ge	PBE	-9 (+5)	-14, -16
	B3LYP	-23 (-7)	[17]
	B3PW91	-16 (-2/0)	

^a Desplazamientos químicos experimentales y referencias indicados entre corchetes.

^b Los desplazamientos químicos de ^{19}F fueron calculados atendiendo a la ecuación $\delta_{\text{F}} = \sigma_{\text{CFCl}_3} - \sigma_{\text{F}}$, donde σ_{CFCl_3} fue calculado utilizando el mismo nivel de cálculo, utilizando 6-31G como conjunto de bases para los átomos de C,

6-31G(2d) para el átomo de Cl y cc-pVTZ para el átomo de F. Los valores para σ_{CFCl_3} fueron 182, 182 y 153 ppm utilizando como funcional B3LYP, B3PW91 y PBE, respectivamente.

Por tanto, según los resultados mostrados en el estudio de las unidades 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R, en una búsqueda de compromiso entre coste computacional y correlación entre los valores calculados y los datos experimentales se realizará el cálculo del tensor de apantallamiento de RMN de ^{19}F en las unidades Si,Ge-D4R utilizando como modelo G1-DFT, con una combinación de metodología DFT/CSGT/B3PW91 y donde la descripción de los átomos de Si, Ge e H será realizada con el conjunto de bases 6-31G, los átomos de O con el conjunto 6-31G(2d) y el átomos de F será descrito con la base cc-pVTZ.

7.3.2.2. Unidades Si,Ge-D4R

En los casos anteriores, 8Si0Ge-D4R y 0Si8Ge-D4R, sólo una distribución es posible para cada contenido en Ge; sin embargo, tal y como se indico anteriormente varias distribuciones no equivalentes de los átomos de Ge son posibles para las unidades 6Si2Ge-, 5Si3Ge- y 4Si4Ge-D4R. Las unidades 7Si1Ge-, 6Si2Ge-, 5Si3Ge- y 4Si4Ge-D4R fueron estudiadas con la combinación funcional/modelo B3PW91/G1-DFT utilizando como conjuntos de bases 6-31G para describir los átomo de Si, Ge e H, 6-31G(2d) para los átomos de O y cc-pVTZ para los átomos de F.

Fue calculado el tensor de apantallamiento de RMN de ^{19}F para todas las distribuciones de las unidades 7Si1Ge-, 6Si2Ge-, 5Si3Ge- y 4Si4Ge-D4R. Los valores obtenidos para los momentos principales del tensor de apantallamiento, $\sigma_{11,F}$, $\sigma_{22,F}$ y $\sigma_{33,F}$, la constante de apantallamiento isotrópica, σ_F , el desplazamiento químico, δ_F , la anisotropía del desplazamiento químico, Δ_F , y la anchura de la banda, Ω_F , son mostrados en la Tabla 7.5, donde fueron además incluidos los resultados de las unidades 8Si0Ge- y 0Si8Ge-D4R. Los desplazamientos químicos fueron etiquetados atendiendo a dos criterios diferentes: (i) las

Tabla 7.5. Momentos principales del tensor de apantallamiento de ^{19}F : $\sigma_{11,F}$, $\sigma_{22,F}$, $\sigma_{33,F}$, constante de apantallamiento isotrópica, σ_F (in ppm), anisotropía del desplazamiento químico, Δ_F (ppm), y anchura de banda, Ω_F (ppm). También se muestra la menor distancia T-F, $d(T-F)$ (\AA), en el modelo G1-DFT.

