

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

(UPV-CSIC)

**NUEVAS RUTAS DE SÍNTESIS DE
MATERIALES POROSOS Y SU APLICACIÓN EN
PROCESOS DE SEPARACIÓN**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Sara Sáez Ferre

Dirigida por:

Dr. Pascual Oña Burgos

Prof. Fernando Rey García

Marzo 2019

Valencia



RESUMEN

La presente tesis doctoral se centra en estudiar nuevas rutas de síntesis para la síntesis de materiales porosos tanto inorgánicos como orgánicos. En concreto esta tesis está dividida en dos grandes capítulos. El primer capítulo se centra en el estudio de materiales inorgánicos porosos, las zeolitas. En el desarrollo de este capítulo se han sintetizado nuevos cationes orgánicos fosforados y arseniados, que han sido caracterizados y utilizados como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas. El empleo de los cationes fosforados sintetizados ha permitido por primera vez, la síntesis de la zeolita ITQ-21 utilizando un catión orgánico fosforado. También utilizando el mismo catión orgánico fosforado se ha podido estudiar la transformación zeolítica entre la zeolita ITQ-33 e ITQ-34.

Los cationes arseniados sintetizados han sido empleado como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas ZSM-5. Se ha utilizado las mismas condiciones de síntesis que se habían empleado en la literatura para la síntesis de este material con los cationes análogos tanto nitrogenados como fosforados. El interés en utilizar cationes orgánicos como agentes directores de estructura basados en arsénico es debido a su elevado peso molecular y volumen. Esto permite localizar el arsénico del catión orgánico, y facilita la localización del resto de átomos de carbono que conforman el catión oculto en el interior del material. En este sentido, el empleo de arsénico ha permitido

localizar el catión orgánico en el interior de la zeolita mediante difracción de rayos X de polvo. Adicionalmente, también ha permitido el estudio del catión ocluido en la zeolita mediante la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS).

El segundo capítulo de esta tesis doctoral se centra en el estudio de materiales porosos orgánicos y su empleo en procesos de separación. En esta parte se ha sintetizado en primer lugar el COF (del inglés, Covalent Organic Framework) CC3-R que es un polímero orgánico poroso quiral descrito en la literatura. En este trabajo, se ha estudiado exhaustivamente por medio de ^1H -MAS-NMR, observándose que el COF denominado CC3-R, selectivamente interacciona preferentemente con moléculas R-quirales, siendo por tanto un material prometedor para la resolución quiral mediante métodos de adsorción selectiva.

ABSTRACT

The present doctoral thesis focuses on studying new synthesis routes for the synthesis of porous materials, both inorganic and organic. In particular, this thesis is divided into two major chapters. The first chapter focuses on the study of porous inorganic materials, zeolites. In the development of this chapter, new organophosphate and phosphorous organic cations have been synthesized, which have been characterized and used as structure directing agents in the synthesis of zeolites. The use of synthesized phosphorated cations has allowed, for the first time, the synthesis of the ITQ-21 zeolite using a phosphorous organic cation. Also using the same organic phosphorus cation, it has been possible to study the zeolitic transformation between ITQ-33 and ITQ-34 zeolite.

Synthesized arsenized cations have been used as structure directing agents in the synthesis of ZSM-5 zeolites. The same synthesis conditions that had been used in the literature for the synthesis of this material with the analogous cations both nitrogen and phosphorus have been used. The interest in using organic cations as structure directing agents based on arsenic is due to its high molecular weight and volume. This allows locating both the arsenic of the organic cation and the location of the remaining carbon atoms that make up the cation occluded inside the material. In this sense, the use of arsenic has made it possible to locate the organic cation inside the zeolite by powder X-ray

diffraction. Additionally, it has also allowed the study of the occluded cation in zeolite by X-ray absorption spectroscopy (XAS).

The second chapter of this doctoral thesis focuses on the study of organic porous materials and their use in separation processes. In this part, the COF (Covalent Organic Framework) CC3-R, which is a chiral porous organic polymer described in the literature, has been synthesized in the first place. In this work, it has been studied exhaustively by means of ^1H -MAS-NMR, observing that the COF denominated CC3-R, selectively interacts preferably with R-chiral molecules, being, therefore, a promising material for the chiral resolution by means of selective adsorption methods.

RESUM

La present tesis doctoral es centra en estudiar noves rutes de síntesis de materials porosos tant inorgànics com orgànics. En concret, esta tesis esta dividida en dos grans capítols. el primer capítol es centra en el estudi de materials inorgànics porosos, les zeolites. En el desenvolupament d'aquest capítol s'han sintetitzat nous cations orgànics fosforats y arseniats, que han sigut caracteritzats i utilitzats com agents directors d'estructura en la síntesis de zeolites. L'ús de cations fosforats sintetitzats ha permès per primera vegada, la síntesis de la zeolita ITQ-21 utilitzant un catió orgànic fosforat. També utilitzant el mateix catió orgànic fosforats s'ha pogut estudiar la transformació zeolítica entre la zeolita ITQ-33 i ITQ-34.

Els cations arseniats sintetitzats han sigut utilitzats com agents directors d'estructura en la síntesis de la zeolita ZSM-5. S'ha empleat les mateixes condicions de síntesis que s'havien utilitzat en la literatura per a la síntesis de este material amb els cations anàlegs tant nitrogenats com fosforats. L'interés en utilitzar cations orgànics com agents d'estructura basats en arsènic es degut al seu elevat pes molecula y volum. Açò permet localitzar el arsènic del catió orgànic i facilita la localització de la resta d'àtoms de carboni que conformen el catió ocluit a l'interior del material. En aquest sentit, l'ús d'arsènic ha permet localitzar el catió orgànic en el interior de la zeolita mitjançant la difracció

de raig X de pols. Adicionalment, també ha permès l'estudi del catió ocluit en la zeolita mitjançant la espectroscopia d'absorció de raig X (XAS).

El segon capítol d'aquesta tesis doctoral es centra en el estudi de materials porosos orgànics y el seu ús en processos de separació. En aquesta part s'ha sintetitzat en primer lloc el COF (del angles, Covalent Organic Frameworks) CC3-R que es un polimer orgànic porós quiral descrit a la literatura. En aquest treball, s'ha estudiat exhaustivament per mitjà de ^1H -MAS-NMR, observant-se que el COF denominat CC3-R, selectivament interacciona preferentment amb molècules R-quirals, sent per tant un material prometedor per a la resolució quiral mitjançant mètodes d'adsorció selectiva.

ÍNDICE

1.	CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	MATERIALES POROSOS.....	3
1.2.	CLASIFICACIÓN.....	8
1.2.1.	ZEOLITAS.....	8
1.2.2.	ESTRUCTURAS ORGÁNICAS METÁLICAS (MOFS).....	10
1.2.3.	POLÍMEROS ORGÁNICOS POROSOS (POPS).....	11
1.3.	CONCLUSIONES.....	13
1.4.	BIBLIOGRAFIA.....	15
2.	CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....	20
3.	CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.1.	MATERIALES INORGÁNICOS POROSOS (ZEOLITAS)	27
3.1.1.	REACTIVOS EMPLEADOS.....	27
3.1.2.	AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA ORGÁNICOS (ADES)	29
3.1.2.1.	SÍNTESIS DE CATIONES FOSFORADOS.....	31

3.1.2.1.1. SÍNTESIS DE BROMURO DE 2,2-DIISOPROPIL- 2,3-DIHIDRO-1H-BENZO [DE] ISOFOSFINOLIN-2-IO (ADE 1)	31
3.1.2.1.2. SÍNTESIS DE BROMURO DE 2,2-DIISOPROPIL- 2,3-DIHIDRO-1H-ISOFOSFINDOL-2-IO (ADE2).....	34
3.1.2.1.3. SÍNTESIS DE BROMURO DE 2,2,6,6-TETRA ISOPROPIL-1,2,3,5,6,7-HEXAHIDROFOSFOLO [3,4-F] ISOFOSFINDOL-2,6-DIIO (ADE 3)	36
3.1.2.2. SÍNTESIS DE CATIONES ARSENIADOS.....	38
3.1.2.2.1. SÍNTESIS DE ADES MONOCATIÓNICOS.....	38
3.1.2.2.2. SÍNTESIS DE TRIETILMETILARSONIO (ADE4)..	38
3.1.2.2.3. SÍNTESIS DE TETRAETILARSONIO (ADE 5).....	39
3.1.2.2.4. SÍNTESIS DE TRIS(DIMETILAMINO) METIL ARSINA (ADE6)	41
3.1.2.3. SÍNTESIS DE ADEOS DICATIÓNICOS.....	42

3.1.2.3.1. SÍNTESIS DE 1,4 – BIS-(TRIETILARSINA) BUTANO (ADE7).....	42
3.1.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	43
3.1.3.1. PROCEDIMIENTO GENERALES DE SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	43
3.1.3.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DE LAS SÍNTESIS DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.....	44
3.1.3.2.1. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-21 UTILIZANDO COMO AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA BROMURO DE 2,2-DIISOPROPIL-2,3-DIHIDRO-1H-BENZO [DE] ISOFOFINOLIN-2-IO (ADE1) EN MEDIO FLUORURO.....	45
3.1.3.2.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-34 UTILIZANDO COMO AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA BROMURO DE 2,2-DIISOPROPIL-2,3-DIHIDRO-1H-BENZO [DE] ISOFOFINOLIN-2-IO (ADE1) EN MEDIO FLUORURO.....	46
3.1.3.2.3. SÍNTESIS DEL MATERIAL ZSM-5 PURA SÍLICE UTILIZANDO COMO AGENTE DIRECTOR IODURO DE TETRAETILARSONIO (ADE 5) EN MEDIO FLUORURO.....	46

3.1.3.2.4. SÍNTESIS DEL MATERIAL ZSM-5 EN FORMA DE ALUMINOSILICATO UTILIZANDO COMO AGENTE DIRECTOR IODURO DE TETRAETILARSONIO (ADE 5) EN MEDIO FLUORURO.....	47
3.1.3.2.5. SÍNTESIS DEL MATERIAL ZSM-5 EN FORMA DE GERMANOSILICATO UTILIZANDO COMO AGENTE DIRECTOR IODURO DE TETRAETILARSONIO (ADE 5) EN MEDIO FLUORURO.....	48
3.1.3.2.6. SÍNTESIS DEL MATERIAL ZSM-5 EN FORMA DE BOROSILICATO UTILIZANDO COMO AGENTE DIRECTOR IODURO DE TETRAETILARSONIO (ADE 5) EN MEDIO FLUORURO.....	49
3.1.3.2.7. SÍNTESIS DEL MATERIAL ZSM-5 EN FORMA DE SILICOGALATO UTILIZANDO COMO AGENTE DIRECTOR IODURO DE TETRAETILARSONIO (ADE 5) EN MEDIO FLUORURO.....	50
3.1.3.3. TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS.....	50
3.1.3.3.1. ELIMINACIÓN DEL AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA.....	50
3.1.3.3.2. CALCINACIÓN EN AIRE.....	51

3.1.3.3.3. TRATAMIENTO TÉRMICO EN HIDRÓGENO....	51
3.2. POLÍMEROS ORGÁNICOS POROSOS, POPS.....	52
3.2.1. REACTIVOS EMPLEADOS.....	52
3.2.2. SÍNTESIS DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS UTILIZADAS COMO UNIDADES ESTRUCTURALES (MONÓMEROS)	54
3.2.2.1. SÍNTESIS DE 4,4 '- (3,3-BIS (4-FORMILFENETIL) PENTANE-1,5-DIIL) DIBENZALDEHÍDO.....	54
3.2.2.2. SÍNTESIS DE 1,3,5-TRIS(4',4'',4-FORMILPIRIDINA) BENCENO.....	56
3.2.2.3. SÍNTESIS DE [CO4O4(P-CHO-OBZ)4(PY)4].....	57
3.2.3. SÍNTESIS DE POLÍMEROS ORGÁNICOS POROSOS (POPS).....	60
3.2.3.1. SÍNTESIS DE 2-FORMIL-MALONALDEHIDO HIDRAZINA COPOLYMERO.....	60
3.2.3.2. SÍNTESIS DE 1,3,5-TRIFORMILBENCENO- HIDRAZINA COPOLIMERO (ACOF-1).....	61

3.2.3.3. SÍNTESIS DE CC3-R.....	62
3.2.3.4. SÍNTESIS DE 4,4 '- (3,3-BIS (4-FORMILFENETIL) PENTANO-1,5-DIIL) DIBENZALDEHÍDO (1R, 2R) - (-) -1,2 – DIAMINOCICLOHEXANO COPOLÍMERO (POP-1).....	63
3.2.3.5.SÍNTESIS DE 4,4 '- (3,3-BIS (4-FORMILFENETIL) PENTANO-1,5-DIIL) DIBENZALDEHÍDO (1R, 2R) - (+) - 1,2- DIFENILETILENDIAMINA COPOLÍMERO (POP-2).....	64
3.2.3.6. SÍNTESIS DE (1R,2R) - (-)-1,2- DIAMINOCICLOHEXANO COPOLIMERO (POP-3).....	65
3.2.3.7. SÍNTESIS DE (1R, 2R)-(+) -1,2- DIFENILETILENEDIAMINA (POP-4).....	66
3.2.3.8. SÍNTESIS DE 1,3,5-TRIS(4',4'',4-FORMILPIRIDINA) BENCENO (1R,2R) - (-)-1,2-DIAMINOCICLOHEXANO COPOLIMERO (POP-5).....	67
3.2.3.9. SÍNTESIS DE 1,3,5-TRIS(4',4'',4-FORMILPIRIDINA) BENCENO (1R, 2R)-(+) -1,2- DIFENILETILENEDIAMINA COPOLIMERO (POP-6).....	68
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	69
3.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	69

3.3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE POLVO.....	69
3.3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE MONOCRISTAL.....	70
3.3.2. ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA Y PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES).....	71
3.3.3. ANÁLISIS ELEMENTAL.....	72
3.3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG).....	72
3.3.5. TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	73
3.3.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE CAMPO (FESEM).....	73
3.3.5.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	74
3.3.6. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	75

3.3.7. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H ₂ (H ₂ -TPR).....	78
3.3.8. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV- VIS) DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	78
3.3.9. ESPECTROSCOPIA DE LUMINISCENCIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE: FLUORESCENCIA	79
3.4. BIBLIOGRAFÍA.....	80
4. CAPÍTULO 4: SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	82
4.1 INTRODUCCIÓN.....	84
4.1.1. DEFINICIÓN, CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES..	84
4.1.1.1. DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA.....	84
4.1.1.2. CLASIFICACIÓN.....	86
4.1.1.3. PROPIEDADES.....	88
4.1.1.3.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	89
4.1.1.3.2. CARACTERÍSTICAS ACIDO-BASE.....	89
4.1.1.3.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.....	91
4.1.2. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS.....	91
4.1.2.1. CATALIZADORES.....	91
4.1.2.2. ADSORBENTES.....	92
4.1.2.3. INTERCAMBIADORES IÓNICOS.....	92
4.1.2.4. OTRAS APLICACIONES.....	93

4.1.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	93
4.1.3.1. PROCESO DE CRISTALIZACIÓN.....	94
4.1.3.1.1. NUCLEACIÓN.....	95
4.1.3.1.2. CRECIMIENTO CRISTALINO.....	96
4.1.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	98
4.1.4.1. INFLUENCIA DEL AGENTE MINERALIZANTE...98	
4.1.4.2. TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN Y TEMPERATURA.....	100
4.1.4.3. TIPO DE AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADEs).....	101
4.1.4.4. INCORPORACIÓN DE HETEROÁTOMOS EN LA ESTRUCTURA.....	106
4.1.4.5. FUENTES INORGÁNICAS PRECURSORAS: USO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS.	108
 4.2. SINTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO EL ADE1 COMO AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA: ESTRUCTURA ITQ-21.....	 111
4.2.1. INTRODUCCIÓN.....	111
4.2.2. CONDICIONES DE SÍNTESIS.....	113
4.2.3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL MATERIAL ITQ-21.....	116
4.2.4. CONCLUSIONES.....	128

4.3.	SINTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO EL ADE1 COMO AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA E ITQ-33 COMO FUENTE DE Si Y Al: ESTRUCTURA ITQ-34.....	130
4.3.1.	INTRODUCCIÓN.....	130
4.3.2.	CONDICIONES DE SÍNTESIS.....	132
4.3.3.	PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL MATERIAL ITQ-34.....	134
4.3.4.	CONCLUSIONES.....	139
4.4.	SINTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO EL ADE5 Y ADE7 COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA: ESTRUCTURA MFI.....	140
4.4.1.	INTRODUCCIÓN.....	140
4.4.2.	CONDICIONES DE SÍNTESIS.....	142
4.4.3.	PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE MATERIAL ZSM-5.....	146
4.4.4.	CONCLUSIONES.....	176
4.5.	BIBLIOGRAFIA.....	178
5.	CAPÍTULO 5: SÍNTESIS DE SÓLIDOS POROSOS ORGÁNICOS (POPS).....	188
5.1.	INTRODUCCIÓN.....	190
5.1.1.	CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES.....	191

5.1.1.1. POPS AMORFOS.....	191
5.1.1.2. POPS CRISTALINOS.....	192
5.1.2. PARÁMETROS DE SÍNTESIS.....	193
5.1.2.1. MONÓMEROS O UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN.....	193
5.1.2.2. REACCIONES DE SÍNTESIS.....	196
5.1.2.3. CONDICIONES DE SÍNTESIS.....	200
5.1.3. CARACTERIZACIÓN.....	201
5.1.4. TIPOS DE POPS.....	202
5.1.4.1.POLÍMEROS HIPERRETICULADOS (HCPs).....	202
5.1.4.2.ESTRUCTURAS AROMÁTICAS POROSAS (PAFs).....	203
5.1.4.3. POLÍMEROS MICROPOROSOS CONJUGADOS (CMPs)	204
5.1.4.4. POLÍMEROS CON MICROPOROSIDAD INTRÍNSECA (PIMs).....	206
5.1.4.5. ESTRUCTURAS COVALENTES DE TRIAZINA (CTF)	207
5.1.4.6. ESTRUCTURAS COVALENTES ORGÁNICAS (COFs).....	208
5.1.5. APLICACIONES.....	210
5.1.5.1. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.....	210
5.1.5.2. SEPARACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE GASES.....	211
5.1.5.3. APLICACIONES ELECTRÓNICAS Y FOTOELECTRÓNICAS	215

5.1.5.3.1. sensores.....	215
5.1.5.3.2. semiconductores.....	216
5.1.5.3.3. almacenamiento de energía electroquímica.....	217
5.1.5.4. conducción de protones e iones.....	218
5.1.5.5. células fotovoltaicas.....	219
5.2. utilización del cof cc3 para la separación de moléculas orgánicas quirales de pequeño tamaño.....	221
5.2.1. condiciones de síntesis.....	224
5.2.2. propiedades fisicoquímicas del material cc3-r.....	224
5.2.3. estudio de espectroscopia de rmn de las interacciones ligando-receptor (cc3-r).....	229
5.2.4. conclusiones.....	248
5.3. síntesis y caracterización de nuevos polímeros orgánicos porosos mediante formación de la imina.....	249
5.3.1. introducción.....	249
5.3.2. condiciones de síntesis.....	250
5.3.2.2. síntesis pop-4.....	250
5.3.3. caracterización.....	252

5.3.3.2. MATERIAL POP-4.....	252
5.3.4. CONCLUSIONES.....	256
5.4. BIBLIOGRAFIA.....	258
6. CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES.....	269
ANEXOS.....	275
ANEXO I.....	277

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. MATERIALES POROSOS

Los materiales porosos presentan propiedades y características únicas muy interesantes como veremos a continuación.

Los materiales porosos han sido utilizados en una gran variedad de aplicaciones como la catálisis, procesos de separación, y almacenamiento de gases, entre otros.¹ Este tipo de materiales se pueden clasificar según el tamaño de su diámetro de poro en: materiales macroporosos con tamaños de diámetro de poro superiores a 50 nm; materiales mesoporosos con tamaños de diámetros de poro comprendidos entre 2 y 50 nm; materiales microporosos con tamaños de diámetro de poro inferiores a 2 nm.²



Figura 1.1. Clasificación de materiales según su tamaño de poro

Los sólidos porosos se pueden clasificar en sólidos porosos ordenados, en los cuales sus poros son estructurales y por tanto permiten un ordenamiento perfecto de ellos así como una distribución del tamaño de poro extremadamente estrecha, un

segundo grupo de materiales porosos cuya porosidad no está ordenada. En ellos la porosidad proviene o bien del espacio intersticial presente entre nanopartículas del sólido a de la nanoestructura del mismo, o bien a la presencia de cavidades en el seno del sólido.

Ejemplos de sólidos ordenados son zeolitas,³ polímeros orgánicos ordenados covalentes (COF),⁴ sólidos metal-orgánicos (MOF),⁵ los polímeros orgánicos porosos,⁶⁻⁸ etc. Y de sólidos porosos desordenados son carbonos activos,⁹ sílices y silicoaluminatos amorfos, polímeros, etc.

Esta tesis doctoral se centra en el estudio de materiales porosos ordenados.

Aunque los materiales porosos ordenados mencionados anteriormente tienen diferencias importantes entre sí, también poseen ciertas similitudes. Todos ellos están contruidos mediante unidades de construcción secundarias (SBUs) o bloques de construcción (del inglés *building blocks*). Estas unidades de construcción se conectan entre sí formando cavidades o canales dando lugar a las estructuras cristalinas perfectamente ordenadas, proporcionando porosidad a los distintos materiales independientemente de su naturaleza, tanto orgánica como inorgánica.^{10a}

Así pues, en el caso de las zeolitas, su unidad estructural básica es el tetraedro TO_4 , donde TO_4 es $[SiO_4]^{4-}$ o $[AlO_4]^{5-}$. Estas unidades de construcción primarias (TO_4) están conectadas entre sí por vértices que comparten átomos de oxígeno para formar unidades de construcción secundarias (SBUs).^{10b} La construcción de cavidades y anillos de diferentes tamaños conduce a zeolitas con diferentes tipos de estructura.^{10c}

La familia de los materiales MCM, materiales mesoporosos ordenados, han atraído una considerable atención, debido a su gran tamaño de poro lo que posibilita su aplicación en catálisis o en adsorción de moléculas de gran tamaño.¹¹ La formación de estos materiales viene condicionada por las moléculas utilizadas como agentes directores de estructura. Estas moléculas orgánicas de gran tamaño se ensamblan entre sí dirigiendo a la estructura final de estos materiales y diseñando tanto la topología como el tamaño de poro del material final. En este caso, la unidad de construcción primaria sería la micela formada entre el tensioactivo y el silicato que lo rodea; si bien, en sentido estricto, esto no puede considerarse una unidad primaria de construcción, ya que los materiales mesoporosos ordenados son sólidos amorfos con ordenamiento de su porosidad a largas distancias.¹²

Junto con el desarrollo de materiales porosos puramente inorgánicos, se ha investigado también la síntesis de materiales porosos mediante la introducción de especies orgánicas como

unidades de construcción en estructuras inorgánicas formando compuestos híbridos orgánico-inorgánicos. Los MOFs, o polímeros de coordinación contruidos a partir de cationes metálicos o poli oxi-metalo cationes como nodos y poliligandos orgánicos como conectores de dichos nodos han sido ampliamente investigados.^{13,14} En comparación con los sólidos porosos inorgánicos, los MOFs presentan múltiples ventajas tales como: fáciles condiciones de síntesis, incluso a temperatura ambiente, la posibilidad de fácil modificación y diseño de los ligandos orgánicos, la gran cantidad de conectores inorgánicos disponibles, tanto en forma de cationes metálicos como de agrupaciones metálicas, la modificación de la estructura del material así como de sus propiedades mediante tratamientos tanto pre- como post-síntesis, etc.

Actualmente, los polímeros orgánicos porosos, POPs están recibiendo un interés considerable gracias a su potencial para fusionar las propiedades de los materiales porosos y los polímeros.¹⁵ Estos materiales contruidos por elementos ligeros, tales como C, N, O, B, H, ... a través de fuertes enlaces covalentes constituyen una nueva familia de materiales porosos. En primer lugar, la mayoría de los POPs muestran una alta estabilidad incluso en condiciones severas de temperatura y presión debido a la existencia de fuertes enlaces covalentes.⁹ En segundo lugar, están formados por elementos ligeros y finalmente pueden presentar elevadas áreas de superficie específica.¹⁶

Además, las estructuras y propiedades de estos materiales se podrían modular mediante el diseño y la síntesis de los monómeros que forman el material. Estas características de los POPs ofrecen multitud de ventajas, como por ejemplo obtención de materiales con tamaño de poro ajustable y funcionalización específica, respecto a otros materiales porosos.¹⁷ En comparación con los materiales inorgánicos, los POPs son mucho más fáciles de modificar, tanto por tratamientos post-síntesis como por el diseño de las unidades de construcción previa síntesis del material.⁷ En comparación con los MOFs, los POPs poseen una mayor estabilidad en condiciones de operación severas, como elevada temperatura, humedad, tratamiento ácido-base, condiciones oxidantes, presencia de contaminantes (SH₂, CO), etc.

Yaghi y colaboradores en 2005 describió la síntesis de los primeros POPs cristalinos llamados COFs (del inglés Covalent Organic Frameworks).⁴ Desde entonces, las publicaciones referidas a estos materiales han crecido de forma exponencial. La búsqueda en la base de datos, ISI Web of Knowledge con las palabras clave Covalent Organic Material (materiales orgánicos covalentes), da lugar a más de 3.600 referencias relacionadas con este tema hasta finales de 2018, figura 1.2. Es obvio que la cantidad de artículos no ha dejado de aumentar en los últimos años, lo que indica que es un tema de interés emergente.

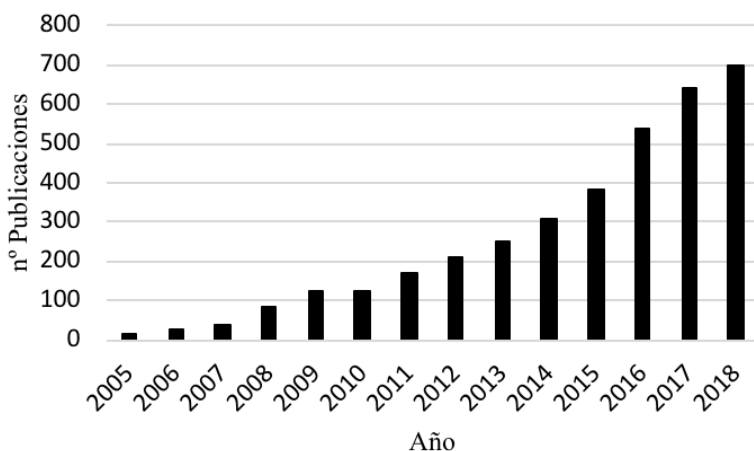


Figura 1.2. Gráfico que muestra la cantidad de artículos publicados sobre polímeros orgánicos porosos entre 2005 y 2018 según Web of Knowledge

1.2. CLASIFICACIÓN

1.2.1. Zeolitas

Las zeolitas son una clase de materiales cristalinos microporosos inorgánicos, que se usan ampliamente en catálisis, adsorción-separación e intercambio iónico.¹⁸ Además, también se han encontrado nuevas aplicaciones de materiales zeolíticos en óptica, electricidad, magnetismo, medicina, microelectrónica, etc.^{19,20}

La gran cantidad de aplicaciones de estos materiales es una consecuencia de sus estructuras porosas únicas específicas y composiciones químicas ajustables y modificables. Por lo tanto, la búsqueda de nuevas zeolitas ha despertado un interés continuo en el campo de los materiales y la catálisis desde el primer trabajo

reportado por Barrer.¹⁰ En general, los materiales zeolíticos se sintetizan en condiciones hidrotermales a temperaturas comprendidas entre 80 y 200°C, y el gel de síntesis contiene: una fuente de sílice, los heteroátomos presentes en la estructura (Al, B, Ga, Ge, Ti, Sn,...), los disolventes necesarios (generalmente agua y/o metanol), agente o agentes directores de estructura (ADEs) y agentes mineralizantes (F⁻ y/o OH⁻).

Aunque el amplio estudio en el campo de las zeolitas ha ayudado a comprender el proceso de cristalización de estos sólidos, y posterior crecimiento cristalino, el mecanismo de reacción por el cual se produce la nucleación del material no es aún bien comprendido.²¹ Esto dificulta el diseño de materiales previamente a la síntesis, ya que un mismo ADE con las mismas composiciones del gel de síntesis puede dar lugar a estructuras diferentes variando las condiciones de reacción.^{22,23} Recientemente, se han desarrollado varias estrategias sintéticas para la formación de zeolitas con estructuras y propiedades específicas.²⁴⁻²⁸ Algunas de estas estrategias son la formación de materiales laminares a partir de la deslaminación de precursores zeolíticos en capas. Esta estrategia permite combinar las características fisicoquímicas únicas de los materiales laminares con la presencia de microporosidad ordenada propia de las zeolitas.²⁷ Otra estrategia de síntesis interesante es la transformación inversa σ . Esto consiste en la eliminación selectiva de unidades estructurales del material zeolítico de

partida, como por ejemplo de doble anillos de 4 (D4R) que contienen germanio, para dar lugar a nuevas zeolitas.²⁶

Por otro lado, el avance en los métodos teóricos de simulación computacional han mejorado en gran medida la capacidad de obtener nuevos materiales zeolíticos y en general, con estructuras más complejas, así como la predicción de estructuras zeolíticas hipotéticas. Estos avances han permitido un rápido progreso en la síntesis de nuevas estructuras zeolíticas.²⁹

1.2.2. Estructuras Orgánicas Metálicas (MOFs)

Las estructuras metal-orgánicas (del inglés *Metal-Organic Frameworks*, MOFs) han recibido una atención considerable en la última década debido a sus interesantes estructuras de poros, diversidad química y posibles aplicaciones en el almacenamiento y separación de gases, en catálisis, como sensores y en el suministro de fármacos.^{30,31} Los MOFs tienen estructuras cristalinas, que contienen grupos metálicos y ligandos orgánicos. Las estructuras de una, dos y tres dimensiones (1D, 2D y 3D) se forman por la conexión de grupos metálicos con ligandos orgánicos, donde la dimensionalidad se puede controlar mediante la conectividad y la geometría de las unidades de construcción secundarias (SBUs).³² Además, debido a la gran cantidad de opciones tanto de grupos metálicos como de ligandos orgánicos, el número de estructuras de MOFs es enorme, ya que la selección

de los bloques de construcción y de los métodos sintéticos apropiados permite formar materiales con tamaños, formas y funcionalidades de poros bien definidos que dan como resultado las propiedades deseadas.

Estos materiales han sido estudiados como catalizadores heterogéneos.³³ Esto se debe a su estructura porosa que absorbe y concentra los reactivos, favoreciendo las reacciones químicas sintéticas en el interior de los materiales que es donde se encuentran los centros activos metálicos.³³ Los poros del material actúan como matrices microscópicas con dimensiones similares a las de las moléculas deseadas. Los MOFs se recuperan del medio de reacción mediante filtración, evitando más etapas de síntesis como la neutralización y separación. Permitiendo su reutilización en ciclos de reacción posteriores (dependiendo de la estabilidad de los metales). Además, la fuerte interacción entre el ligando orgánico y los metales disminuye la lixiviación de los centros activos durante la reacción.⁶

1.2.3. Polímeros Orgánicos Porosos (POPs)

Los polímeros orgánicos porosos, POPs del inglés Porous Organic Polymers, son una clase de materiales porosos puramente orgánicos. Las estructuras están formadas por la unión covalente de monómeros orgánicos que son las unidades de construcción secundarias (SBUs) de estos materiales. La combinación de enlaces covalentes fuertes entre elementos ligeros, como H, B, C,

N, O, confiere a estos materiales una baja densidad y una alta estabilidad física y química. Los monómeros mediante reacciones de polimerización pueden ordenarse dando lugar a materiales con porosidad permanente con estructuras 1D, 2D o 3D.^{34,35} La dimensionalidad del material dependerá directamente de la morfología y rigidez de los monómeros que la conformen.

En la síntesis de estos materiales, existen dos factores importantes. Uno son los monómeros, que son las unidades de construcción fundamentales para la síntesis de POPs, y el otro son las reacciones de polimerización que se emplearán para formar el material. Las estructuras y propiedades de los POPs se verán condicionadas dependiendo de la utilización de diferentes monómeros y reacciones de polimerización adecuadas.

Una de las principales ventajas que poseen estos materiales es la posibilidad de introducir diversos grupos funcionales en la estructura final del material. Existe una gran variedad de componentes orgánicos y reacciones químicas que permiten aportar al POP final unas funcionalidades u otras. De hecho, se puede modular y funcionalizar el material tanto antes de la síntesis (síntesis directa) como después de la obtención del sólido (tratamiento post-síntesis). Esto permite obtener sistemas con características mucho más diversas.

Los POP pueden clasificarse como cristalinos o amorfos según si en su estructura poseen o no ordenamiento estructural. Los POP cristalinos son sólidos ordenados con porosidad estructural de tamaño de poro uniforme. Sin embargo, la dificultad del proceso de cristalización para la obtención de materiales altamente ordenados tiene como consecuencia que la mayoría de polímeros orgánicos porosos descritos sean amorfos. Además, los POP cristalinos generalmente se sintetizan a partir de precursores orgánicos o monómeros con elevada simetría, mientras que precursores sin simetría (más abundantes) favorecen la formación de materiales amorfos, que son por este motivo los más habituales.

Estos materiales, tanto amorfos como cristalinos, han sido utilizados en una gran variedad de aplicaciones como son la adsorción de gases, separación, catálisis heterogénea, sensores químicos, optoelectrónica y conducción iónica.³⁶⁻⁴⁷

1.3. CONCLUSION

Los materiales estudiados en esta tesis doctoral tienen en común que todos ellos son materiales microporosos ordenados, de tamaño uniforme con diámetros de poro de dimensiones moleculares y todos ellos son fácilmente funcionalizables y por tanto, con aplicaciones en procesos catalíticos. Se diferencian de otros sólidos microporosos cristalinos en que los POPs son

puramente orgánicos, mientras que las zeolitas son materiales puramente inorgánicos y los MOFs son materiales híbrido orgánicos-inorgánicos.

1.4.BIBLIOGRAFIA

1. R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Progress in Polymer Science*, **2012**, 37, 530
2. A. V. Neimark, M. Thommes, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2016**, 496, 1
3. M. Moliner, *ISRN Materials Science*, **2012**, 2012, 24
4. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, **2005**, 310, 1166
5. A. Corma, H.Garcia, F. X. L. Xamena, *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 4606
6. J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 7710
7. J. X.Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A.Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 46, 8574
8. S. Jiang, J.T.A. Jones, T. Hasell, C. E. Blythe, D.J. Adams, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nature Communications*, **2011**, 2, 207
9. F. Rodríguez-Reinoso, *Handbook of Porous Solids*, **2002**, 1786A.
10. a) Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, *Journal of the Chemical Society*, **1959**, 195, b) G. Bellusi, G. Perego, A. Carati, U. Cornaro, V. Fattore, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1988**, 33, 37, c) B. JHA, D. N. Singh, *Fly Ash Zeolites, Innovations, Chapter 2, Applications and Directions*, **2016**, 211, 92
11. C. T.Kresge, M. E. Leonowicz W. J.Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710

12. A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, **1993**, 261, 1299
13. a) M. Eddaoudi, D. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'keeffe, O. M. Yaghi, *Accounts of Chemistry Reserach*, **2001**, 34, 319, b) H-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chemical Reviews*, **2012**, 112, 673
14. a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, 43, 2334, b) C. Ashworth, *Nature Reviews Materials*, 2017, 2, 17074
15. D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, M. Matyjaszewski, *Chemical Reviews*, **2012**, 112, 3959
16. X. Zou, H. Ren, G. Zhu, *Chemical Communications*, **2013**, 49, 3925
17. F. Vilela, K. Zhang, M. Antonietti, *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5, 7819
18. J. Čejka, A. Corma and S. Zones, *Zeolites and Catalysis: Synthesis Reactions and Applications*, Wiley, Weinheim, **2010**
19. M. E. Davis, *Nature*, **2002**, 417, 813
20. M. Moliner, C. Martinez, A. Corma, *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54, 3560
21. C. S. Cundy and P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Materials*, **2005**, 82, 1
22. Z. Wang, J. Yu and R. Xu, *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41, 1729
23. J. Yu and R. Xu, *Accounts of Chemistry Reserach*, **2010**, 43, 1195
24. M. Moliner, F. Rey and A. Corma, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 13880

25. W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Polozij, A. Zikal, O. Shvets, J. Čejka, *Nature Chemistry*, **2013**, 5, 628
26. W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris and J. Čejka, *Chemical Reviews*, **2014**, 114, 4807
27. U. Díaz, A. Corma, *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 10292
28. E. Verheyen, L. Joos, K. Van Havenbergh, E. Breynaert, N. Kasian, E. Gobechiya, K. Houthoofd, C. Martineau, M. Hinterstein, F. Taulelle, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, S. Bals, G. Van Tendeloo, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, *Nature Materials*, **2012**, 11, 1059
29. Y. Li and J. Yu, *Chemical Reviews*, **2014**, 114, 7268
30. R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. -R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253 (23–24), 3042
31. Z. -Y. Gu, D.-Q. Jiang, H. F. Wang, X.-Y Cui, X.-P. Yan, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 114 (1), 311
32. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* 2003, 423 (6941), 705
33. F. X. L. Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *Journal of Catalysis*, **2007**, 250, 294
34. A. Thomas, *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49, 8328
35. G. Zhu, H. Ren, *Porous Organic Frameworks*, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability 2015
36. X. Zou, H. Ren, G. Zhu, *Chemical Communications*, **2013**, 49, 3925
37. R. Dawson, E. Stockel, J.R. Holst, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4, 4239

38. C.D. Wood, B. Tan, A. Trewin, F. Su, M.J. Rosseinsky, D. Bradshaw, Y. Sun, L. Zhou, A. I. Cooper, *Advanced Materials*, **2008**, 20, 1916
39. D. Q. Yuan, W. G. Lu, D. Zhao, H. C. Zhou, *Advanced Materials*, **2011**, 23, 3723
40. Q. Chen, M. Luo, P. Hammershoj, D. Zhou, Y. Han, B. W. Laursen, C. G. Yan, B. H. Han, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 6084
41. Z. Chang, D.S. Zhang, Q. Chen, X. H. Bu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15, 543
42. Y. G. Zhang, S. N. Riduan, *Chemistry Society Reviews*, **2012**, 41, 2083
43. P. Kaur, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *ACS Catalysis*, **2011**, 1, 819
44. S. Dalapati, S. B. Jin, J. Gao, Y. H. Xu, A. Nagai, D. L. Jiang *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135, 17310
45. X. S. Ding, J. Guo, X. A. Feng, Y. Honsho, J. D. Guo, S. Seki, P. Maitarad, A. Saeki, S. Nagase, D. L. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, 50, 1289
46. S. Chandra, T. Kundu, S. Kandambeth, R. Baba, Y. Rao, Y. Marathe, S. M. Kunjir, R. Banerjee, R., *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 6570
47. J. F. Van Humbeck, M. L. Aubrey, A. Alsbaiee, R. Ameloot, G. W. Coates, W. R. Dichtel, J. R. Long, *Chemical Science*, **2015**, 6, 5499
48. Y. Du, H. S. Yang, J. M. Whiteley, S. Wan, Y. H. Jin, S. H. Lee, W. Zhang, *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55, 1737

Capítulo 2

OBJETIVOS

Esta tesis doctoral plantea la síntesis de materiales inorgánicos porosos cristalinos zeolíticos mediante el uso de compuestos organofosforados y organoarseniados, tales como cationes tetralquilfosfonio y cationes tetralquilarsonio, que actúan como agentes directores de estructura en la síntesis de estos materiales. Además, se propone la síntesis de materiales orgánicos porosos empleando como ruta de síntesis la condensación de la compuestos orgánicos que contengan al menos dos grupos imina con otros compuestos polifuncionales que den lugar a polímeros orgánicos mediante la formación de enlaces covalentes fuertes.