$F\text{-Si}_n\text{Ge}_m$	$x\text{Si}_y\text{Ge-D4R}$	$d(T-F)$	$\sigma_{11,F}$	$\sigma_{22,F}$	$\sigma_{33,F}$	σ_F	δ_F	Δ_F	Ω_F
F-Si ₄ Ge ₀	8Si0Ge	2.60	212.1	217.3	218.9	216.1	-34	4.2	6.8
F-Si ₃ Ge ₁	6Si2Ge-D1	1.96	169.4	176.9	287.1	211.1	-29	114.0	117.7
F-Si ₃ Ge ₁	6Si2Ge-D2	1.97	165.4	184.7	284.4	211.5	-23	109.4	119.0
F-Si ₃ Ge ₁	5Si3Ge-D1	1.99	159.2	178.7	273.3	203.7	-22	104.4	114.1
F-Si ₃ Ge ₁	4Si4Ge-D1	2.02	168.2	174.8	265.9	230.0	-21	94.4	97.7
F-Si ₃ Ge ₁	7Si1Ge	1.95	163.4	167.5	278.0	203.0	-21	112.6	114.6
F-Si ₂ Ge ₂	6Si2Ge-D3	1.98	135.6	193.9	269.8	199.8	-18	105.1	134.2
F-Si ₂ Ge ₂	5Si3Ge-D2	2.00	145.0	184.8	266.6	198.8	-17	101.7	121.6
F-Si ₂ Ge ₂	4Si4Ge-D2	2.02	130.8	190.8	258.4	193.3	-11	97.6	127.6
F-Si ₁ Ge ₃	5Si3Ge-D3	2.10	111.6	213.2	239.3	188.0	-6	76.9	127.7
F-Si ₁ Ge ₃	4Si4Ge-D4	2.07	115.4	190.0	245.2	183.5	-2	92.5	129.8
F-Si ₁ Ge ₃	4Si4Ge-D5	2.17	105.2	211.7	234.3	183.7	-1	75.9	129.1
F-Si ₀ Ge ₄	0Si8Ge	2.04	151.1	173.4	269.7	198.1	-16	107.5	118.6
F-Si ₀ Ge ₄	4Si4Ge-D3	2.05	144.3	164.5	250.6	186.5	-4	96.2	106.3

etiquetas utilizadas hacen referencia al número total de átomos de Ge incorporados en la unidad D4R: $x\text{Si}_y\text{Ge}$ -, donde x e y representan el número de átomos de Si y Ge en la D4R,

respectivamente y (ii) las etiquetas son construidas describiendo la composición, Si y Ge, de los cuatro átomos tetraédricos, T, más próximos al ión fluoruro: $F\text{-Si}_n\text{Ge}_m$, donde n y m representan el número total de átomos de Si y Ge, respectivamente (ver Figura 5).

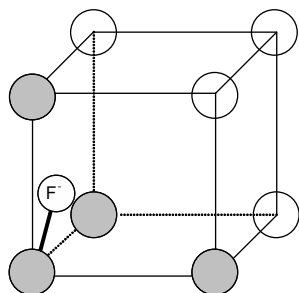


Figura 5. Unidad D4R conteniendo el ion F^- próximo a uno de los ocho átomos tetraédricos. El entorno próximo del anión F^- , considerado como los cuatro T más próximos es indicado.

Si los desplazamientos químicos son analizados atendiendo al contenido total de Ge en la unidad D4R, etiquetas correspondientes al primer criterio, se obtienen valores muy diferentes para las distribuciones que poseen un mismo contenido en Ge. Por ejemplo, las tres distribuciones, 6Si2Ge-D1, 6Si2Ge-D2 y 6Si2Ge-D3, de la unidad 6Si2Ge-D4R presentan valores de -29, -23 y -18 ppm. En el caso de la unidad 5Si3Ge-D4R los valores observados son -22, -17 y -6 ppm para las distribuciones 5Si3Ge-D1, 5Si3Ge-D2 y 5Si3Ge-D3, respectivamente. Una mayor dispersión en los datos, -21, -11, -4, -2 y -1 ppm, es observada para las cinco distribuciones, 4Si4Ge-D1, 4Si4Ge-D2, 4Si4Ge-D3, 4Si4Ge-D4 y 4Si4Ge-D5, de la unidad 4Si4Ge-D4R, respectivamente. Así, las tres posibles distribuciones de la unidad 6Si2Ge-D4R muestran una dispersión de 11 ppm, las tres distribuciones de la unidad 5Si3Ge-D4R muestran una dispersión de 16 ppm y las cinco distribuciones de la unidad 4Si4Ge-D4R muestran una dispersión de 20 ppm.

Sin embargo, si los desplazamientos químicos son analizados atendiendo al contenido en germanio en el entorno próximo del anión fluoruro, $F\text{-Si}_n\text{Ge}_m$, según el segundo criterio de clasificación descrito anteriormente, se puede observar (Figura 7.6) un ordenamiento de los valores. Los desplazamientos químicos calculados muestran valores más elevados al aumentar

el número de átomos de Ge (m) en el entorno próximo del anión F^- . El mínimo valor, -34 ppm, es mostrado por el anión F^- cuando los cuatro átomos tetraédricos en su entorno próximo son átomos de silicio, $\text{F-Si}_4\text{Ge}_0$ y este entorno es sólo mostrado por la unidad 8Si0Ge-D4R.