Por tanto, los objetivos que se persiguen en este trabajo son:

1. Síntesis y caracterización de nuevos cationes orgánicos basados en fósforo y en arsénico.
2. Utilización de los cationes orgánicos fosforados sintetizados como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas.
3. Utilización de los cationes orgánicos arseniados como agentes directores de estructura, utilizando como condiciones de síntesis las descritas para los materiales zeolíticos. Comparándose el efecto director de estructura de los compuestos arseniados con sus análogos fosforados y nitrogenados.

4. Caracterización de las zeolitas en las que el catión arseniado se encuentre ocluido en el interior del material. Se pretende localizar el catión en el interior del material mediante técnicas de difracción de rayos X de polvo, debido a la elevada densidad electrónica el arsénico. También se estudiará los materiales zeolíticos obtenidos por espectroscopia de absorción de rayos X (XAS).
5. Síntesis de moléculas orgánicas polifuncionales y su caracterización para utilizarlas como monómeros en la síntesis de materiales orgánicos porosos.
6. Síntesis de materiales orgánicos porosos utilizando las moléculas sintetizadas como monómeros empleando como ruta de síntesis la formación de la imina.
7. Síntesis de materiales orgánicos porosos cristalinos quirales y su aplicación en separación enantiomérica de mezclas racémicas.

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES INORGÁNICOS POROSOS (ZEOLITAS)

3.1.1. REACTIVOS EMPLEADOS

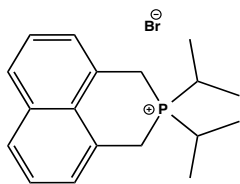
- 1,8-Naftalenimetanol > 95%, Key Organics
- 1,2,4,5-Tetrakis (bromometil) benceno, 95%, Sigma - Aldrich
- 1,2-bis (bromometil) benceno 97%, Sigma - Aldrich
- Tribromuro de fósforo (PBr_3) 97% ,Sigma-Aldrich
- Diisopropil fosfina (iPr_2PH) 10% en hexano, Acros
- Trietilarsina 99%, Abcr
- Tris (dimetilamino) arsina 99%, Abcr
- Dibromobutano 99% ,Sigma-Aldrich
- Ioduro de metilo 99%, Sigma-Aldrich
- Ioduro de etilo 99%, Sigma-Aldrich
- Acetonitrilo anhidro 99.9%, Sigma-Aldrich
- Diclorometano anhidro 99.9%, Sigma-Aldrich
- Tetrahidrofurano anhidro sin agente inhibidor >99.99%, Sigma-Aldrich

- Éter dietílico 99.5%, Sigma-Aldrich
- Sulfato de magnesio 99,9%, Scharlab
- Resina de intercambio iónico Amberlite IRN-78, Supelco
- H₂O milliQ (Millipore)
- Acetona for HPLC, >99.9%, Sigma-Aldrich
- Tetraetilortosilicato (TEOS), > 98%, Merck.
- Sílice coloidal (Ludox AS-40), 40% en H₂O, Sigma-Aldrich
- Ácido bórico (H₃BO₃), > 99.5%, Sigma-Aldrich
- Óxido de germanio (GeO₂), 99.998 %, Sigma-Aldrich
- Óxido de aluminio (Al₂O₃), 75%, Sigma-Aldrich
- Nitrato de galio (Ga(NO₃)₃), 99.9%, Sigma-Aldrich
- Ácido fluorhídrico (HF) 48%, Sigma-Aldrich
- Fluoruro amónico >99.99%, Sigma-Aldrich
- Disolución estándar de ácido clorhídrico (HCl), 0.1 N en H₂O, Sigma-Aldrich

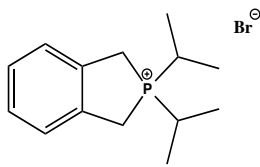
3.1.2. AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA ORGÁNICOS (ADEs)

A continuación, se describe el procedimiento de síntesis de las moléculas orgánicas sintetizadas y empleadas en esta tesis doctoral como agentes directores de estructura orgánicos (ADEs). Los agentes directores de estructura utilizados se pueden dividir en dos grupos de compuestos: cationes tetralquilfosfonio y cationes tetralquilarsonio, figura 3.1.

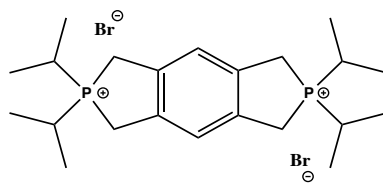
CATIONES FÓSFORADOS



ADE 1

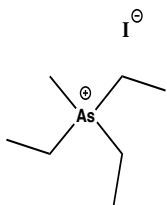


ADE 2

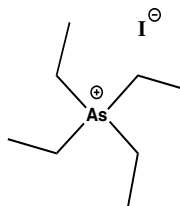


ADE 3

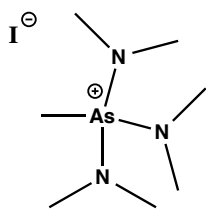
CATIONES ARSENIADOS



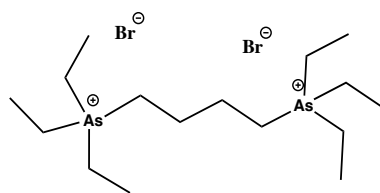
ADE 4



ADE 5



ADE 6



ADE 7

Fig. 3.1 Agentes directores de estructuras sintetizados y utilizados en el presente trabajo.

Todos los cationes orgánicos empleados como agentes directores de estructura para la síntesis de zeolitas se utilizan en disolución en forma hidróxido. Sin embargo, estas moléculas se obtienen inicialmente como sales de haluros. Para convertir dichas sales en hidróxidos se utiliza una resina de intercambio iónico (Dower SBR o Amberlite IRN-78) como fuente de aniones hidróxido. La resina es lavada con agua destilada y finalmente con agua miliQ hasta que el agua de lavado es neutra. Entonces se añade la resina a la disolución o suspensión del catión orgánico en agua miliQ. Se deja en agitación durante 12 horas y después se recupera la disolución del ADE en forma hidróxido por filtración. Por último, se determina la concentración de OH^- en la disolución acuosa por valoración con una disolución de HCl de concentración conocida, usando fenolftaleína como indicador. Para la preparación de todos los cationes orgánicos se utilizaron medidas de seguridad especiales debido a la peligrosidad de los reactivos utilizados como

precursores (fosfinas y arsinas). Siempre se trabajó en caja seca y utilizando los EPIs obligatorios. Los residuos producidos se procesaron según la normativa actual.

3.1.2.1. SÍNTESIS DE CATIONES FOSFORADOS

3.1.2.1.1. Síntesis de bromuro de 2,2-diisopropil-2,3-dihidro-1H-benzo [de] isofosfinolin-2-io (ADE 1)

La síntesis de este catión orgánico ADE1 se realiza según el esquema de la figura 3.2, constando de dos reacciones:

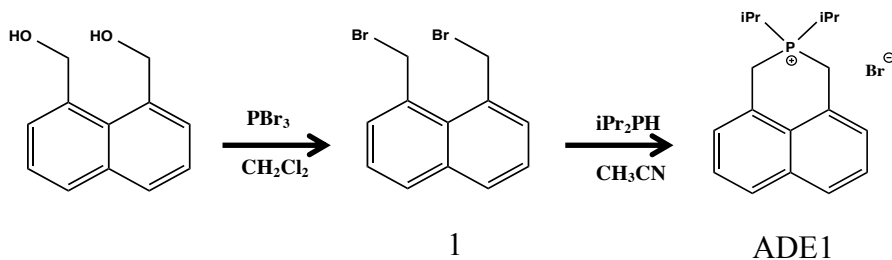


Fig. 3.2 Esquema de la reacción de síntesis de Bromuro de 2,2-diisopropil-2,3-dihidro-1H-benzo [de] isofosfinolin-2-io (ADE 1).

- Síntesis de 1,8-Bis(bromometil)naftaleno (1)

Para la preparación de la molécula **1** se utiliza un matraz de 500 mL de tres bocas donde se introducen 10 gramos de 1,8 –

Naftalenedimetanol (53 mmol). El sistema conectado a un reflujo se purga con N_2 durante 30 minutos. A continuación, se añaden 81 mL de diclorometano anhidro. Mediante un embudo de presión compensada se realiza la adición de 14,98 mL de PBr_3 (159,4 mmol) a 0 °C. Una vez terminada la adición la reacción se deja a temperatura ambiente durante 24 horas. Se neutraliza el exceso de PBr_3 mediante adición de agua gota a gota. Una vez neutralizado el exceso de PBr_3 se extrae la fase orgánica, se seca con $MgSO_4$ y se concentra a sequedad. Se obtienen 14,1 g del producto bromado (rendimiento del 85%), cuya pureza se comprueba por resonancia magnética nuclear (RMN) de líquidos que se muestra en la figura 3.3. Los datos obtenidos se corresponden con los publicados en la bibliografía.¹ 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.96 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 1.3$ Hz), , 7.69 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 1.3$ Hz), 7.51 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz,), 5.09 (s, 4H).

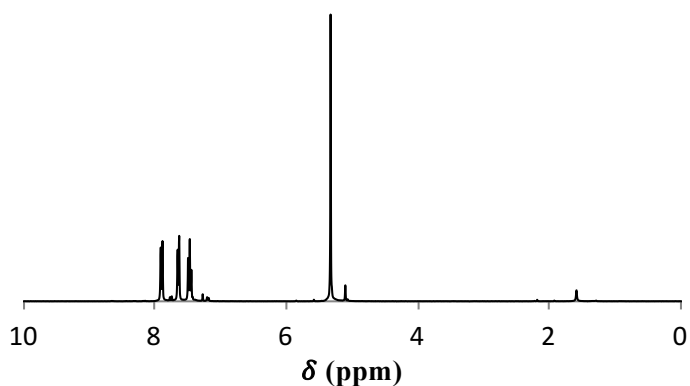


Fig. 3.3 Espectros de 1H del ADE1 usando como disolvente $CDCl_3$.

- **Síntesis de bromuro de 2,2-diisopropil-2,3-dihidro-1H-benzo [de] isofosfinolín-2-io**

Para el siguiente paso de síntesis se utiliza un matraz de tres bocas de 500 mL en el cual se introducen 14,1 gramos de 1,8-Bis(bromometil)naftaleno (45 mmol). El sistema se purga con N₂ durante 30 minutos y a continuación se añaden 110 mL de THF anhidro. Mediante un embudo de presión compensada se adicionan 200 mL de diisopropilfosfina (135 mmol) al 10% en hexano gota a gota y a 0 °C. Una vez terminada la adición se mantiene a temperatura ambiente durante 24 horas. Se forma un precipitado blanco que se filtra y se lava con dietiléter. Se obtienen 12,38 g del producto (rendimiento del 80%) que se comprueba su pureza por RMN de líquidos como se observa en la figura 3.4. ¹H NMR (300 MHz, MeOD): δ 7,86 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 4.7, ³J_{P-H} 7.8 Hz), 7,48 (d, 4H, ³J_{H-H} = 4.7 Hz), 3,87 (d, 4H, ²J_{P-H} = 13.6 Hz), 2,82 (m, 2H), 1,18 (d, 6H, ³J_{H-H} = 7.2 Hz), 1,16 (d, 6H, ³J_{H-H} = 7.2 Hz). ¹³C NMR (MeOD): δ 134, 129.4 (d, *J* = 11 Hz), 129.1, 126.4, 124.5 (d, *J* = 6.5 Hz), 20.35, 20.2 (d, *J* = 40.8 Hz), 19.7 (d, *J* = 6.2 Hz), 19.07, 15.1 (d, *J* = 3 Hz). ³¹P NMR (MeOD): δ 26.9

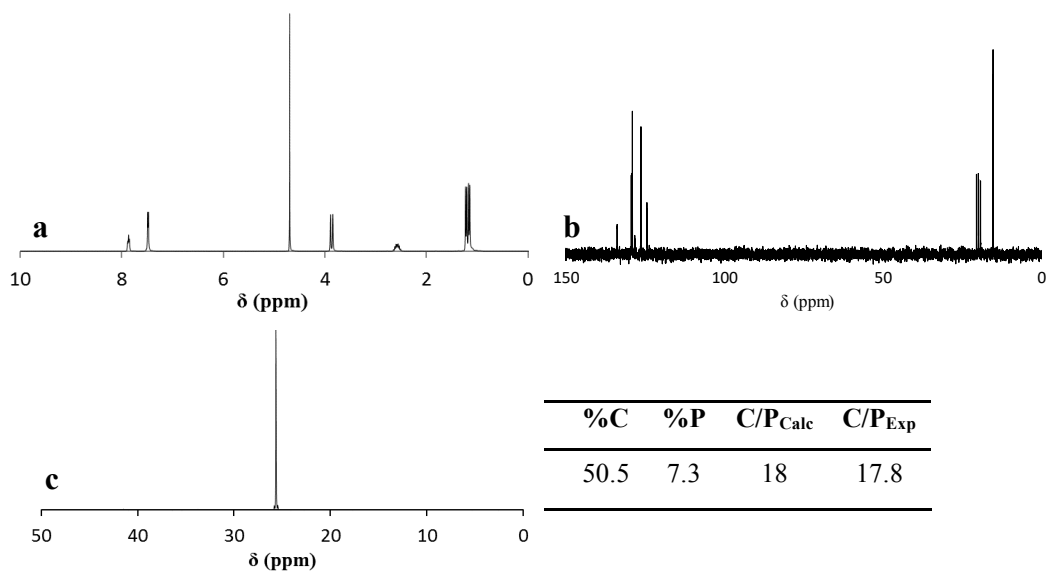


Fig. 3.4 Espectros de ^1H , ^{13}C , ^{31}P (a, b y c respectivamente) usando como disolvente D_2O y análisis elemental del ADE1.

3.1.2.1.2. Síntesis de bromuro de 2,2-diisopropil-2,3-dihidro-1H-isofosfindol-2-io (ADE 2)

Para la síntesis del ADE 2 se sigue el esquema de la Figura 3.5 :

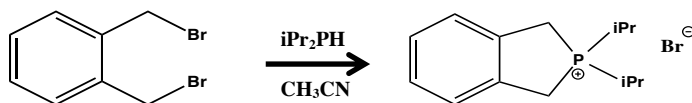
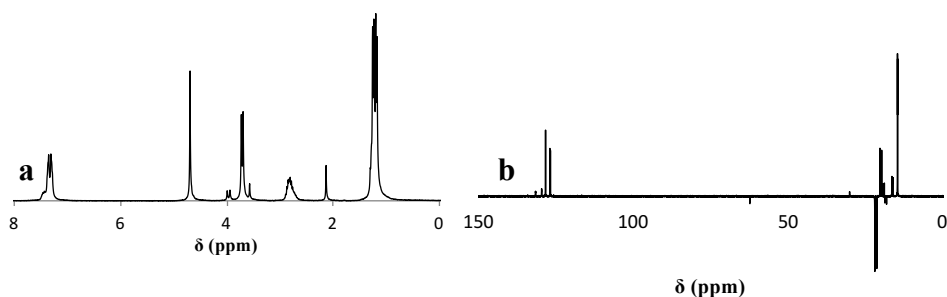


Fig. 3.5 Esquema de la reacción de síntesis de bromuro de 2,2-diisopropil-2,3-dihidro-1H-isofosfindol-2-io

Para la síntesis de esta molécula se utiliza un matraz de 500 mL con tres bocas en el cual se introducen 3,72 gramos de 1,2-Bis(bromometil)benceno (14,1 mmol). El sistema se purga con N₂ durante 30 minutos y a continuación se añaden 50 mL de THF anhidro. Mediante un embudo de presión compensada se añaden 62,5 mL de diisopropilfosfina (42,3 mmol) al 10% en hexano gota a gota y a 0 °C. Una vez terminada la adición se mantiene a temperatura ambiente durante 24 horas. Se forma un precipitado blanco que se filtra y se lava con dietiléter. Se obtienen 4,05 g de producto (rendimiento del 95,3%) que se analiza por RMN de líquidos que se muestra en la figura 3.6. ¹H NMR (300 MHz, D₂O): δ 7.4-7.2 (m, 4H), 3.71 (d, 4H, ²J_{P-H} = 10 Hz), 2,82 (m, 2H), 1.24 (d, 6H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz), 1.18 (d, 6H, J = 7.8 Hz). ¹³C NMR (D₂O): δ 134.5 (d, ²J_{P-C} = 4.6 Hz), 128.6, 127.4 (d, ³J_{P-C} = 14.2Hz), 21.8 (d, ¹J_{P-C} = 50Hz), 20.2 (d, ¹J_{P-C} = 40.8 Hz), 14.8 (d, ²J_{P-C} = 2.9Hz). ³¹P NMR (D₂O): δ 66.5.



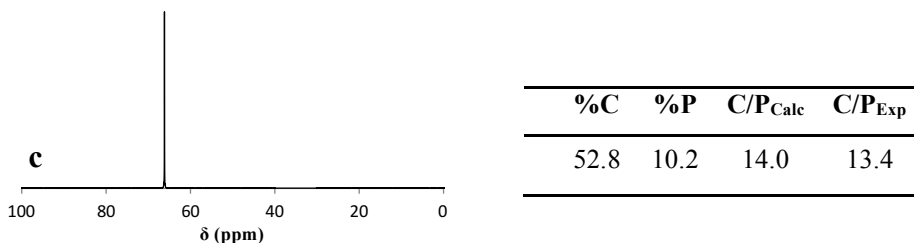


Fig. 3.6 Espectros de ^1H , ^{13}C , ^{31}P (a, b y c respectivamente) usando como disolvente D_2O y análisis elemental del ADE 2.

3.1.2.1.3. Síntesis de bromuro de 2,2,6,6-tetra isopropil-1,2,3,5,6,7-hexahidrofosfolo [3,4-f] isofosfindol-2,6-diio (ADE 3)

Para la síntesis de este catión orgánico se sigue el esquema de la Figura 3.7:

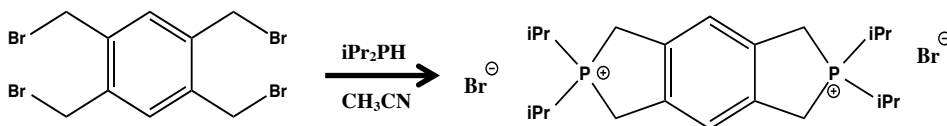


Fig. 3.7 Esquema de la reacción de síntesis de bromuro de 2,2,6,6-tetraisopropil-1,2,3,5,6,7-hexahidrofosfolo [3,4-f] isofosfindol-2,6-diio

Para preparar este catión se utiliza un matraz de 100 mL con tres bocas donde se introducen 3 gramos de 1,2,4,5-Tetrakis(bromometil)benceno (6,7 mmol). El sistema se purga con

N₂ durante 30 minutos y a continuación se añaden 25 mL de THF anhidro. Mediante un embudo de presión compensada se añaden 49,5 mL de diisopropilfosfina (33,45 mmol) al 10% en hexano gota a gota y a 0 °C. Una vez terminada la adición se mantiene a temperatura ambiente durante 24 horas. Se forma un precipitado blanco que se filtra y se lava con dietiléter. Se obtienen 5,56 g de producto (rendimiento del 93,1%) que se analiza mediante RMN de líquidos que se muestra en la figura 3.8. ¹H NMR (300 MHz, D₂O): δ 7.4-7.2 (m, 4H), 3.71 (d, 8H, ²J_{P-H} = 10 Hz), 2,82 (m, 2H), 1.24 (d, 12H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz), 1.18 (d, 12H, J = 7.8 Hz). ¹³C NMR (D₂O): δ 134.5 (d, ²J_{P-C} = 4.6 Hz), 127.4 (d, ³J_{P-C} = 14.2Hz), 21.8 (d, ¹J_{P-C} = 50Hz), 20.2 (d, ¹J_{P-C} = 40.8 Hz), 14.8 (d, ²J_{P-C} = 2.9Hz). ³¹P NMR (D₂O): δ 15.4.

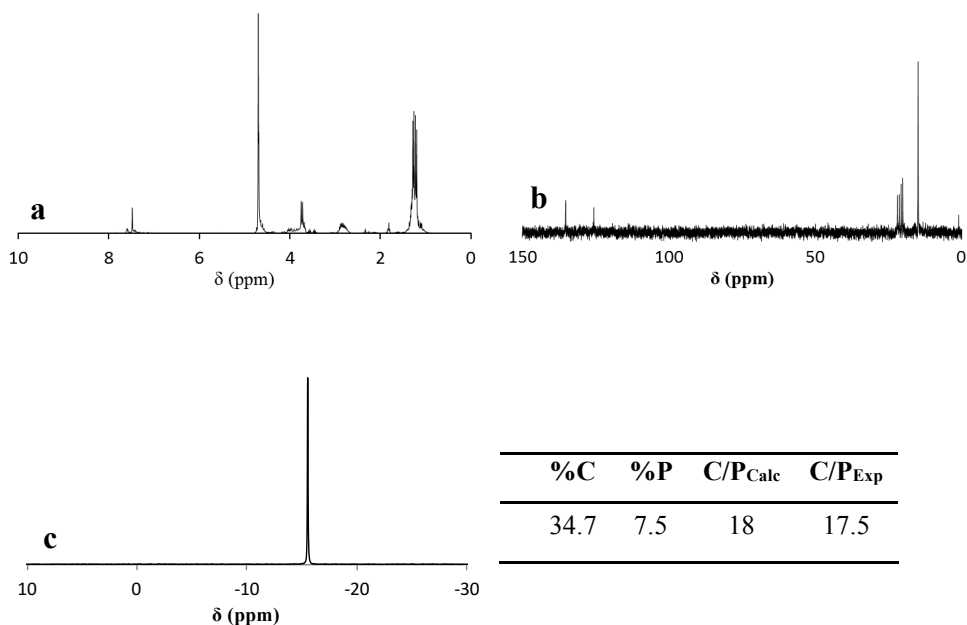


Fig. 3.8 Espectros de ¹H, ¹³C, ³¹P (a, b y c respectivamente) usando como disolvente D₂O y análisis elemental del ADE 3.

3.1.2.2. SÍNTESIS DE CATIONES ARSENIADOS

3.1.2.2.1. Síntesis de ADEs monocatiónicos

Los cationes arsonio fueron obtenidos por la alquilación de una arsina terciaria con un haluro orgánico (ioduro o bromuro), siguiendo en esquema de la Figura 3.9.

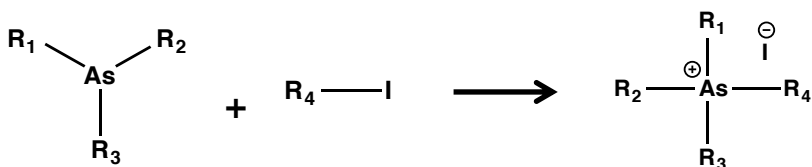


Fig. 3.9 Esquema general de la reacción de síntesis de cationes arsonio monocatiónicos.

3.1.2.2.2. Síntesis de trietilmetilarsonio (ADE 4)

Para sintetizar esta molécula se emplea un matraz de 500 mL con tres bocas, se purga con N₂ durante 30 minutos y a continuación se añaden 5 g de trietilarsina (30,8 mmol) mediante un embudo de presión compensada. Por el mismo embudo se añaden 200 mL de CH₃CN anhidro. Una vez terminada la adición del CH₃CN se añaden 9,6 mL de ioduro de metilo (154,2 mmol) gota a gota y a 0 °C. Se deja a temperatura ambiente durante 24 horas. Después se abre al aire y se añade éter dietílico en exceso. Se forma un precipitado blanco que se filtra y se lava con éter dietílico. Se obtienen 4,1 g de producto (rendimiento del 87,5%) que se analiza

por RMN de líquidos como se observa en la figura 3.10. ^1H NMR (300 MHz, D_2O) δ 2.31 (q, 6H, $^2J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 1.72 (s, 3H, $^2J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 1.24 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz). ^{13}C NMR (D_2O) δ 13.96, 5.85, 1.02. ^{75}As NMR (D_2O): δ 240.

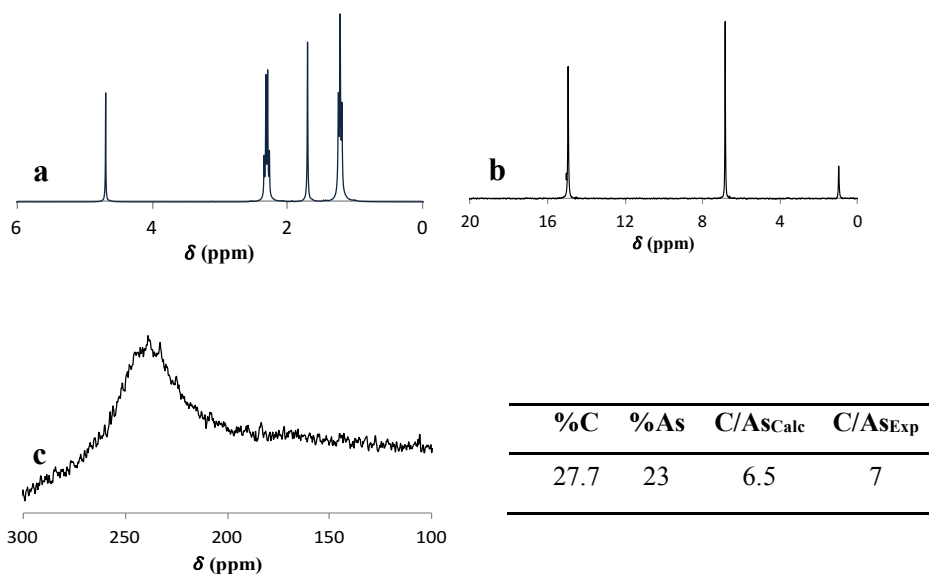


Fig. 3.10 Espectros de ^1H , ^{13}C , ^{75}As (a, b y c respectivamente) usando como disolvente D_2O y análisis elemental del ADE4.

3.1.2.2.3. Síntesis de tetraetilarsonio (ADE 5)

Para sintetizar este catión se utiliza un matraz de 500 mL con tres bocas, se purga con N_2 durante 30 minutos y a continuación se añaden 10 g de trietilarsina (61,7 mmol) mediante un embudo de presión compensada. Por el mismo embudo se añaden 400 mL de CH_3CN anhidro. Una vez terminada la adición del CH_3CN se añaden 49,6 mL de yoduro de etilo (617 mmol) gota a gota y a 0 °C. Se deja a temperatura ambiente durante 24 horas con agitación

vigorosa. Después abre al aire y se elimina el disolvente (aproximadamente tres cuartos del total del volumen) mediante el empleo del rotavapor. Se añade éter dietílico en exceso hasta que se forma un precipitado blanco que se filtra y se lava con más éter dietílico. El sólido se recristaliza mediante evaporación utilizando metanol como disolvente. Se obtienen 16,9 g de producto (rendimiento del 86%) que se analiza por RMN de líquidos como se observa en la figura 3.11. ^1H NMR (300 MHz, D_2O) δ 2.31 (q, 8H, $^2J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 1.24 (bs, 12H). ^{13}C NMR (D_2O) δ 12.6, 6.47. ^{75}As NMR (D_2O): δ 250.

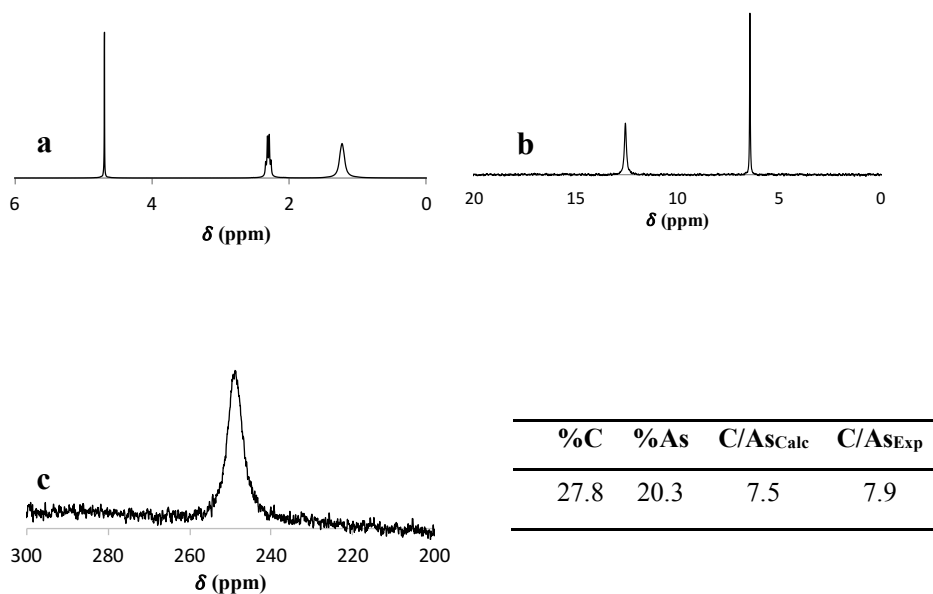


Fig. 3.11. Espectros de ^1H , ^{13}C , ^{75}As (a, b y c respectivamente) usando como disolvente D_2O y análisis elemental del ADE5

3.1.2.2.4. Síntesis de Tris(dimetilamino) metil arsina (ADE6)

Para la síntesis de esta molécula se utiliza un matraz de 500 mL con tres bocas, se purga con N₂ durante 30 minutos y a continuación se añaden 10 g de tris(dimetilamino) arsina (48,28 mmol) mediante un embudo de presión compensada. Por el mismo embudo se añaden 50mL de CH₃CN anhidro. Una vez terminada la adición del CH₃CN se añaden 3,6 mL de yoduro de metilo (57,2mmol) gota a gota y a 0 °C. Se mantiene a temperatura ambiente durante 24 horas. Se forma un precipitado blanco que se filtra y se lava con dietiléter Una vez secado el sólido se estudia la pureza del producto por medio de RMN de líquidos y se observa que no es el producto deseado. La síntesis se repitió varias veces y en todas el producto obtenido fue el mismo pero diferente del esperado como se muestra en la figura 3.12.

%C	%N	%As	C/AS _{Calc}	C/AS _{Exp}
23.8	7	0	6.5	-

Fig. 3.12. Análisis elemental del ADE6

3.1.2.3. SÍNTESIS DE ADES DICATIÓNICOS

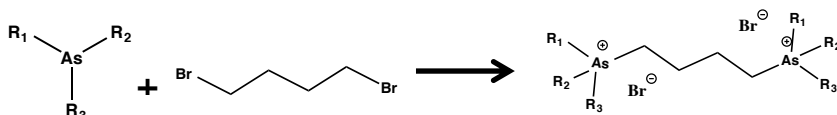


Fig. 3.13. Esquema general de la reacción de síntesis de cationes orgánicos arsonio dicatiónicos.

3.1.2.3.1. Síntesis de 1,4 – Bis-(trietilarsina) butano (ADE7)

Para la síntesis de esta molécula se utiliza un matraz de 500 mL con tres bocas conectado a un reflujo el cual se purga con N_2 durante 30 minutos. A continuación, se añaden 5 g de trietilarsina (30,8 mmol) mediante un embudo de presión compensada. Por el mismo embudo se añaden 200 mL de CH_3CN anhidro. Una vez terminada la adición del CH_3CN se añaden 1,84 mL de dibromobutano (15,42 mmol) gota a gota y a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Se deja atemperar y una vez a temperatura ambiente se calienta a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Después se concentra a sequedad hasta obtener un sólido blanco. Se obtienen 6,94 g de producto cuya pureza se comprueba por medio de RMN de líquidos como se observa en la figura 3.14. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O) δ 2.34 (q, 12H, $^2J_{H-H} = 7.8$ Hz), 2.33 (m, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.24 (t, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz, 18H). $^{13}\text{C NMR}$ (D_2O) δ 13.22, 13.14, 6.60. $^{75}\text{As NMR}$ (D_2O): δ 245.

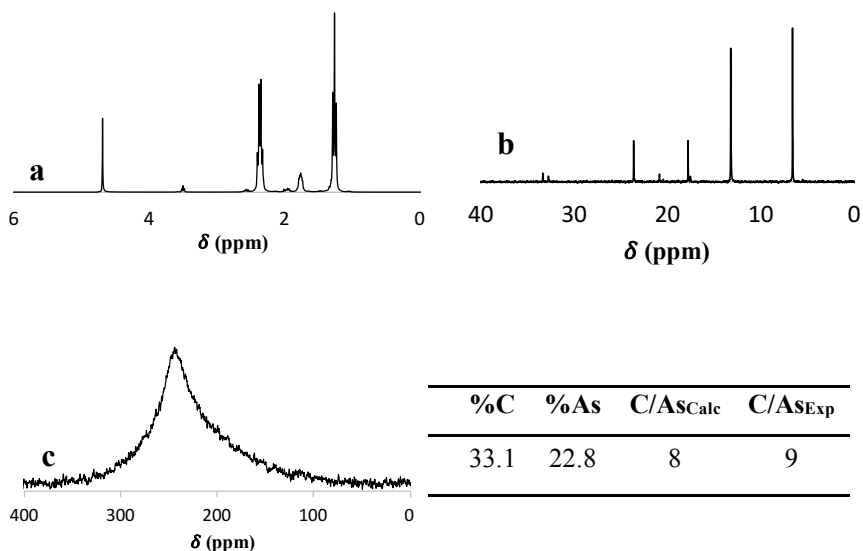


Fig. 3.14 Espectros de ^1H , ^{13}C , ^{75}As (a, b y c respectivamente) usando como disolvente D_2O y análisis elemental del ADE7

3.1.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS

3.1.3.1. PROCEDIMIENTO GENERALES DE SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Para la cristalización de los materiales zeolíticos se emplearán los agentes directores de estructura descritos en el apartado anterior, así como los reactivos correspondientes en cada caso para la obtención de diferentes zeolitas. En líneas generales la síntesis consiste en preparar un gel de síntesis homogéneo que se compone

por el agente director, la fuente de sílice, agua y los diferentes heteroátomos (Ge, Ga, B, Al, ...) que se quieran introducir en cada caso. Las síntesis descritas en esta tesis doctoral se realizaron tanto en medio fluoruro (neutro), es decir, utilizando HF o NH₄F para neutralizar el exceso de iones hidróxido (OH⁻) presentes en el agente director de estructura, como en medio básico, utilizando solo la basicidad que aporta el ADE.

Los geles una vez preparados y homogéneos se introducen en fundas de teflón, que a su vez se colocan en autoclaves de acero que se calientan en un rango de temperaturas entre 125 °C y 175 °C a la presión autógena del sistema durante diferentes tiempos de cristalización.

Una vez transcurrido el tiempo de cristalización necesario los autoclaves se enfrían y el contenido se filtra y se lava exhaustivamente con agua destilada. El sólido obtenido se seca en una estufa a 100 °C durante dos horas. Posteriormente el sólido obtenido se caracteriza por difracción de rayos X en polvo. Algunos sólidos fueron sometidos a una caracterización más exhaustiva que se explicará más adelante en el apartado 3.1.3.3.

3.1.3.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DE LAS SÍNTESIS DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

A continuación, se describen los procedimientos de síntesis de los materiales obtenidos en la presente tesis doctoral.

3.1.3.2.1. Síntesis de la zeolita ITQ-21 utilizando como agente director de estructura Bromuro de 2,2-diisopropil-2,3-dihidro-1H-benzo [de] isofosfinolin-2-io (ADE1) en medio fluoruro

El bromuro de 2,2-diisopropil-2,3-dihidro-1H-benzo [de] isofosfinolin-2-io se encuentra en disolución acuosa como hidróxido, por lo que a 18,4 g (63,89 mmol) de la disolución del ADE1 se le añadieron 1,23 g de Ludox (20,46 mmol), 429 mg (4,12 mmol) de GeO₂ y 182 mg (4,91 mmol) de NH₄F. La mezcla se mantuvo en agitación y se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación a 80 °C hasta que la mezcla alcanzó la composición final:



El gel fue trasvasado a un recipiente de teflón que fue introducido en un autoclave de acero. Una vez cerrado se introdujo en una estufa a 175 °C a la presión autógena del sistema durante 21 días. El producto se recupera por filtración, se lava con agua destilada y se seca a 100 °C, obteniéndose 738 mg de sólido.

3.1.3.2.2. Síntesis de la zeolita ITQ-34 utilizando como agente director de estructura bromuro de 2,2-diisopropil-2,3-dihidro-1H-benzo [de] isofosfinolin-2-io (ADE1) en medio fluoruro

El bromuro de 2,2-diisopropil-2,3-dihidro-1H-benzo [de] isofosfinolin-2-io se encuentra en disolución acuosa como hidróxido, por lo que a 2,98 g (10,34 mmol) de la disolución del ADE1 se le añadieron 0,102 g (1,5 mmol) de zeolita ITQ-33² con una relación Si/Ge = 8 y 22mg (0,59 mm) de NH₄F.

El gel fue trasvasado a un recipiente de teflón que fue introducido en un autoclave de acero. Una vez cerrado se introdujo en una estufa a 175 °C a la presión autógena del sistema durante 21 días. El producto se recupera por filtración, se lava con agua destilada y se seca a 100 °C, obteniéndose 87 mg de sólido.

3.1.3.2.3. Síntesis del material ZSM-5 pura sílice utilizando como agente director ioduro de tetraetilarsonio (ADE 5) en medio fluoruro

El catión tetraetilarsonio se encuentra en disolución acuosa como hidróxido, por lo que a 7,6 g (36,5 mmol) de la disolución del ADE 5 se le añadieron 1,8 g de TEOS (8,64 mmol), y 142 mg (3,44 mmol) de HF. La mezcla se mantuvo en agitación y tapada hasta la completa hidrólisis del TEOS. Una vez terminada la hidrólisis y

después de la evaporación del etanol formado se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación a 80 °C hasta que la mezcla alcanzó la composición final:



El gel fue trasvasado a un recipiente de teflón que fue introducido en un autoclave de acero. Una vez cerrado se introdujo en una estufa a 175 °C a la presión autógena del sistema durante 8 días. El producto se recupera por filtración, se lava con agua destilada y se seca a 100 °C, obteniéndose 497 mg de sólido.

3.1.3.2.4. Síntesis del material ZSM-5 en forma de aluminosilicato utilizando como agente director ioduro de tetraetilarsonio (ADE 5) en medio fluoruro

El catión tetraetilarsonio se encuentra en disolución acuosa como hidróxido, por lo que a 7,6 g (36,5 mmol) de la disolución del ADE 5 se le añadieron 23mg de Al_2O_3 (0,23 mmol), 1,8 g de TEOS (8,64 mmol), y 142 mg (3,44 mmol) de HF. La mezcla se mantuvo en agitación y tapada hasta la completa hidrólisis del TEOS. Una vez terminada la hidrólisis y después de la evaporación del etanol formado se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación a 80 °C hasta que la mezcla alcanzó la composición final:

0,96 SiO₂ : 0,04 Al₂O₃: 0,4 ADE5 (OH): 0,4 HF : 10 H₂O

El gel fue trasvasado a un recipiente de teflón que fue introducido en un autoclave de acero. Una vez cerrado se introdujo en una estufa a 175 °C a la presión autógena del sistema durante 8 días. El producto se recupera por filtración, se lava con agua destilada y se seca a 100 °C, obteniéndose 503 mg de sólido.