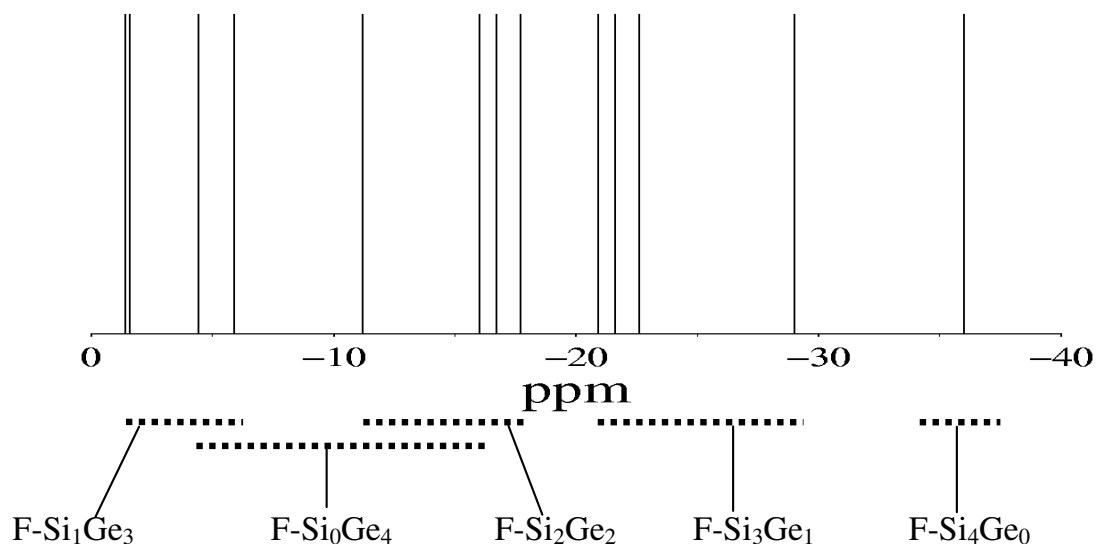


Figura 7.6. Desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F clasificados atendiendo al contenido en Ge en el entorno próximo del anión F^- : $\text{F-Si}_n\text{Ge}_m$ ($n+m=4$).

Las unidades con 1 átomo de Ge en el entorno próximo del anión F^- , $\text{F-Si}_3\text{Ge}_1$, (7Si1Ge-, 6Si2Ge-D1, 6Si2Ge-D2, 5Si3Ge-D1 y 4Si4Ge-D1) muestran valores de desplazamiento químico agrupados en un rango de 8 ppm (-21, -29, -23, -22 y -21 ppm, respectivamente), ver Tabla 7.5. La inclusión de otro átomos de Ge en el entorno local del F^- da lugar al entorno $\text{F-Si}_2\text{Ge}_2$ presentado por las distribuciones 6Si2Ge-D3, 5Si3Ge-D2 y 4Si4Ge-D2, cuyos desplazamientos químicos están comprendidos en un rango de 7 ppm, -18, -17 y -11 ppm, respectivamente. Las distribuciones 5Si3Ge-D3, 4Si4Ge-D4 y 4Si4Ge-D5 presentan un entorno próximo del F^- que contiene 3 átomos de Ge, $\text{F-Si}_1\text{Ge}_3$ y desplazamientos químicos: -6, -1 y -2, respectivamente. La situación donde los cuatro átomos tetraédricos del entorno próximo de F son átomos de Ge, $\text{F-Si}_0\text{Ge}_4$, es encontrado en la distribuciones 4Si4Ge-D3 y en la unidad 0Si8Ge-D4R con valores de -4 y -16 ppm, respectivamente.

Así, en distribuciones con distinto contenido en Ge (descripción $x\text{Si}_y\text{Ge}_z$) el anión fluoruro puede tener el mismo entorno próximo (descripción $\text{F-Si}_n\text{Ge}_m$) haciendo posible que desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F procedentes de diferentes unidades $x\text{Si}_y\text{Ge}_z$ -D4R sean agrupados atendiendo al criterio de entorno próximo del anión F^- , $\text{F-Si}_n\text{Ge}_m$, mostrado en la Figura 7.6. Además, los cuatro átomos tetraédricos más próximos al anión fluoruro seleccionados para describir el entorno próximo son los que presentan una mayor influencia en los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F . Sin embargo, los otros átomos presentes en la unidad D4R están todavía suficientemente cerca del ión F^- como para influir en el entorno del anión y, por ende, en los valores de los desplazamientos químicos de forma tal que a pesar del agrupamiento observado en los desplazamientos químicos -debido al entorno próximo del anión fluoruro, $\text{F-Si}_n\text{Ge}_m$ ($n+m=4$)-, se produce el solapamiento de un grupo de señales con otro. Por ejemplo, los valores observados para el grupo $\text{F-Si}_1\text{Ge}_3$ están comprendidos entre -6 y -1 ppm mientras que los valores para el grupo $\text{F-Si}_0\text{Ge}_4$ están entre -16 y -4 ppm.