3.1.3.2.5. Síntesis del material ZSM-5 en forma de germanosilicato utilizando como agente director yoduro de tetraetilarsonio (ADE 5) en medio fluoruro

El catión tetraetilarsonio se encuentra en disolución acuosa como hidróxido, por lo que a 7,6 g (36,5 mmol) de la disolución del ADE 5 se le añadieron 131 mg de GeO₂ (1,25 mmol), 1,3 g de TEOS (6,24 mmol), y 142 mg (3,44 mmol) de HF. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la completa hidrólisis del TEOS. Una vez terminada la hidrólisis y después de la evaporación del etanol formado se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación a 80°C hasta que la mezcla alcanzó la composición final:

0,83 SiO₂ : 0,16 GeO₂ : 0,4 ADE5 (OH): 0,4 HF : 10 H₂O

El gel fue trasvasado a un recipiente de teflón que fue introducido en un autoclave de acero. Una vez cerrado se introdujo en una estufa a 175 °C a la presión autógena del sistema durante 8 días. El producto se recupera por filtración, se lava con agua destilada y se seca a 100 °C, obteniéndose 499 mg de sólido.

3.1.3.2.6. Síntesis del material ZSM-5 en forma de borosilicato utilizando como agente director ioduro de tetraetilarsonio (ADE 5) en medio fluoruro

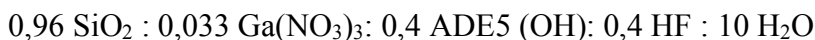
El catión tetraetilarsonio se encuentra en disolución acuosa como hidróxido, por lo que a 7,6 g (36,5 mmol) de la disolución del ADE 5 se le añadieron 420mg de H₃BO₃ (6,8 mmol), 1,8 g de TEOS (8,64 mmol), y 142 mg (3,44 mmol) de HF. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la completa hidrólisis del TEOS. Una vez terminada la hidrólisis y después de la evaporación del etanol formado se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación a 80 °C hasta que la mezcla alcanzó la composición final:



El gel fue trasvasado a un recipiente de teflón que fue introducido en un autoclave de acero. Una vez cerrado se introdujo en una estufa a 175 °C a la presión autógena del sistema durante 8 días. El producto se recupera por filtración, se lava con agua destilada y se seca a 100 °C, obteniéndose 496 mg de sólido.

3.1.3.2.7. Síntesis del material ZSM-5 en forma de galosilicato utilizando como agente director yoduro de tetraetilarsonio (ADE 5) en medio fluoruro

El catión tetraetilarsonio se encuentra en disolución acuosa como hidróxido, por lo que a 7,6 g (36,5 mmol) de la disolución del ADE 5 se le añadieron 23mg de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (0,09 mmol), 1,8 g de TEOS (8,64 mmol), y 142 mg (3,44 mmol) de HF. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la completa hidrólisis del TEOS. Una vez terminada la hidrólisis y después de la evaporación del etanol formado se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación a 80 °C hasta que la mezcla alcanzó la composición final:



El gel fue trasvasado a un recipiente de teflón que fue introducido en un autoclave de acero. Una vez cerrado se introdujo en una estufa a 175 °C a la presión autógena del sistema durante 8 días. El producto se recupera por filtración, se lava con agua destilada y se seca a 100 °C, obteniéndose 500 mg de sólido.

3.1.3.3. TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS

3.1.3.3.1. Eliminación del agente director de estructura

La eliminación del catión orgánico utilizado como agente director de estructura en la síntesis de zeolitas que queda ocluido en el

interior de los canales de éstas se ha realizado mediante dos procesos diferentes que se detallan a continuación. Para la calcinación de todos los materiales sintetizados se utilizó a la salida del sistema una trampa con una disolución saturada de sulfato de cobre para atrapar las posibles especies gaseosas tanto de arsénico como de fósforo que se eliminan.

3.1.3.3.2. Calcinación en aire

Para la calcinación de las muestras en aire se introducen 0.4 g del producto sólido en un reactor tubular que se dispone en un horno tubular. A través del reactor se hace pasar una corriente de aire seco de 50 mL/min y se incrementa la temperatura 2 °C por minuto hasta llegar a 550 °C, se mantiene esta temperatura durante 5 horas y después de este tiempo se apaga el horno y empieza a pasar una corriente de N₂ disminuyendo la temperatura durante 3 horas hasta temperatura ambiente.

3.1.3.3.3. Tratamiento térmico en hidrógeno

Para el tratamiento de las muestras en H₂ se introducen 0.4 g del producto sólido en un reactor tubular que a su vez se introduce en un horno. A través del reactor se hace pasar una corriente de 50 mL/min de N₂ durante 1 hora a temperatura ambiente para purgar el reactor.

Una vez purgado el reactor, se pasa una corriente de 75 mL/min de H₂ puro calentando la muestra a 5 °C/min hasta alcanzar los 750

°C. Una vez alcanzados, se mantiene esta temperatura durante 3 horas. A continuación, se apaga la calefacción y se deja enfriar hasta temperatura ambiente en corriente de N₂.

3.2. POLÍMEROS ORGÁNICOS POROSOS, POPs

3.2.1. REACTIVOS EMPLEADOS

- 1,3,5- triformilbenceno 97%, Sigma - Aldrich
- Hidrazina hidratada 50-60%, Sigma - Aldrich
- (1R,2R)-(-)-1,2-Diaminociclohexano 98%, Sigma – Aldrich
- (1S,2S)-(-)-1,2-Diaminociclohexano 98%, Sigma - Aldrich
- (1R, 2R)-(+)-1,2- Difeniletilenediamina 98%, abcr
- Trans-1,4-Diaminociclohexano >98%, Sigma – Aldrich
- Ácido 1,3,5-feniltriborónico, éster tris (pinacol); 98% abcr
- 5-Bromo-2-formilpiridina, abcr
- Tetrakis (trifenilfosfina) paladio (0), Sigma-Aldrich
- Tetra bromuro de pentaeritritol al 96%, Sigma-Aldrich
- 4-Hidroxibenzaldehído 98%, Sigma-Aldrich
- N, N-Dimetilformamida anhidra 99.8%, Sigma-Aldrich
- 2-Formil-malonaldehído, 95%, abcr

- Carbonato de potasio anhidro, para análisis > 99%, Scharlau
- Sulfato de magnesio anhidro, para análisis > 99%, Scharlau
- 1,4 - Dioxano, Sigma- Aldrich
- Diclorometano >99.8%, Sigma-Aldrich
- Dietiléter, para análisis, ACS, ISO, Reag. Ph Eur, estabilizado con aprox. 7 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT), Scharlau
- Hexano, mezcla de alcanos, Scharlau
- Tetrahidrofurano HPLC grado, >99,9%, sin Inhibidor, Sigma-Aldrich
- Acetona para HPLC, >99.9%, Sigma-Aldrich
- Ácido acético (glacial) 100%, Sigma-Aldrich

3.2.2. SÍNTESIS DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS UTILIZADAS COMO UNIDADES ESTRUCTURALES (MONÓMEROS)

A continuación se detalla la síntesis de las moléculas orgánicas utilizadas como monómeros que conforman los polímeros orgánicos porosos.

3.2.2.1. SÍNTESIS DE 4,4'-(3,3-BIS(4-FORMILFENIL)PENTANO-1,5-DIIL) DIBENZALDEHÍDO

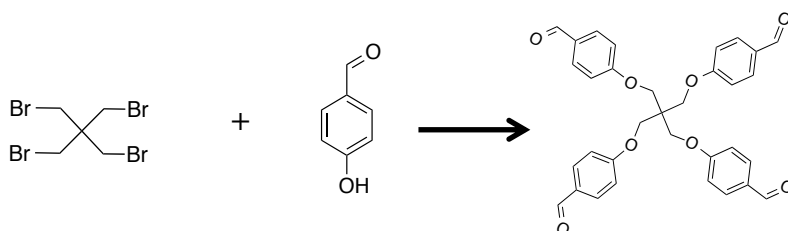


Fig. 3.15 Esquema de la reacción de síntesis 4,4'-(3,3-bis(4-formilfenil) pentano-1,5-diil) dibenzaldehído

Se prepara un matraz de dos bocas conectado a un reflujo y se purga con N_2 durante 1h. A continuación, se añade por la boca lateral 2,5 g de 4-hidroxibenzaldehído en corriente de N_2 . Seguidamente se añaden 25mL de DMF anhidro. Una vez disuelto el aldehído, se añaden 8,55 g de carbonato potásico y se calienta a $70^\circ C$ durante 1 hora. Se prepara otro matraz con una disolución de 2 g de tetrabromuro de pentaeritritol en atmósfera de N_2 . Después de 1 hora se adiciona a la disolución del tetrabromuro de

pentaeritritol al matraz principal agitando vigorosamente. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 72 horas. Se deja enfriar la reacción hasta temperatura ambiente y se elimina la mayoría del disolvente en el rotavapor. Después se añade agua fría y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se lava tres veces con agua fría y luego se recupera la fase orgánica, que se seca con sulfato de magnesio y se elimina el disolvente para obtener el producto puro. Se obtienen 1,63 g del (rendimiento del 68%) se comprueba por resonancia magnética nuclear (RMN) de líquidos como se observa en la figura 3.16. Los datos obtenidos se corresponden con los reportados en la bibliografía.³ $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 9.79 (s, 4H), 7.75 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 6.98 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 4.43 (s, 8H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 190.6, 163.2, 131.9, 130.5, 114.8, 66.4, 31.2.

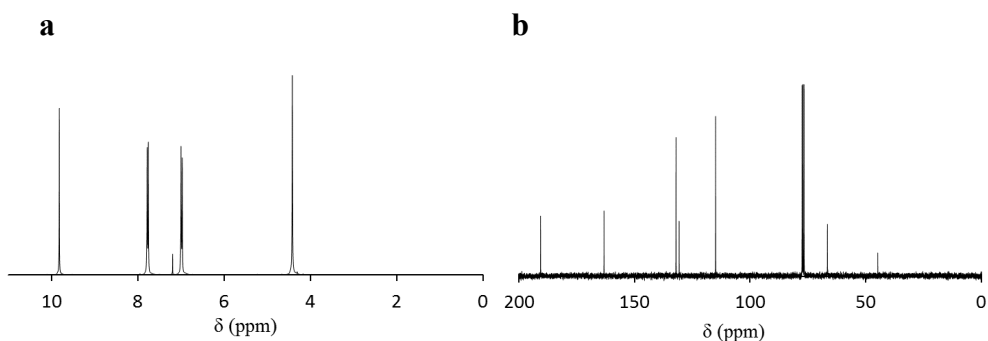


Fig. 3.16 Espectros de ^1H y ^{13}C (a y b respectivamente) usando como disolvente CDCl_3

3.2.2.2. SÍNTESIS DE 1,3,5-TRIS(4',4'',4'''-FORMILPIRIDINA) BENCENO

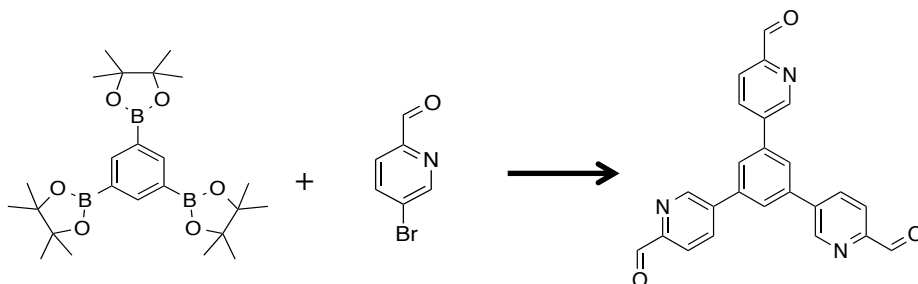


Fig. 3.17 Esquema de la reacción de síntesis de 1,3,5-tris(4',4'',4'''-formilpiridina) benceno

Se prepara un matraz de dos bocas conectado a un reflujo y en corriente de N₂. Se añaden 680mg (1,5 mmol) de 1,3,5- ácido feniltriborónico, tris(pinacol) ester, 1,25g (6,7 mmol) de 5-Bromo-2-formilpiridine, 3g de carbonato potásico y 516.9 mg (0,44mmol) bajo atmósfera de N₂ durante 1 hora. A continuación, se añaden 100mL de DMF anhidro y se calienta a 90 °C durante 24 h. Pasado este tiempo la reacción se lleva a temperatura ambiente y se elimina el disolvente mediante un rotavapor. El sólido obtenido se lava con agua y se filtra. El sólido filtrado se vuelve a lavar con agua (x3), con éter dietílico caliente (x2) y finalmente con hexano caliente (x2). Después el sólido se suspende en diclorometano y se filtra. A continuación, se introduce el sólido en un matraz y se añaden 10 ml de cloroformo con agitación a 40°C durante 30 minutos. Pasado este tiempo la mayor parte del sólido se ha disuelto en el cloroformo y los restos insolubles se filtran. El líquido se recoge y

se precipita el producto añadiendo éter dietílico, que se filtra y se obtiene un sólido amarillento. Se obtienen 230mg del (rendimiento del 40%) se comprueba la pureza del sólido por resonancia magnética nuclear (RMN) de líquidos como se observa en la figura 3.18. Los datos obtenidos se corresponden con los reportados en la bibliografía.⁴ ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.17 (s, 1H), 9.12 (s, 1H), 8.19 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 8.1$ Hz), 8.13 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 8.1$ Hz), 7.95 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 192.8, 152.3, 148.7, 139.3, 139.28, 135.6.

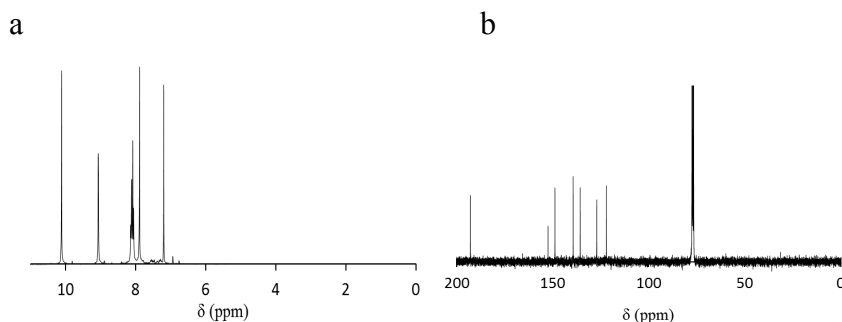


Fig. 3.18 Espectros de ^1H y ^{13}C (a y b respectivamente) usando como disolvente CDCl_3

3.2.2.3. SÍNTESIS DE $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{p-CHO-OBz})_4(\text{py})_4]$

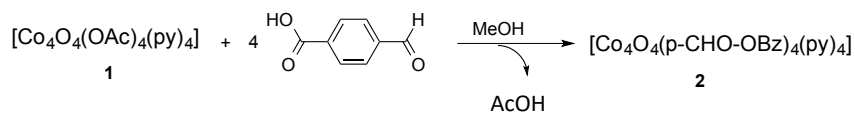


Fig. 3.19 Esquema de la reacción de síntesis de $\text{Co}_4\text{O}_4(\text{p-CHO-OBz})_4(\text{py})_4$.⁵

Síntesis de 1

Se disolvieron de nitrato de cobalto (II) hexahidratado (10,00 g, 34,3 mmol) y acetato de sodio trihidrato (9,35 g, 68,6 mmol) en 100 ml de metanol y 2,8 ml de piridina (34 mmol). Se añadió a esta disolución gota a gota peróxido de hidrógeno (34-37% p / p en agua, 17,1 ml, 170 mmol) calentándose la mezcla de reacción a reflujo durante 2 h. La solución de color marrón oscuro verdoso se seca a vacío y el sólido se añade a una mezcla de 20 ml de agua y 100 ml de diclorometano. Se recogió la capa orgánica y se extrajo la capa acuosa con 2 x 100 ml de diclorometano. Los extractos combinados se secaron con MgSO₄ y se concentraron hasta ~ 50 ml, a los que se agregaron 500 ml de hexano para inducir la cristalización. El sólido se cargó en seco en una columna de sílice y se eluyó con metanol al 5% en acetona. Las fracciones se secaron para dar un sólido de color verde oscuro (6,2 g, 85,6%), que era puro mediante espectroscopia de ¹H RMN. ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8,34 (d, 8H, *J*_{H-H} = 6,5), 7.66-7.61 (t, 4H, *J*_{H-H} = 6.6 Hz), 7.15-7.11 (m, 8H), 1.92 (s, 12H).

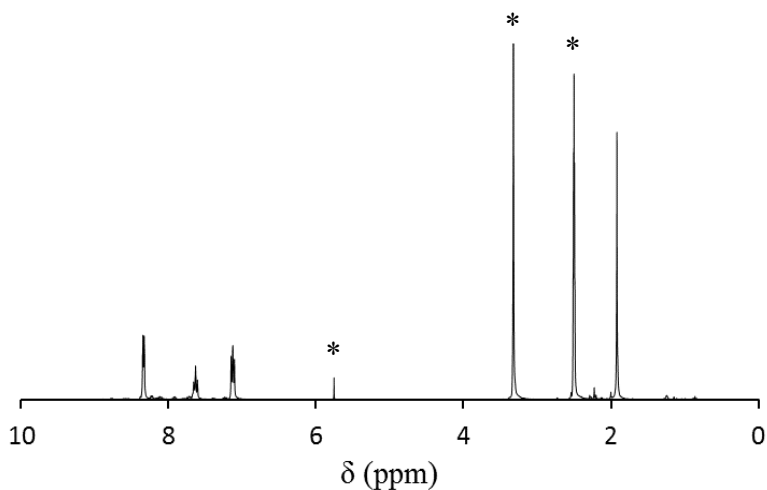


Fig. 3.20 Espectro de ^1H usando como disolvente DMSO-d_6 . Siendo los asteriscos (*) picos de disolventes que quedan en la muestra.

Síntesis de 2

El compuesto $\text{Co}_4\text{O}_4(\text{p-CHO-OBz})_4(\text{py})_4$ puede sintetizarse mediante un método de intercambio utilizando el compuesto 1 obtenido en el apartado anterior como precursor. Para ello, se disolvió $\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4$ (2 g, 2,35 mmol) en metanol y se agregaron 4 equivalentes de ácido 4-formilbenzoico (1,40 g, 9,36 mmol). La mezcla se agitó a 50°C durante toda la noche. La solución de color marrón verdoso oscuro se secó a vacío y se lavó con 3 x 50 ml de dietil éter. Se comprobó la pureza mediante espectroscopia de ^1H RMN como se muestra en la figura 3.21.