Los momentos principales del tensor de apantallamiento de ^{19}F permiten obtener la anisotropía del desplazamiento químico, Δ_F , (atendiendo a la Ec 7.15) y la anchura de banda, Ω_F , (según Ec 7.16) para las distribuciones estudiadas y los valores son mostrados en la Tabla 7.5. Los valores experimentales de anchura de banda y anisotropía de los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F fueron utilizados por Koller y col.^[9] para estudiar el entorno próximo y la movilidad del átomo de F en las zeolitas pura sílice. Se considera que análogamente a lo realizado con las Si-zeolitas, la comparación entre los valores calculados y los observados experimentalmente en las Si,Ge-zeolitas podrían ayudar al estudio del entorno local del F^- en las Si,Ge-zeolitas.

7.3.3. Espectro de RMN de ^{19}F en las Si,Ge-zeolitas

Si de todas las distribuciones estudiadas seleccionamos aquellas que reproducen mejor los valores experimentales el espectro simulado es el que se muestra en la Figura 7.7. Es importante recordar que las distribuciones, 6Si2Ge-D3, 4Si4Ge-D2 y 5Si3Ge-D3, utilizadas en la asignación de las señales a -19, -8 y -7 ppm, respectivamente, no son distribuciones de mínima energía. El modelo utilizado en el estudio de los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F no permite reproducir las condiciones de síntesis, las cuales podrían favorecer la formación de distribuciones específicas de Ge en las unidades D4R. Los factores cinéticos pueden jugar un importante papel en la síntesis de materiales zeolíticos,^[33] permitiendo la formación de distribuciones de Ge no favorecidas termodinámicamente, utilizadas en la asignación de las señales de RMN de ^{19}F .

La señal observada a -20 ppm y asignada experimentalmente al anión F^- localizado una unidad D4R conteniendo un átomo de Ge correlaciona bien con la señal obtenida para la unidad 7Si1Ge-D4R, perteneciente al entorno $\text{F-Si}_3\text{Ge}_1$, -20 ppm (ver Tabla 7.5). Así mismo, la señal a -19 ppm asignada a la presencia de dos átomos de Ge en la unidad D4R donde se aloja el anión $\text{F}^{[17]}$ podría corresponder con el desplazamiento químico calculado para la distribución 6Si2Ge-D3, -18 ppm, ver Figura 7.7 y Tabla 7.5. A la vista de la Tabla 7.1, la controversia encontrada en la literatura^[15,17-20] sobre la asignación de la señal en torno a -7/-8 ppm a un contenido en Ge de tres o cuatro átomos en la D4R, unidades 5Si3Ge- y 4Si4Ge-D4R, respectivamente. La asignación de las señales observadas en el espectro de RMN de ^{19}F atendiendo al contenido en Ge de la unidad D4R se realiza asumiendo una