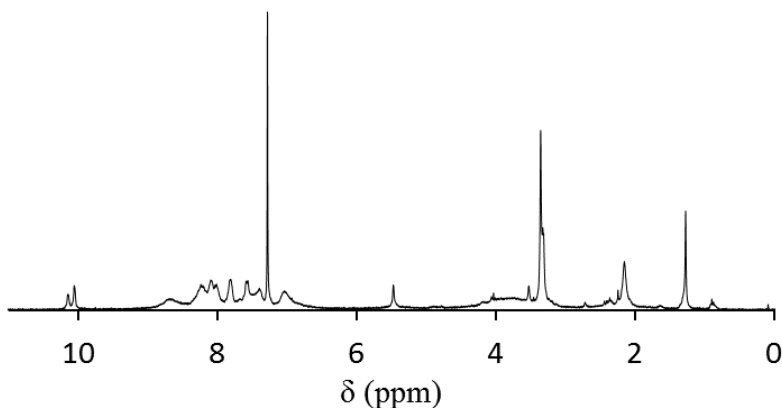


Fig. 3.21 Espectro de ^1H usando como disolvente DMSO-d

3.2.3. SÍNTESIS DE POLÍMEROS ORGÁNICOS POROSOS (POPS)

3.2.3.1. SÍNTESIS DE 2-FORMIL-MALONALDEHIDEO HIDRAZINA COPOLIMERO

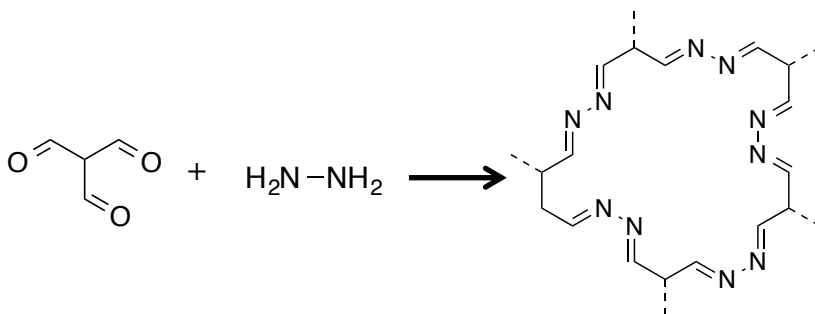


Fig. 3.22 Esquema de la reacción de síntesis 2- Formil-malonaldehido hidrazina copolimero

Para la síntesis del copolimero 2-formil-malonaldehideo hidrazina se utilizaron 75 mg (0,74 mmol) de 2- Formil-malonaldehido, 76µl (1,12 mmol) de hidrazina hidratada, 4,05 ml de 1,4- Dioxano y 450 µl de ácido acético 6M. Se introducen todos los reactivos en el orden establecido en el interior de una ampolla de vidrio. Se introduce en el ultrasonidos durante 2 minutos y a continuación se procede al sellado de la ampolla a vacío. La ampolla se introduce en un horno a 120 °C durante 3 días. A los tres días se ha formado un sólido que se filtra y se lava con 1,4-dioxano, THF y acetona. Una vez seco, el sólido se caracteriza por rayos X de polvo para comprobar su cristalinidad. Se obtienen 51 mg de producto.

3.2.3.2. SÍNTESIS DE 1,3,5-TRIFORMILBENCENO-HIDRAZINA COPOLIMERO (ACOF-1)

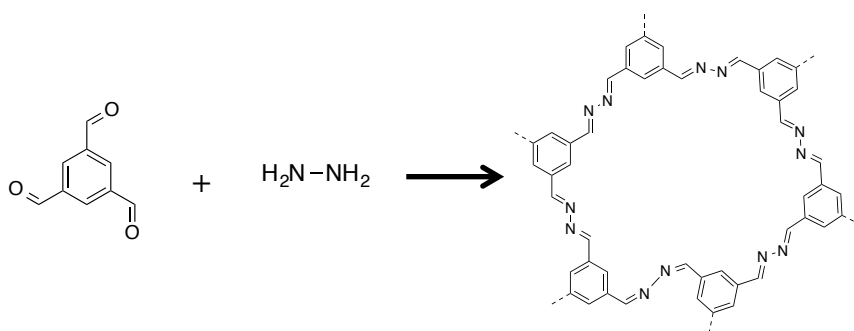


Fig. 3.23 Esquema de la reacción de síntesis de 1,3,5-triformilbenceno-hidrazina copolimero (ACOF-1)

Para la síntesis de ,3,5-triformilbenceno-hidrazina copolimero se utilizaron 75 mg (0,46 mmol) de 1,3,5-triformilbenceno, 47 µl (0,69 mmol) de hidrazina hidratada, 2,5ml de 1,4- Dioxano y 250

μl de ácido acético 6M. Se introducen todos los reactivos en el orden establecido en el interior de una ampolla de vidrio. Se mantiene en el ultrasonidos durante 2 minutos y a continuación se procede al sellado de la ampolla, dejándola a vacío. La ampolla se introduce en un horno a 120 °C durante 3 días. A los tres días se ha formado un sólido que se filtra y se lava con 1,4-dioxane, THF y acetona. Una vez seco, el sólido se caracteriza por rayos X de polvo para comprobar su cristalinidad. Se obtienen 48 mg del producto.

3.2.3.3. SÍNTESIS DE CC3-R

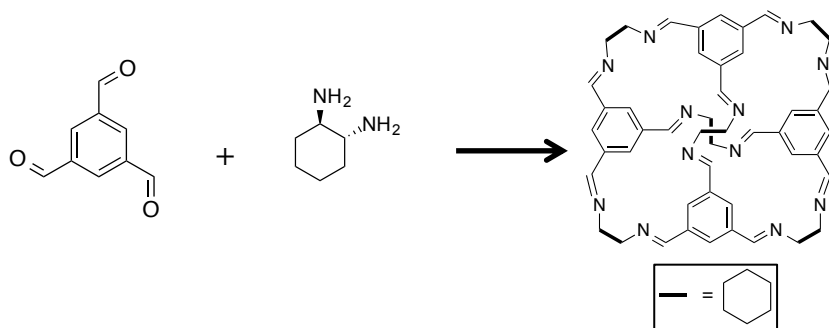


Fig. 3.24 Esquema de la reacción de síntesis de CC3

Para la síntesis de CC3-R se utilizaron 250 mg (1,54 mmol) de 1,3,5-triformilbenceno, 263,67 mg (2,31 mmol) de (1R,2R)-1,2-Diaminociclohexano, 8,32 ml de 1,4-Dioxano y 832 μl de ácido acético 6M. Se introducen todos los reactivos en el orden establecido en el interior de una ampolla de vidrio. Se introduce en el ultrasonidos durante 2 minutos y a continuación se procede al sellado de la ampolla, dejándola a vacío. La ampolla se introduce

en un horno a 120 °C durante 3 días. A los tres días se ha formado un sólido que se filtra y se lava con 1,4-dioxano, THF y acetona. Una vez seco, el sólido se caracteriza por rayos X de polvo para comprobar si el sólido formado presenta estructura cristalina. Se obtienen 369,8 mg del producto.

3.2.3.4. SÍNTESIS DE 4,4 '- (3,3-BIS (4-FORMILFENETIL) PENTANO-1,5-DIIL) DIBENZALDEHÍDO (1R, 2R) - (-) - 1,2 - DIAMINOCICLOHEXANO COPOLÍMERO (POP-1)

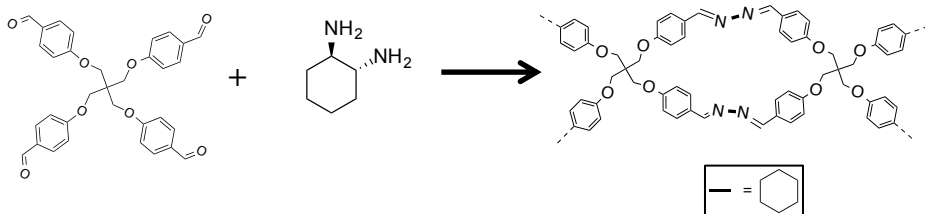


Fig.3.25 Esquema de la reacción de síntesis de POP-1

Para la síntesis de POP-1 se utilizaron 150 mg (0,27 mmol) 4,4 '- (3,3-bis (4-formilfenetil) pentano-1,5-diil) dibenzaldehído 93 mg (0,81mmol) de (1R,2R) - (-)-1,2-Diaminociclohexano, 1,46 ml de 1,4-Dioxano y 146 µl de ácido acético 6M. Se introducen todos los reactivos en el orden establecido en el interior de una ampolla de vidrio. Se introduce en el ultrasonidos durante 2 minutos y a continuación se procede al sellado de la ampolla, dejándola a vacío. La ampolla se introduce en un horno a 120 °C durante 1, 3, 5, 7 y

14 días. Después de este tiempo no se observó la formación de ningún sólido.

3.2.3.5. SÍNTESIS DE 4,4'-(3,3-BIS(4-FORMILFENETIL)PENTANO-1,5-DIIL) DIBENZALDEHÍDO (1R, 2R) - (+) - 1,2- DIFENILETILENDIAMINA COPOLÍMERO (POP-2)

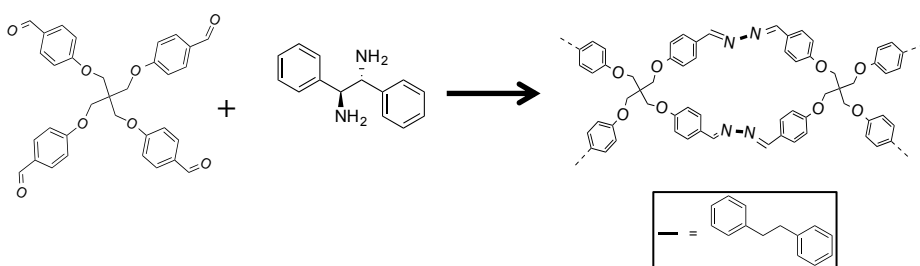


Fig. 3.26 Esquema de la reacción de síntesis de POP-2

En la síntesis de POP-2 se utilizaron 150 mg (0,27 mmol) de 4,4'-(3,3-bis(4-formilfenetil) pentane-1,5-diil) dibenzaldehído 174 mg (0,81 mmol) de (1R, 2R)-(+)-1,2- Difeniletilediamina, 1,47 ml de 1,4-Dioxano y 147 μ l de ácido acético 6M. Se introducen todos los reactivos en el orden establecido en el interior de una ampolla de vidrio. Se sonicán durante 2 minutos y a continuación se procede al sellado de la ampolla, dejándola a vacío. La ampolla se introduce en un horno a 120 °C durante 1, 3, 5, 7 y 14 días. Después del tiempo correspondiente se filtra el sólido obtenido y se lava con 1,4-dioxano, THF y acetona. Una vez seco, el sólido se caracteriza

por rayos X de polvo para comprobar su cristalinidad, pero se observa que es amorfo. Se obtienen 98 mg del producto.

3.2.3.6. SÍNTESIS DE (1R,2R) - (-)-1,2-DIAMINOCICLOHEXANO COPOLIMERO (POP-3)

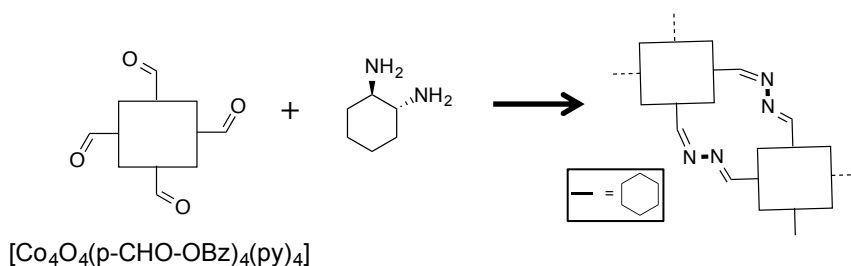


Fig. 3.27 Esquema de la reacción de síntesis del POP-3

Para la síntesis de POP-3 se utilizaron 150 mg (0,123 mmol) de 4 aldehído, 42 mg (0,37mmol) de (1R,2R) - (-)-1,2-Diaminociclohexano, 1,33 ml de 1,4-Dioxano y 133 μl de ácido acético 6M. Se introducen todos los reactivos en el orden establecido en el interior de una ampolla de vidrio. Se introduce la ampolla en el ultrasonidos durante 2 minutos y a continuación se procede al sellado de la ampolla, dejándola a vacío. La ampolla se introduce en un horno a 120 °C durante 1,4,10 y 14 días. Después del tiempo correspondiente se filtra el sólido obtenido y se lava con 1,4-dioxane, THF y acetona. Una vez seco, el sólido se caracteriza por rayos X de polvo para comprobar su cristalinidad. Se obtienen 89 mg del producto.

3.2.3.7. SÍNTESIS DE (1R, 2R)-(+)-1,2-DIFENILETILENEDIAMINA (POP-4)

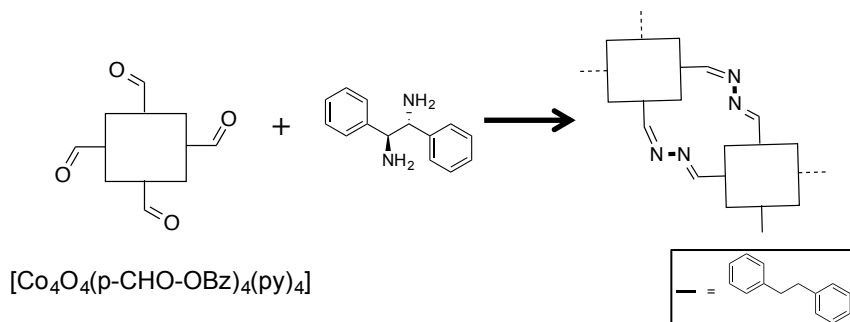


Fig. 3.28 Esquema de la reacción de síntesis del POP-4

Para la síntesis del POP-4 se utilizaron 150 mg (0,123 mmol) de aldehído, 78,8 mg (0,37 mmol) de (1R, 2R)-(+)-1,2-difeniletlenediamina, 1,33 ml de 1,4-dioxano y 133 µl de ácido acético 6M. Se introducen todos los reactivos en el orden establecido en el interior de una ampolla de vidrio. Se introduce la ampolla en el ultrasonidos durante 2 minutos y a continuación se procede al sellado de la ampolla, dejándola a vacío. La ampolla se introduce en un horno a 120 °C durante 1,4,10 y 14 días. Después del tiempo correspondiente se filtra el sólido obtenido y se lava con 1,4-dioxane, THF y acetona. Una vez seco, el sólido se caracteriza por rayos X de polvo para comprobar su cristalinidad. Se obtienen 99 mg del producto.

3.2.3.8. SÍNTESIS DE 1,3,5-TRIS(4',4'',4-FORMILPIRIDINA) BENCENO (1R,2R) - (-)-1,2-DIAMINOCICLOHEXANO COPOLIMERO (POP-5)

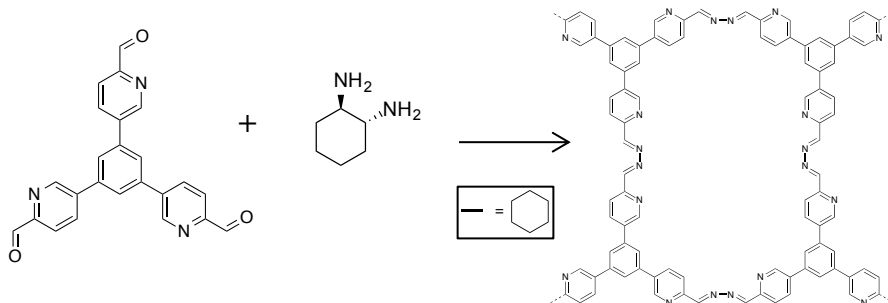


Figura 3. Esquema de la reacción de síntesis del POP-5

En la síntesis de POP-5 se utilizaron 50 mg (0,127 mmol) de 1,3,5-tris(4',4'',4-formilpiridina) benceno, 20,98 mg (0,18 mmol) de (1R,2R) - (-)-1,2-Diaminociclohexano , 686 µl de 1,4-Dioxano y 69 µl de ácido acético 6M. Se introducen todos los reactivos en el orden establecido en el interior de una ampolla de vidrio. Se introduce la ampolla en el ultrasonidos durante 2 minutos y a continuación se procede al sellado de la ampolla, dejándola a vacío. La ampolla se introduce en un horno a 120 °C durante 2, 3, 7, 9 días. Después del tiempo correspondiente se filtra el sólido obtenido y se lava con 1,4-dioxane, THF y acetona. Una vez seco, el sólido se caracteriza por rayos X de polvo para comprobar su cristalinidad. Se obtienen 43 mg del producto.

3.2.3.9. SÍNTESIS DE 1,3,5-TRIS(4',4'',4-FORMILPIRIDINA) BENCENO (1R, 2R)-(+)-1,2-DIFENILETILENEDIAMINA COPOLIMERO (POP-6)

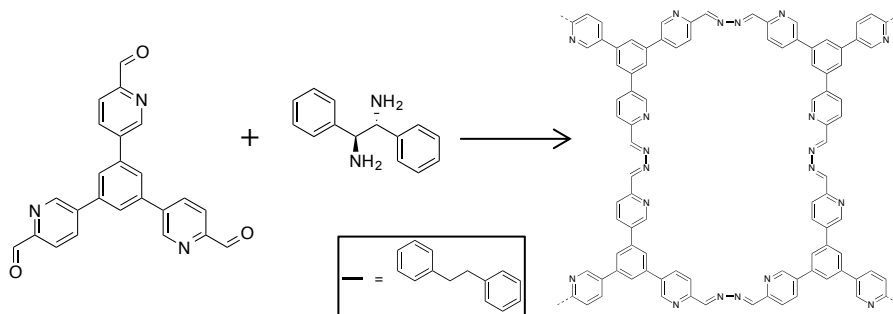


Fig. 3.30 Esquema de la reacción de síntesis del POP-6

En la síntesis del POP-6 se utilizaron 50 mg (0,127 mmol) de 1,3,5-tris(4',4'',4-formilpiridina) benceno, 39,02 mg (0,183 mmol) de ((1R, 2R)-(+)-1,2- Difeniletilenediamina , 686 µl de 1,4-Dioxano y 69 µl de ácido acético 6M. Se introducen todos los reactivos en el orden establecido en el interior de una ampolla de vidrio. Se introduce la ampolla en el ultrasonidos durante 2 minutos y a continuación se procede al sellado de la ampolla, dejándola a vacío. La ampolla se introduce en un horno a 120 °C durante 2, 3, 7, 9 días. Después del tiempo correspondiente se filtra el sólido obtenido y se lava con 1,4-dioxane, THF y acetona. Una vez seco, el sólido se caracteriza por rayos X de polvo para comprobar su cristalinidad. Se obtienen 38 mg del producto.

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las propiedades físico-químicas de las muestras sintetizadas en esta tesis doctoral se caracterizan mediante distintas técnicas.

3.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

3.3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE POLVO

La técnica de difracción de rayos X en polvo ha sido la técnica utilizada en esta tesis doctoral para identificar las fases cristalinas obtenidas en los materiales sintetizados.

Esta técnica permite obtener información acerca de la estructura cristalina ya que cada material presenta un patrón de difracción de rayos X característico. Esta técnica se basa en que la longitud de onda de los rayos X es del orden de magnitud del espacio interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de difracción.

La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina de la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la

radiación se relaciona con el espaciado interplanar de acuerdo con la ecuación de Bragg*:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta)$$

donde, n es el número entero, λ es la longitud de onda de la radiación X incidente, d es la distancia entre los planos cristalinos con índices de Miller (hkl) y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra.

Las medidas de Difracción de Rayos X fueron adquiridas según el método de polvo, en geometría de Bragg-Bretano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu K_{α} y el rango de medida fue de 2.0° a 40° θ (2θ) con un paso de 0.020° (2θ).

3.3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE MONOCRISTAL

La difracción de rayos X de monocristal es un método cristalográfico para la determinación de estructuras a nivel atómico. Cuando el haz de rayos X incide sobre la muestra cristalina se produce el fenómeno de difracción debido a que la longitud de onda de esta radiación es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas. Las intensidades y posiciones de

los rayos difractados nos permiten obtener el mapa tridimensional de densidades electrónicas de la muestra después del tratamiento matemático de los datos recogidos

Para la difracción de rayos X de monocristal se empleó un difractómetro Supernova equipado con un monocromador de grafito Enhance (Mo) como fuente de rayos X ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

3.3.2. ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA Y PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES)

La espectroscopia de emisión atómica es una técnica utilizada para la detección de elementos químicos. Esta técnica utiliza el plasma acoplado inductivamente para producir átomos e iones excitados que emiten radiación electromagnética en longitudes de onda características de un elemento en particular. La intensidad de esta emisión es directamente proporcional a la concentración del elemento dentro de la muestra.