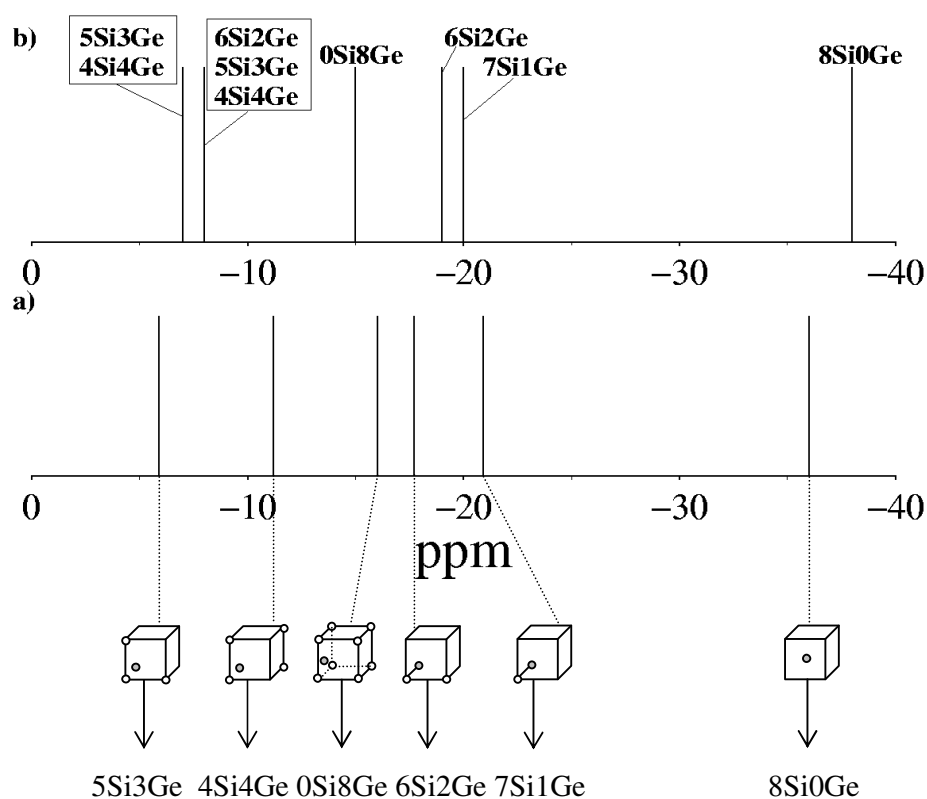


Figura 7.7. Comparación entre desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F calculados y experimentales:

a) selección de valores calculados, Tabla 7.5, próximos a los valores experimentales, b) datos experimentales, Tabla 7.1, donde las etiquetas xSi_yGe están relacionadas con las unidades xSi_yGe-D4R.

localización del anión F^- en el centro de la unidad D4R. Sin embargo, el desplazamiento del átomo de F del centro de la cavidad D4R, llegando a formar en algunos casos una unidad pentacoordinada $[\text{GeO}_{4/2}\text{F}]^-$, es observado en todas las distribuciones estudiadas, excepto en la unidad D4R de composición puramente silícea, 8Si0Ge-D4R. El desplazamiento del anión F^- del centro de la caja D4R permite definir un entorno próximo formado por cuatro átomos tetraédricos, ver Figura 5. Según los valores de los desplazamientos químicos calculados, las unidades 5Si3Ge- y 4Si4Ge-D4R podrían reproducir la señal obtenida a -7/-8 ppm atendiendo no al contenido en Ge, sino al número de átomos de Ge localizados en el entorno próximo del anión F^- . La Figura 7.7 muestra una buena correlación entre las señales del espectro de RMN

de ^{19}F (parte superior) y las mostradas en el espectro simulado (parte inferior). Además, el acuerdo no sólo se debe al valor del desplazamiento químico, sino al contenido en Ge de la unidad que contiene el anión F^- .

Así, en el estudio de la distribución de los átomos de Ge en las unidades D4R mediante el uso de los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F se observa el desplazamiento del anión del centro de la unidad D4R hacia uno de los átomos de Ge. Esto permite la clasificación de los desplazamientos químicos atendiendo al número de átomos de Si (n) y de Ge (m) en el entorno próximo del átomo de F, $\text{F-Si}_n\text{Ge}_m$ ($n+m=4$). Los desplazamientos químicos muestran una tendencia y un aumento en el desplazamiento químico es observado al incrementarse el número de átomos de Ge en el entorno próximo del anión F^- . Además, la controversia encontrada en la literatura acerca de la asignación de la señal a $-7/-8$ ppm procedente de unidades $5\text{Si}3\text{Ge}$ - o $4\text{Si}4\text{Ge}$ -D4R puede ser racionalizada considerando que distribuciones de Ge de diferente contenido en Ge en la unidad D4R pueden presentar el mismo entorno próximo de F^- .

Bibliografía

- [1] Flanigen, E. M.; Patton, R. L. *U.S. Patent* **1978**, 4073865.
- [2] George, A. R. ; Catlow, C. R. A. *Zeolites* **1997**, 18, 67.
- [3] Sastre, G. ; Gale, J. D. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 730.
- [4] Guth, J. L.; Kessler, H.; Wey, R. In *New Developments in Zeolite Science and Technology, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference*, (Eds. Murakami, Y.; Ijima, A.; Ward, J. W.), Tokyo, **1986**, p 121.
- [5] Barrett, P. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Cambor, M. A.; Jones, R. H. *Faraday Trans.* **1998**, 94, 2475.
- [6] van der Goor, G.; Freyhardt, C.; Behrens, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 311.
- [7] Cambor, M. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Pérez-Pariente, J.; Teat, S. J.; Clegg, W.; Shannon, I. J.; Lightfoot, P.; Wright, P. A.; Morris, R. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2122.
- [8] Koller, H.; Wolker, A.; Valencia, S.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Cambor, M. A. *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, (Eds.: Treacy, M. M. T.; Marcus, B. K.; Bisher, M. E.; Higgins, J. B.), Baltimore, **1998**, 2951.
- [9] Koller, H.; Wolker, A.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Valencia, S.; Cambor, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3368.
- [10] Koller, H.; Wolker, A.; Eckert, H.; Panz, C.; Behrens, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2823.
- [11] Fyfe, C. A.; Lewis, A. R.; Chezeau, J. M.; Grondey, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12210.
- [12] Fyfe, C. A.; Brouwer, D. H.; Lewis, A. R.; Chezeau, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6882.
- [13] Darton, R. J.; Brouwer, D. H.; Fyfe, C. A.; Villaescusa, L. A.; Morris, R. E.; *Chem. Mater.* **2004**, 16, 600.