Los materiales empleados en la presente tesis doctoral se han analizado empleando un equipo Varian 715-ES, con el fin de determinar el contenido de Si, Al, Ge, Ga, B, P o As, dependiendo de la muestra. Previamente al proceso de medida, una pequeña porción de muestra (30-40 mg) se disgrega empleando una mezcla de aproximadamente 5 mL de HNO₃ (65% v/v) : HF (40% v/v) :

HCl (30% v/v), en proporción volumétrica 1:1:3), esta disolución se enrasa a 60 mL empleando agua miliQ. En todos los casos, la curva de calibrado se adecúa a la concentración prevista del analito mediante disolución de patrones comerciales.

3.3.3. ANÁLISIS ELEMENTAL

El contenido de los sólidos en nitrógeno, carbono e hidrógeno (N, C, H) fue determinado en un analizador elemental Fisons EA1108 utilizando sulfanilamida como referencia.

3.3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

El análisis termogravimétrico permite determinar la pérdida o ganancia de masa de un material en función de la temperatura en atmósfera controlada. Mediante esta técnica, también se puede conocer de manera aproximada el contenido orgánico del material, así como la cantidad de agua adsorbida.

El análisis de las muestras se lleva a cabo en atmósfera de aire seco, y un rango de temperaturas comprendido entre 20-800 °C, temperatura a la que generalmente se ha eliminado toda la materia orgánica ocluida en el interior de las cavidades de las zeolitas. Las

medidas se llevan a cabo mediante el uso de un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, empleando entre 5 y 10 mg de muestra, y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmosfera de aire y en algunas ocasiones se empleó atmósferas de N₂.

3.3.5. TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

3.3.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE CAMPO CON EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM)

Esta técnica permite obtener información sobre la morfología y tamaño de los cristales. También permite identificar la presencia en las muestras analizadas de impurezas de otras fases. La diferencia de la microscopía de barrido con emisión de campo con la microscopía de barrido convencional (SEM) es que ofrece una mayor resolución de imagen y con un mayor rango de energía. Además es posible trabajar a potenciales más bajos (0.02 – 5 KV) lo que permite evitar problemas asociados a la carga y daños a las muestras más sensibles.

Las imágenes de microscopía que se presentan en esta tesis doctoral fueron obtenidas con un microscopio Ultra 55 (Zeiss) con

detector Oxford, operando a 2.0 KV, empleando muestras en polvo preparadas sobre un porta muestras con una cinta adhesiva de doble cara para la dispersión de la muestra.

Esta técnica también permite el análisis químico cuantitativo de la muestra y conocer su composición mediante un detector de rayos X (EDX). Dado que la energía de rayos X es característica para cada elemento, es posible obtener información cualitativa, cuantitativa y analítica de las áreas analizadas. Esta técnica se conoce como microanálisis por EDX.

3.3.5.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Esta técnica fue utilizada para conocer el tamaño y morfología de los materiales obtenidos cuando el tamaño de cristal era inferior a los 50 nm. Para la preparación de la muestra se introdujo la rejilla con unas pinzas en el polvo a analizar y después se eliminó el sólido restante mediante una corriente de aire.

Las fotografías de TEM se realizaron con un microscopio JEOL modelo JEM 2100F.

3.3.6. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica de gran importancia para el análisis de estructuras moleculares y sólidos, ya que proporciona información sobre el entorno local del átomo objeto de estudio.

El fundamento de esta técnica de caracterización se basa en la interacción de los momentos magnéticos nucleares con un campo magnético externo intenso, constante y uniforme. Esto produce un desdoblamiento de los niveles energéticos de espín nuclear, asociados a las diferentes orientaciones de los momentos magnéticos respecto al campo magnético exterior aplicado. Por lo tanto, para que un núcleo sea activo en RMN, éste debe poseer un espín nuclear diferente de cero.

En disolución, el rápido movimiento molecular promedia el efecto de las interacciones magnéticas nucleares anisotrópicas, por lo que se simplifica la adquisición de los datos. Sin embargo, en el caso de las muestras sólidas, se producen una serie de fenómenos que conllevan el ensanchamiento de las señales con la consecuente pérdida de resolución.

Las principales interacciones que se producen y que provocan esos ensanchamientos de las señales son: interacciones dipolares (homonucleares o heteronucleares), interacciones cuadrupolares y

la anisotropía del desplazamiento químico. Las interacciones dipolares son debidas a la interacción del núcleo con el campo magnético de los núcleos adyacentes. En el caso de las interacciones cuadrupolares, los núcleos con espín $I > \frac{1}{2}$ al tener la carga nuclear distribuida asimétricamente poseen un momento cuadrupolar eléctrico que interacciona con gradientes de campo eléctrico presentes en el sólido. Y por último en la anisotropía del desplazamiento químico, la magnitud del desplazamiento químico está determinada por la interacciones del núcleo con los electrones del alrededor, y pueden depender de la orientación de las especies que resuenan con respecto al campo.

Sin embargo, se han desarrollado técnicas que permiten obtener espectros de alta resolución conservando en lo posible la información que aportan estas interacciones. Un ejemplo es el método de giro con ángulo mágico (MAS, del inglés Magic Angle Spinning), el cual permite eliminar las interacciones dipolares entre distintos núcleos y las interacciones cuadrupolares de primer orden, así como reducir la anisotropía del desplazamiento químico. Este método se basa en girar la muestra a un ángulo de $54^{\circ}44'$ con respecto al eje del campo magnético externo. Además, para mejorar la relación señal/ruido en aquellos espectros de núcleos poco abundantes y tiempos de relajación largos, se emplea la transferencia de polarización de núcleos abundantes, normalmente ^1H , a otros menos abundantes mediante el uso de la técnica de la polarización cruzada (CP en sus siglas en inglés).

Los núcleos estudiados en esta tesis doctoral han sido: ^1H , ^{13}C , ^{75}As , ^{31}P , ^{29}Si , ^{27}Al , ^{19}F .

La espectroscopia de RMN de los núcleos ^1H , ^{13}C , ^{75}As y ^{31}P se emplea para caracterizar los agentes directores de estructura tanto una vez sintetizados como cuando se introducen al sólido sintetizado. Los experimentos de resonancia magnética nuclear aplicada a líquidos se llevaron a cabo en una disolución del agente director de estructura en un disolvente deuterado adecuado en un espectrómetro Bruker AV-300-SB a temperatura ambiente. Los experimentos de resonancia magnética nuclear de los núcleos ^{13}C , ^{75}As , ^{31}P , ^{29}Si , ^{27}Al , ^{19}F aplicada a sólidos se llevaron a cabo sobre la muestra de zeolita, en un espectrómetro Bruker AV-400-WB a temperatura ambiente, utilizando las condiciones de adquisición de los experimentos de pulso simple mostradas en la tabla X.

Núcleo	I	Frecuencia MHz	Ángulo de pulso (rad)	Tiempo entre pulsos (μs)	Referencia de δ	Velocidad giro (KHz)
^{13}C	1/2	100.6	$\pi/4$	6	Adamantano	5
^{31}P	1/2	161.9	$\pi/2$	5	85% H_3PO_3	10
^{75}As	3/2	68.5	$\pi/2$	2	0.5 M NaAsF_6	
^{29}Si	1/2	79.5	$\pi/3$	3.5	TMS	5
^{27}Al	5/2	104.2	$\pi/12$	0.5	$\text{Al}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$	10
^{19}F	1/2	376.3	$\pi/2$	4.5	CFCl_3	25

Tabla 1. Condiciones generales de adquisición de los espectros de RMN sólido

3.3.7. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H₂ (H₂-TPR)

Esta técnica permite estudiar el comportamiento de un material cuando es sometido a altas temperaturas en presencia de H₂. De este modo se puede obtener información sobre el número y tipo de especies presentes en el material que se pueden reducir, así como la temperatura de reducción de las mismas.

Para realizar las medidas de H₂-TPR se emplea un equipo Autochem 2910 (Micromeritics), utilizando entre 90 y 150 mg de muestra, con un tamaño de partícula comprendido entre 0.2-0.4 mm. Las medidas se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre 100 - 500 °C.

3.3.8. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS) DE REFLECTANCIA DIFUSA

Esta técnica consiste en irradiar un sólido o un líquido con una radiación electromagnética de las regiones visible y ultravioleta visible, es decir, una longitud de onda entre 200 y 800 nm. Parte de esta energía es absorbida por los átomos y moléculas del material provocando que estos átomos o moléculas pasen a un

estado de mayor energía o excitado mediante transiciones electrónicas.

Esta técnica se utilizó para determinar si existía algún tipo de interacción del tipo $\pi - \pi$ entre las moléculas orgánicas que conforman el agente director de estructura. Para ello se comparó el espectro ultravioleta-visible de una disolución concentrada de moléculas orgánicas del agente director de estructura con el espectro de la zeolita obtenida tras el proceso de cristalización.

Las medidas de UV-Vis de los materiales sólidos se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer (Lambda 19), equipado con una esfera de integración, utilizando BaSO₄ como referencia. Las medidas de UV-Vis de la disolución se efectuaron empleando un espectrómetro UV0811M209 de Varian.

3.3.9. ESPECTROSCOPIA DE LUMINISCENCIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE: FLUORESCENCIA

La luminiscencia es la luz de color emitida por cuerpos radiantes negros. El proceso de luminiscencia consiste en la absorción de luz UV y su posterior emisión en forma de radiación electromagnética por parte de un átomo o molécula electrónicamente excitadas; es

decir, estos átomos o moléculas deben tener capacidad de absorber y emitir fotones.

Esta técnica se empleó para determinar el estado de agregación de las moléculas aromáticas que actúan como agentes directores de estructura orgánicos, las cuales son capaces de absorber y emitir luz en el rango del UV-visible. Las medidas de fluorescencia se efectuaron en un fluorímetro Photon Technology International (PTI) 220B, equipado con una lámpara de Xe de 75 W y un monocromador Czerny-Turner acoplado a un fotomultiplicador.

3.4. BIBLIOGRAFÍA

1. L. A. Carpino, *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85 (14), 2144
2. M. Moliner, M.J. Diaz-Cabañas, V. Fornes, C. Martinez, A. Corma, *Journal of Catalysis*, **2008**, 254, 101
3. R. Banerjee, S. Maiti, D. Dhara, *Green Chemistry*, **2014**, 16, 1365
4. A. M. Castilla, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 138 (7), 2342
5. A. I. Nguyen, M. S. Ziegler, P. Oña-Burgos, M. Sturzbecher-Hohne, W. Kim, D. E. Bellone, T. D. Tilley *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137, 12865

Capítulo 4

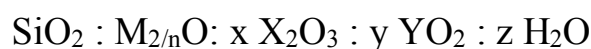
**SÍNTESIS DE
ZEOLITAS**

4.1 INTRODUCCIÓN

4.1.1. DEFINICIÓN, CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES

4.1.1.1. Definición y estructura

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con una estructura tridimensional formada por tetraedros TO_4 (donde $T = Si$ o Al) que se unen entre sí mediante cuatro átomos de oxígeno. Esta coordinación de elementos da lugar a la formación de canales y cavidades del orden de las dimensiones moleculares. Conceptualmente las zeolitas pueden considerarse estructuras silíceas en las cuales algunos átomos de Si se sustituyen por otros átomos de Al . Esta sustitución ($Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}$) da lugar a un exceso de carga negativa que se compensa por la presencia de cationes en posiciones extra-red. La composición química de las zeolitas es:



donde, M^{n+} es generalmente un catión alcalino o alcalinotérreo, normalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Ba^{2+} , los cuales se encuentran compensando la carga negativa generada por la incorporación en la red cristalina de átomos trivalentes X , como Al^{3+} , B^{3+} o Ga^{3+} , Y corresponde a átomos tetravalentes como Ge^{4+} , Ti^{4+} o Sn^{4+} y z

representa las moléculas de agua ocluidas dentro de la red de la zeolita.

Las zeolitas en forma de aluminosilicato están formadas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 conectados a través de los oxígenos que se encuentran en los vértices. El valor de la relación Si/Al no puede ser inferior a 1 por lo que no pueden existir dos tetraedros AlO_4^- compartiendo un vértice en la red. Esta restricción viene determinada por la regla de Lowenstein², que establece que no pueden existir uniones Al-O-Al en la estructura zeolítica por la repulsión generada por las cargas negativas asociada a los tetraedros AlO_4^- .

En la actualidad, la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, International Zeolite Association) reconoce 235 estructuras zeolíticas diferentes en función de cómo se organizan los tetraedros TO_4 .³ Dichos tetraedros son las unidades de construcción primaria de las zeolitas, pero a su vez, estos tetraedros individuales forman pequeños agrupamientos ordenados, que se denominan unidades de construcción secundarias (SBU, secondary building units, ver figura 4.1). Dichas SBUs pueden estar presentes en varias estructuras, y por tanto, una estructura zeolítica puede estar constituida por una o varias de estas unidades secundarias.⁴ Las SBUs y la forma en que éstas se ordenan entre sí dan lugar a todas las zeolitas conocidas.⁵

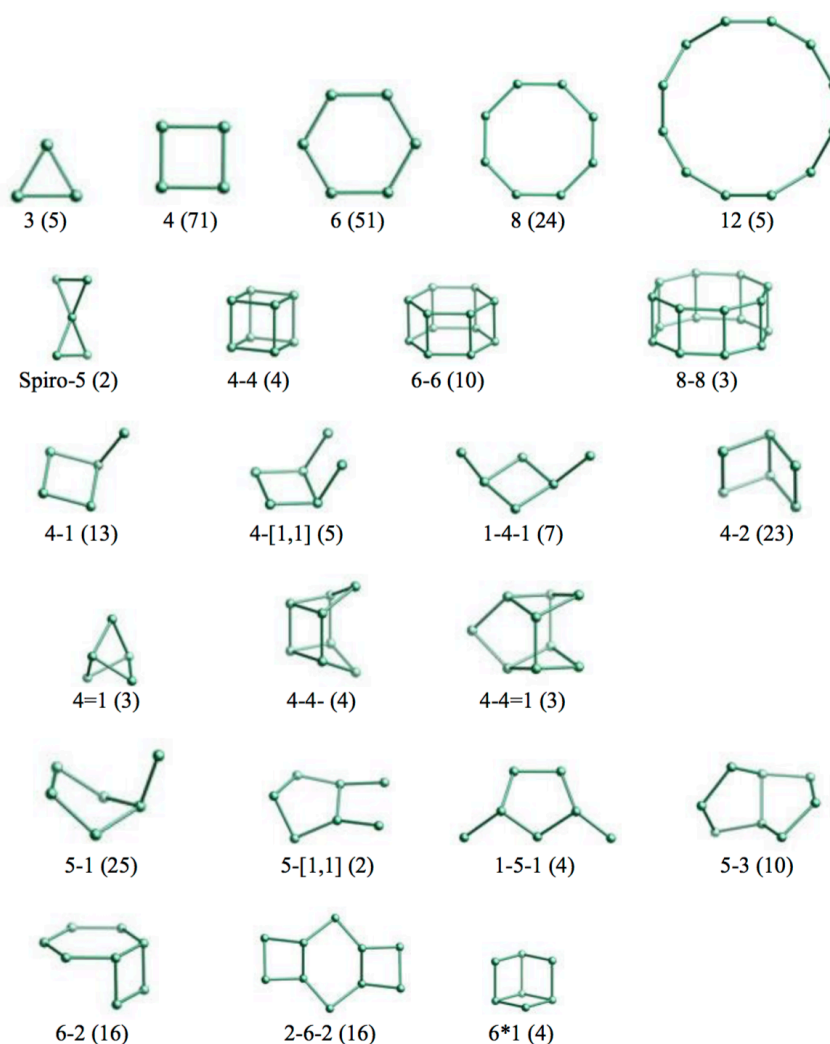


Fig. 4.1. Unidades de construcción secundarias (SBUs). La frecuencia de aparición se encuentra entre paréntesis.

4.1.1.2. Clasificación

Estos materiales microporosos pueden clasificarse de varias formas, por ejemplo, en función del tamaño de poro o según la direccionalidad de los canales microporosos.⁶ Teniendo en cuenta el número de tetraedros que forman la apertura de los poros, pueden diferenciarse zeolitas de poro pequeño, mediano, grande o

extra-grande como se muestra en la tabla 4.1.

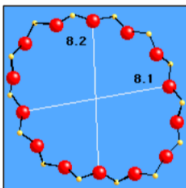
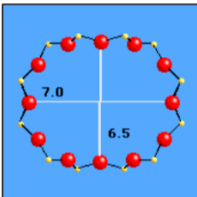
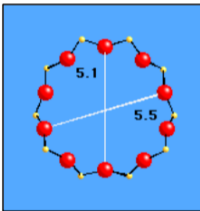
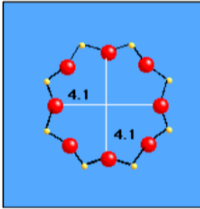
Zeolita	Tetraedros que forman el anillo	Diámetro de poro (Å)	Ejemplo de zeolita
Poro extra-grande	>14	>7.0	 UTD-1 (DON)
Poro grande	12	6.5 – 7.0	 Beta (BEA)
Poro medio	10	5.1 – 5.5	 ZSM-5 (MFI)
Poro pequeño	8	3.5 – 4.1	 Zeolita A (LTA)

Tabla 4.1. Clasificación de las zeolitas en función de su tamaño de poro.

Otra forma de clasificar las zeolitas corresponde a diferenciarlas en función de la disposición espacial de su sistema de canales. En este caso las zeolitas se pueden clasificar como:

- Monodireccionales: cuando el material presenta un único sistema de canales (RTE)
- Bidireccionales: cuando el material presenta dos tipos de canales diferentes (MOR)
- Tridireccionales: cuando el material presenta tres tipos de canales diferentes (FAU)

Asimismo, los canales pueden ser independientes (MWW),⁷ interconectados directamente (BEC)⁸ o interconectados a través de grandes cavidades (LTA)⁹.

Por tanto, el tamaño de las aperturas y la disposición espacial de los canales de dichos sistemas van a condicionar la difusión de los reactivos y productos a través de los poros de los materiales y por tanto sus aplicaciones catalíticas o en procesos de adsorción y separación de productos.

4.1.1.3. Propiedades

Las zeolitas, como se ha descrito, son materiales microporosos que junto con su composición química presentan unas propiedades físico-químicas muy interesantes para su aplicación

en diferentes procesos industriales. A continuación, se describen algunas de las características más relevantes de las zeolitas.

4.1.1.3.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO

La presencia de elementos trivalentes, principalmente Al^{3+} y Ga^{3+} , en la estructura de la zeolita genera defectos de carga, que son compensadas por cationes situados fuera de la red, es decir, en los canales y cavidades de la zeolita. Dichos cationes poseen elevada movilidad en el interior de las cavidades y poros de la zeolita. Las zeolitas con mayor número de cationes de compensación serán aquellas con mayor capacidad de intercambio, o lo que es lo mismo, aquellas con relaciones Si/Al bajas. Todo esto hace que las zeolitas sean excelentes intercambiadores iónicos.¹⁰

4.1.1.3.2. CARACTERÍSTICAS ACIDO-BASE

En el caso de las zeolitas, ya se ha mencionado que la presencia de elementos trivalentes en la estructura cristalina, y en especial Al, genera un exceso de carga negativa que es compensada por cationes extra-red que se sitúan en el interior de los poros del material. Estos cationes pueden ser tanto inorgánicos (cationes de los grupo I y II) como orgánicos y tienen que ser sustituidos por protones para transformar la zeolita en su forma ácida. Generalmente, estos cationes se suelen sustituir por iones amonio (NH_4^+), que a su vez se pueden transformar en protones mediante

un proceso de calcinación, creando así centros ácidos Brönsted.¹¹ La fuerza de estos centros ácidos depende del entorno que rodea a un átomo de aluminio, y en general, esta fuerza aumenta cuando disminuye la presencia de aluminio en la red cristalina. Por tanto, a mayor relación Si/Al, menor cantidad de centros ácidos hay en la red, pero estos son más fuertes debido a que los grupos AlO_4^- están más aislados entre sí y la carga negativa de éstos está más localizada.¹² Pero también, al aumentar el contenido de Al en el material, aumentan los centros ácidos y por tanto la acidez total de la zeolita, mientras que al disminuir el contenido en Al la acidez total disminuirá.¹²

Para las zeolitas con relación Si/Al alta, que se han sintetizado en ausencia de cationes de los grupos I y II en el medio de síntesis, los centros Brönsted se obtienen mediante un tratamiento de calcinación que permite eliminar la materia orgánica ocluida en el interior del material durante la síntesis.