- [14] Fyfe, C. A.; Brouwer, D. H.; Lewis, A. R.; Villaescusa, L. A.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7770.
- [15] Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T.; Rey, F.; Corma, A.; Puche, M. *Chem. Mater.* **2003**, 21, 3961.
- [16] Caullet, P.; Guth, J. L.; Hazm, J.; Lamblin, J. M.; Gies, H. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 345.
- [17] Wang, Y.; Song, J.; Gies, H. *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1421.
- [18] Blasco, T.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Vidal-Moya, J. A.; Zicovich-Wilson, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2634.
- [19] Sastre, G.; Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T.; Rius, J.; Jordá, J. L.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Corma, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4722.
- [20] Blasco, T.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Rius, J.; Sastre, G.; Vidal-Moya, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13414.
- [21] a) Gale, J. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 629. b) Gale, J. D.; Rohl, A. L. *Mol. Simul.* **2003**, 29, 291.
- [22] Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Shulga, A. A. *Zeolites* **1985**, 5, 261.
- [23] Oie, T.; Maggiora, T. M.; Christoffersen, R. E.; Duchamp, D. J. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp.* **1981**, 8, 1.
- [24] Gaussian 98, Revision A.11.2, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Rega, N.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.;

Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **2001**.

[25] a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372; b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.

[26] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

[27] a) Perdew, J. P.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 13298; b) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.

[28] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.

[29] Li, H. Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10569.

[30] Caullet, P.; Guth, J. L.; Hazm, J.; Lamblin, J. M.; Gies, H. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 345.

[31] Villaescusa, L. A.; Lightfoot, P.; Morris, R. E. *Chem. Commun.* **2002**, 2220.

[32] Kaupp, M.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G. *J. Comp. Chem.* **1999**, 20, 1304.

[33] Barrer, R. M. "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press Inc., London, **1982**.

VIII. CONCLUSIONES

Capítulo IV. Interacción Zeolita-ADE

El estudio computacional de los cationes n-metonio –pentametonio, hexametonio, heptametonio y octametonio- como ADEs en la síntesis de las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW muestra que el desglose de la energía total del sistema zeolita-ADE en distintas contribuciones energéticas: estabilidad estructural de la zeolita, interacción zeolita-ADE y tensión del ADE al incorporarse en la red permiten evaluar la influencia de las diferentes variables implicadas en síntesis cuando varias fases pueden ser obtenidas durante la síntesis.

La energía de interacción zeolita-ADE permite analizar la especificidad de un determinado ADE con las estructuras estudiadas. Así, con el uso de pentametonio como ADE la estructura ITH se muestra favorecida termodinámicamente. Si se usa hexametonio en la síntesis son las estructuras EUO e ITH las que se presentan como más favorables. Un aumento de la cadena, $-\text{CH}_2-$, para dar lugar al heptametonio hace que la estabilidad relativa entre las diferentes estructuras aumenta y las estructuras IWR e IWW presenten una alta inestabilidad relativa. A la luz de los resultados obtenidos, la estructura ITH parece presentarse como la fase favorable para su obtención con el uso de octametonio como ADE.

También es posible analizar la mayor o menor adecuación de varios ADEs en la síntesis de una determinada estructura. Similares energías de interacción son obtenidas entre las estructuras IWR e IWW y los distintos templates utilizados en su síntesis.

Capítulo V. Papel del Ge como ADE en la síntesis de las Si,Ge-zeolitas.

El estudio de la energía de sustitución de Si por Ge en las distintas posiciones cristalográficas de las estructuras AST, ASV, BEA, BEC, ISV, ITH, IWR, IWW y LTA permitió observar una localización preferencial del Ge en las posiciones tetraédricas, T, que presentan bajos ángulos TOSi. Esto permite racionalizar la localización preferencial de los átomos de Ge en las posiciones tetraédricas pertenecientes a unidades D4R debido a que dichas posiciones tetraédricas presentan bajos ángulos TOSi.

La energía de formación de las estructuras BEA, BEC e ISV fue estudiada para distintos contenidos de Ge. La metodología propuesta permite reproducir las tendencias observadas para los calores de formación obtenidos experimentalmente al variar el contenido en Ge en la red mediante el estudio de la energía de formación calculada computacionalmente, validando así una metodología que puede ser aplicada en aquellas situaciones donde no se disponga de valores experimentales.

Capítulo VI. Localización y papel del anión fluoruro en la síntesis de las Si,F-zeolitas.

La localización del anión fluoruro fue analizada en las estructuras IFT, ITH, STF y STT mediante el estudio de la energía de incorporación del anión en la red, en ausencia de catión orgánico. Dicha metodología no permite reproducir la distribución observada experimentalmente del fluoruro en las diferentes cajas de las estructuras estudiadas.

Cuando la distribución espacial del anión fluoruro es estudiada en presencia del agente orgánico utilizado en la síntesis de las distintas estructuras es posible reproducir la localización experimental del anión fluoruro. Así, cuando diferentes distribuciones del anión fluoruro son estudiadas es posible racionalizar la localización experimental atendiendo a la mínima energía de interacción $E(F, SDA)$.

Una vez localizada la caja donde el anión fluoruro es localizado, el estudio de la energía de incorporación del F en la red permite predecir la posición tetraédrica que dará lugar a unidades pentacoordinadas $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$.

La metodología planteada fue utilizada en el estudio de la distribución espacial de F en la estructura IWR, donde la distribución de los aniones fluoruro no es totalmente conocida. La localización propuesta en este trabajo permite racionalizar los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F observados experimentalmente.

Capítulo VII. Estudio computacional del espectro de RMN de ^{19}F en las Si,Ge,F-zeolitas.

Los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F , al localizar el átomo de F en el interior de la unidad D4R con distintas composiciones de Ge, fueron obtenidos mediante el uso de una metodología que combina métodos basados en la Mecánica Molecular y en los primeros principios, DFT.

La clasificación de las señales de RMN atendiendo al número de átomos de Ge presentes en la unidad D4R utilizada hasta ahora no permite obtener una racionalización de las señales observadas. Sin embargo, se propone la clasificación de las señales de RMN atendiendo al número de átomos de Si y Ge localizados en el entorno próximo del anión, $\text{F-Si}_m\text{Ge}_n$ (donde $n+m=4$), observándose así, un agrupamiento de las señales. El aumento de átomos de Ge en el entorno próximo del fluoruro hace que aumente el valor de los desplazamientos químicos.

La simulación del espectro de RMN de ^{19}F permite analizar la aparente controversia encontrada en la literatura al ser asignada una misma señal diferentes contenidos de Ge en la unidad D4R. A la luz de los datos obtenidos, se puede observar como unidades D4R con diferente contenido de Ge pueden tener un mismo entorno $\text{F-Si}_m\text{Ge}_n$ similar y presentando desplazamientos químicos similares.

Resumen

En el presente trabajo se estudia el papel de las moléculas orgánicas, de los átomos de Ge y de los aniones fluoruro, F⁻, en la síntesis de materiales zeolíticos mediante el uso de técnicas computacionales basadas en mecánica molecular y métodos químico cuánticos. El estudio de los distintos términos energéticos que componen la energía total del sistema permite analizar el papel de los cationes pentametonio, hexametonio, heptametonio y octametonio en la síntesis de las estructuras EUO, ITH, IWR e IWW puramente silíceas.

La sustitución isomórfica de Si por Ge es estudiada en las estructuras AST, ASV, BEA, BEC, ISV, ITH, IWR, IWW y se analizan los términos energéticos implicados en dicha sustitución. Además, se analizan los factores que puedan estar implicados en la localización preferencial de los átomos de Ge en las unidades D4R (Double Four Membered Ring). Finalmente, se analiza la variación de la estabilidad termodinámica de las estructuras BEA, BEC e ISV con diversos contenidos en Ge.

La localización y papel del anión fluoruro en las Si,F-zeolitas es estudiado mediante el análisis de los factores implicados en la distribución del anión fluoruro en la red de las estructuras IFR, ITH, STF y STT pura sílice. Posteriormente, se estudió la distribución del anión fluoruro en las estructuras IFR, ITH, STF y STT en presencia de las moléculas orgánicas utilizadas como ADEs orgánicos en la síntesis de las zeolitas pura sílice. El conocimiento adquirido en el estudio del anión fluoruro fue utilizado para analizar la distribución del F en la estructura IWR, cuya distribución no es totalmente conocida experimentalmente.

La localización de los átomos de Ge en las unidades D4R es estudiada mediante la simulación del espectro de RMN de ¹⁹F combinando técnicas de química computacional basadas en potenciales interatómicos y de primeros principios. Inicialmente se realizó el estudio de la metodología que permita una adecuada descripción de las señales observadas experimentalmente. Posteriormente, se realiza la simulación del espectro de RMN de ¹⁹F cuando el anión fluoruro es alojado en las unidades D4R y con diversos contenidos de Ge y se analiza la aparente controversia encontrada en la literatura en la asignación de desplazamientos químicos en las Si,Ge,F-zeolitas.

Summary

In the present work the role of organic molecules, Ge atoms and fluoride ions in the synthesis of zeolites has been studied using computational techniques based on Molecular and Quantum Mechanics.

The interaction between organic molecules and zeolite framework has been used to analyse the role of pentametonium, hexametonium, heptametonium and octametonium in the synthesis of EUO, ITH, IWR e IWW structures.

The isomorphous substitution Si by Ge in the AST, ASV, BEA, BEC, ISV, ITH, IWR e IWW structures has been studied and analysed the factors involved on it. Moreover, the preferential location of Ge atoms in the D4R units (Double Four Membered Ring) has been rationalized. Finally, the thermodynamic stability of BEA, BEC and ISV structures at different Ge contents has been analyzed.

The location and role of fluoride ions has been studied attending to the factors involved in the fluoride distribution in the pure silica IFR, ITH, STF, and STT structures. Subsequently, the fluoride distribution has been analyzed with the organic cations present inside the zeolite framework. The knowledge about fluoride ions as structure directing agents was used to study the fluoride distribution in the pure silica IWR structure where experimental location of fluoride ions is not completely known.

The ^{19}F NMR spectrum of fluoride ions located inside the D4R units has been used to study the location of Ge atoms in the D4R units of Si,Ge,F-zeolites. First, the proposed methodology was validated in order to get a good correlation between experimental and calculated chemical shifts. Then the simulated signals are used to analyse the apparent controversial assignment that can be found in the literature.

Resum

En el present treball s'estudia el paper de les molècules orgàniques, dels àtoms de Ge i dels anions fluorur, F^- , en la síntesi de materials zeolítics mitjançant l'ús de tècniques computacionals basades en Mecànica Molecular i mètodes de primers principis. La interacció entre les molècules orgàniques allotjades en l'interior de les estructures zeolítiques és utilitzada per analitzar el paper dels cations pentametoní, hexametoní, heptametoní i octametoní en la síntesi de les estructures EUO, ITH, IWR i IWW purament silíciques.

La substitució isomòrfica de Si per Ge és estudiada en les estructures AST, ASV, BEA, BEC, ISV, ITH, IWR, IWW i són analitzats els factors implicats en aquesta substitució. A més, s'analitzen els factors que poden estar implicats en la localització preferencial dels àtoms de Ge en les unitats D4R (Double Four Membered Ring). Finalment, la variació en l'estabilitat termodinàmica de les estructures BEA, BEC i ISV amb distints continguts en Ge és analitzada en l'estudi del paper del Ge com agent director d'estructura en la síntesi de Si,Ge-zeolites.

La localització i el paper de l'anió fluorur en les Si,F-zeolites s'estudia mitjançant l'anàlisi dels factors implicats en la distribució de l'anió fluorur en la xarxa de les estructures IFR, ITH, STF i STT pura sílice. Posteriorment, s'estudià la distribució de l'anió fluorur en les estructures IFR, ITH, STF i STT en presència de les molècules orgàniques utilitzades com ADE orgànics en la síntesi de les zeolites pura sílice. El coneixement adquirit en l'estudi de l'anió fluorur es va utilitzar per analitzar la distribució del F en l'estructura IWR, la distribució de la qual no és totalment coneguda experimentalment.

La localització dels àtoms de Ge en les unitats D4R és estudiada mitjançant la simulació de l'espectre de RMN de ^{19}F combinant tècniques de química computacional basades en potencials interatòmics i de primers principis. Inicialment es va realitzar l'estudi de la metodologia que permeti una adequada descripció dels senyals observats experimentalment. Posteriorment, es realitza la simulació de l'espectre de RMN de ^{19}F quan l'anió fluorur està allotjat en les unitats D4R i amb distints continguts de Ge i s'analitza la aparent controvèrsia trobada en la literatura en l'assignació de desplaçaments químics en les Si,Ge,F-zeolites.