Las zeolitas también pueden presentar centros ácidos Lewis, generalmente están asociados a las especies oxihidróxido de aluminio en posiciones extra-red, habitualmente formadas por la desaluminización de la zeolita durante los procesos de tratamiento térmico y activación de las zeolitas. También existen centros Lewis asociados a oxígenos en red cuando los cationes de compensación son inorgánicos del grupo I o II. En este caso, la

fortaleza de estos centros aumentará cuanto mayor sea la cantidad de cationes inorgánicos y menor su electronegatividad.¹³⁻¹⁵

4.1.1.3.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

Las zeolitas presentan una alta capacidad de adsorción debido a la elevada superficie específica y a la presencia de canales y cavidades en el interior de la zeolita. Además, la composición química de la zeolita determina las características hidrofobas/hidrófilas de su superficie, que puede dar lugar a procesos de adsorción selectiva. Estas características son modificables dependiendo de la relación Si/Al del material.¹⁶ Ya que se puede afirmar que una zeolita, al disminuir el contenido de aluminio en red aumenta la hidrofobicidad de la misma. Así pues, los materiales zeolíticos puramente silíceos, son materiales altamente hidrófobos, aunque en ocasiones la presencia de defectos Si-OH disminuye su hidrofobicidad.¹⁷

4.1.2. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Como se ha mencionado en el apartado anterior, las zeolitas tienen una enorme cantidad de propiedades que junto a su elevada estabilidad térmica y química hacen que tengan un gran número de aplicaciones.

4.1.2.1. Catalizadores

Las zeolitas se emplean como catalizadores en una gran cantidad

de reacciones debido a su elevada superficie específica, a su facilidad de generar centros activos en el interior de sus canales y cavidades, y como no, a las restricciones que éstos imponen a los reactivos, favoreciendo la selectividad por tamaño y forma.¹⁸

Las zeolitas han sido empleadas como catalizadores fundamentalmente en procesos de refinado de petróleo, pero últimamente su uso se ha extendido a otras aplicaciones como aplicaciones en química fina o el procesado de materias primas renovables, como la obtención de biocombustibles o como la conversión de metanol a olefinas.¹⁹

4.1.2.2. Adsorbentes

Las zeolitas presentan propiedades de adsorción que permiten su empleo como adsorbentes en procesos de separación de moléculas de diferente tamaño, forma, naturaleza y polaridad.²⁰

Cabe destacar algún ejemplo como la separación de hidrocarburos lineales de ramificados, e incluso de parafinas y olefinas.^{21,22} O la eliminación de agua, CO₂ o compuestos sulfurados de corrientes de hidrocarburos.²³

4.1.2.3. Intercambiadores iónicos

El principal uso de las zeolitas como intercambiadores iónicos es la eliminación de cationes en el agua. Como, por ejemplo, es un

uso muy común el uso de la zeolita NaA como aditivo en la fabricación de detergentes, de este modo se sustituyen los polifosfatos y se evita el efecto contaminante de éstos.²⁴

4.1.2.4. Otras aplicaciones

Las zeolitas también son utilizadas para otro tipo de aplicaciones como, por ejemplo, la formación de materiales semiconductores y polímeros conductores para producir materiales con excelentes propiedades físicas y electrónicas.²⁵ También se han utilizado en reacciones fotoquímicas en espacios confinados,²⁶ o como membranas zeolíticas.²⁷

4.1.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS

El método general de síntesis de zeolitas es la síntesis hidrotérmica.²⁸ Este método consiste en preparar la mezcla de reactivos que incluye, normalmente, agua, fuentes de silicio y heteroátomos que se quieren introducir en la estructura final y fuentes de cationes orgánicos e inorgánicos. Esta mezcla se introduce en un autoclave cerrado, que se calienta en un rango de temperaturas comprendido entre 60 y 200 °C a la presión autógena del sistema. La obtención de una fase cristalina u otra dependerá de muchos factores diferentes como pueden ser: el agente mineralizante, el pH del gel de síntesis, la temperatura y el

tiempo de cristalización, la utilización de diferentes agentes directores de estructura o la adición de núcleos de cristalización (siembra).

4.1.3.1. Proceso de cristalización

La cristalización de las zeolitas está formada por una serie de etapas que se solapan en el tiempo y, por tanto, su estudio por separado en el tiempo es complicado. Las más importantes son la nucleación y el crecimiento cristalino. La curva de cristalización representa las etapas de inducción, cristalización y agotamiento cristalino donde se representa la evolución del rendimiento en función del tiempo, como se puede observar en la figura 4.2.

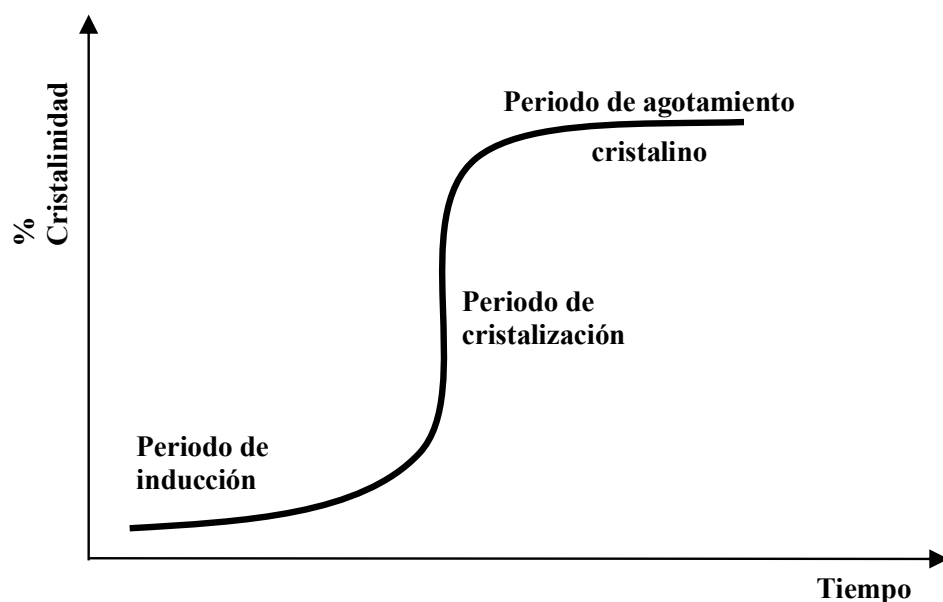


Fig. 4.2. Curva de cristalización de una zeolita.

4.1.3.1.1. NUCLEACIÓN

La nucleación es el proceso en el cual se forman núcleos viables en el medio de cristalización. Estos núcleos son pequeñas agrupaciones pseudo-cristalinas que tienen que tener un tamaño igual o mayor a un cierto tamaño crítico para que el proceso de nucleación sea viable y de lugar a sólidos cristalinos, este valor depende de las condiciones específicas de cada síntesis.²⁹ En caso de que los núcleos no alcancen dicho tamaño se disolverán en el medio de síntesis.³⁰

Los mecanismos de nucleación de las zeolitas pueden ser primarios o secundarios. La nucleación primaria puede ser homogénea o heterogénea. La nucleación primaria homogénea ocurre en ausencia de una fase sólida. La especies iónicas y moléculas presentes en una disolución sobresaturada se combinan para da lugar a los núcleos de cristalización. Mientras que en la nucleación primaria heterogénea se produce sobre el sólido amorfo inicial o sobre las paredes del recipiente donde tiene lugar la reacción.

La nucleación secundaria es siempre una nucleación heterogénea donde cristales presentes en la disolución procedentes de la misma fase o introducidos en el gel como siembra redirigen la nucleación hacia la misma fase u otra distinta.

4.1.3.1.2. CRECIMIENTO CRISTALINO

El crecimiento cristalino tiene lugar una vez que los núcleos se han formado en la etapa de nucleación y alcanzan suficiente tamaño para ser estables en el medio de cristalización. Las especies precursoras se incorporan a los núcleos formados y hacen crecer los cristales hasta que se consumen todos los reactivos iniciales.³¹ Esta etapa compite en el inicio con la fase de nucleación ya que al principio de la fase de cristalización aún se siguen formando nuevos núcleos de cristalización y ambas consumen reactivos del medio. El crecimiento cristalino depende de varios factores como la temperatura, la agitación, el envejecimiento del gel o la composición del mismo.³²

Se han propuesto en la literatura diferentes mecanismos para la formación de zeolitas, pero entre todos ellos destacan:

1. La formación de zeolitas a partir de unidades secundarias (SBU) presentes en el medio de síntesis que se ensamblan entre sí para dar lugar a diferentes estructuras cristalinas propuesto por Barrer y colaboradores.³³
2. El crecimiento de zeolitas a partir de la reordenación de un gel desestructurado. Esto da lugar a la cristalización en fase sólida donde las unidades SBU se reordenan alrededor de los cationes inorgánicos del medio de

cristalización favoreciendo el crecimiento de la estructura cristalina. Este mecanismo fue propuesto por Breck y Flanigen.³⁴

3. La cristalización de una zeolita a partir de un sólido amorfo propuesto por Kerr, donde una zeolita podría formarse a partir de la deposición de las especies solubilizadas de un sólido amorfo inicial mediante la disolución con hidróxido sódico.^{35,36}
4. La cristalización mediante la incorporación de agentes directores de estructura en el medio y dónde las especies inorgánicas presentes se ordenan alrededor de dichos cationes orgánicos. Este mecanismo se basa en que los cationes orgánicos son rodeados por moléculas de agua durante la síntesis, ordenándose alrededor del catión. El intercambio de esas moléculas de agua por especies de silicio presentes en el medio, permite mediante la condensación de las especies dar lugar a estructuras aisladas que tras unirse forman la estructura de la zeolita. Este mecanismo fue propuesto por Burkett y Davis para el caso de la zeolita ZSM-5 utilizando TPA⁺ como agente director de estructura como se observa en la figura 4.3.³⁷⁻

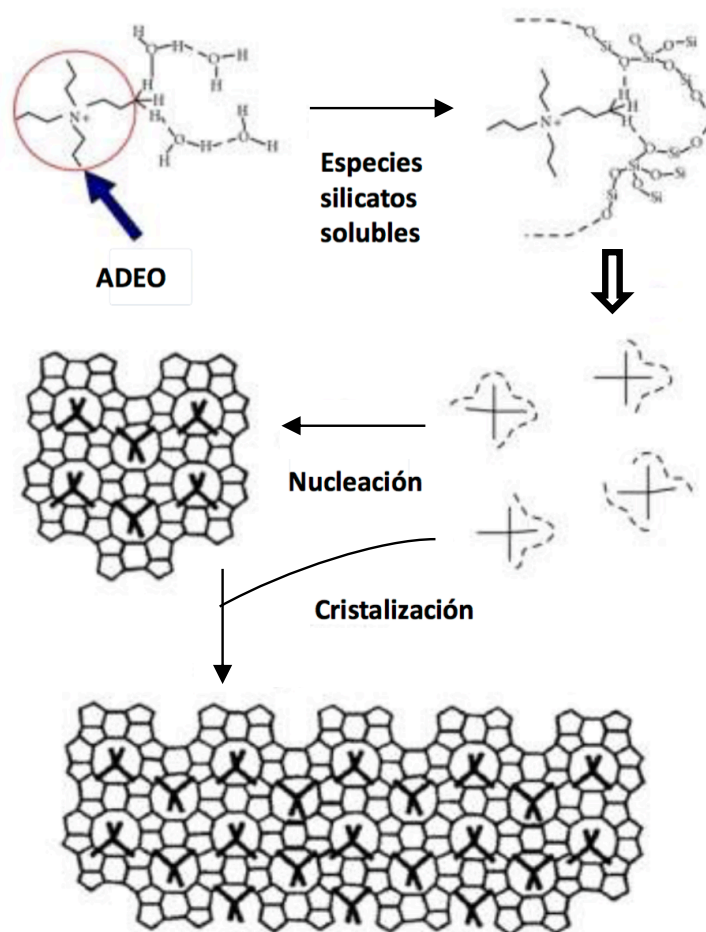


Fig. 4.3. Representación del mecanismo de síntesis de la zeolita zsm-5 utilizando TPA⁺ como ADE.

4.1.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

4.1.4.1. Influencia del agente mineralizante

Un agente mineralizante es una especie química que permite la disolución temporal de los materiales precursores incorporados en

el gel de síntesis de las zeolitas y favorece el transporte a través del medio de síntesis para que reaccionen entre ellos.

El agente mineralizante elegido en cada síntesis es muy importante, ya que aparte de dirigir la síntesis hacia distintas fases cristalinas también controla el número de defectos presentes en los materiales con altas relaciones Si/ T(III).

Generalmente se emplean dos agentes mineralizantes, anión hidróxido (OH^-) dando lugar a la síntesis en medio alcalino ($\text{pH} > 10$) o bien anión fluoruro (F^-) para una síntesis en medio fluoruro ($\text{pH} \approx 7$).

Cuando se utiliza anión hidróxido se obtienen pH tan elevados que se acelera el crecimiento cristalino y se acorta el periodo de inducción debido al aumento de las especies reactivas en el medio de síntesis. Sin embargo, un pH tan alto puede producir, cuando se utilizan cationes orgánicos nitrogenados como agentes directores de estructura, la degradación de los mismo debido a la degradación de Hoffman.

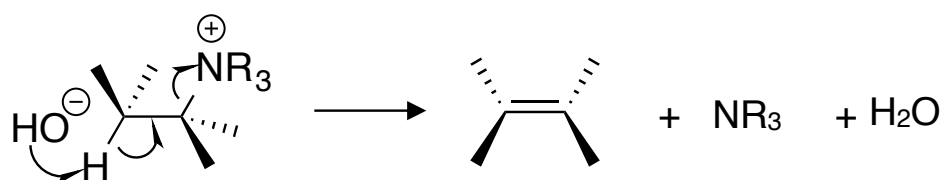


Fig. 4.4. Esquema de reacción de la eliminación de Hoffman.

La cristalización en medio fluoruro, en general, tiende a formar cristales más grandes y con menos defectos que en medio alcalino. La síntesis se realiza a un pH cercano al neutro o ligeramente básico lo que favorece la estabilidad de los agentes directores de estructura utilizados. Además, la presencia de aniones fluoruro favorece la formación de dobles anillos de cuatro (del inglés D4R) y aumenta la estabilidad de los mismos al alojarse en su interior.⁴⁰

4.1.4.2. Tiempo de cristalización y temperatura

La morfología, el tamaño de cristal, así como la pureza de los materiales obtenidos viene influido, entre otros parámetros, por el tiempo de cristalización.⁴¹ Las zeolitas generalmente cristalizadas como fases metaestables^{42,43} de forma que a tiempos de cristalización cortos puede conducir a fases cristalinas favorecidas cinéticamente pero menos estables termodinámicamente, mientras que un tiempo más largo puede dar lugar a la aparición de fases termodinámicamente estables y que suelen ser fases más densas, formándose en último extremo una de las fases más densas del óxido de silicio, cuarzo.

La temperatura es otra variable importante a tener en cuenta en la cristalización de las zeolitas ya que puede influir tanto en la velocidad de cristalización como en la formación de diferentes

tipos de zeolitas. Generalmente, el aumento de la temperatura conduce a fases más densas y tamaños de cristal mayores,⁴⁴ pero también existen zeolitas con una elevada barrera energética para la formación de los núcleos de cristalización que requieren temperaturas elevadas para superar dicha barrera.

Sin embargo, no solo la temperatura permite superar la barrera energética, también puede influir el uso de cationes orgánicos específicos para la fase deseada, en los que la inestabilidad de la estructura se ve compensada por el efecto estabilizador del catión orgánico.

4.1.4.3. Tipo de agentes directores de estructura (ADEs)

Los agentes directores de estructura son cationes que se adicionan a los geles de síntesis para favorecer el ordenamiento de los diferentes compuestos inorgánicos presentes en la mezcla. Estos compuestos se alojarán en el interior de la estructura favoreciendo su formación y estabilidad. Se pueden diferenciar en dos grandes grupos: cationes inorgánicos y cationes orgánicos.

- **Agentes directores de estructura inorgánicos.**

Los agentes directores de estructura inorgánicos fueron los primeros utilizados y se utilizaron cationes alcalinos y

alcalinotérreos. Con ellos se consiguió obtener zeolitas con un alto contenido en aluminio.⁴⁵⁻⁴⁷ El anión fluoruro además de utilizarse como agente mineralizante también ejerce un efecto director como ya se ha comentado en el apartado anterior estabilizando pequeñas estructuras como los dobles anillos de 4 (D4R).

- **Agentes directores de estructura orgánicos.**

En cuanto a los agentes directores de estructura orgánicos se empezaron a utilizar a principios de los años 60⁴⁸ y desde entonces la utilización de éstos ha dado lugar a un gran número de estructuras nuevas, así como de zeolitas ya existentes en la naturaleza pero con distinta composición química. La incorporación de cationes orgánicos en la síntesis de zeolitas permitió reducir el contenido de elementos T(III) que se incorporaban a la estructura, llegando incluso a obtener materiales puramente silíceos. También permitió controlar el tamaño de poro, forma y volumen de las cavidades atendiendo a la forma, rigidez o flexibilidad de la molécula empleada como agente director. Se puede afirmar que existe una correlación entre el tipo de molécula orgánica empleada y la topología de la zeolita que cristaliza como, por ejemplo, moléculas grandes y rígidas suelen dar lugar a zeolitas de cavidades o poros grandes o por el contrario cationes pequeños y simétricos darán lugar a estructuras densas y de poro pequeño. También se ha descrito que para

obtener zeolitas tridireccionales se deben emplear moléculas ramificadas como ADEs o bien si se quieren estructuras monodireccionales se deben emplear cationes lineales.⁴⁹⁻⁵¹

Pero para que estos cationes orgánicos puedan ser utilizados como agentes directores de estructura deben cumplir una serie de condiciones como, por ejemplo, ser estables en las condiciones de síntesis, ser voluminosos y rígidos, ya que de esta forma conducirán de forma más selectiva a estructuras de grandes cavidades y con baja densidad de red y por último tener la forma adecuada (lineal o ramificada) para no conducir a estructuras con sistemas de canales cero dimensionales. Muy importante también es la relación C/carga ya que el ADE debe ser soluble en agua, ya que es el disolvente empleado en la síntesis de zeolitas, pero además debe interaccionar favorablemente con las especies de sílice de carácter hidrófobo.

- **Otras clasificaciones de los ADEs.**

Otra forma de clasificar los ADEs es dependiendo de la función que ejerzan durante la síntesis de las zeolitas. Su función puede ser:

- *Especies que ocupan los espacios vacíos en la estructura.* Estas especies favorecen la estabilidad termodinámica de la estructura cristalina formada, pero

presentan ningún tipo de selectividad hacia la estructura formada. Es decir, una misma molécula puede dar lugar a fases completamente diferentes.⁵²

- *Agentes directores de estructura.* Estos cationes, generalmente orgánicos, además de estabilizar la estructura como en el caso anterior, interactúan con la fase cristalina mediante fuerzas coulómbicas y de Van der Waals. Estas interacciones favorecen que estos cationes dirijan preferentemente a un tipo de estructura determinado, pero esto no implica que sean específicos para una única estructura, ya que una zeolita puede obtenerse con distintos ADEs.
- *Verdaderas “plantillas”.* Estas moléculas son específicas para un tipo de estructura en concreto y se adapta a las cavidades y formas que presenta la estructura cristalina y viceversa, una estructura se obtiene solo con un único ADE. El ejemplo clásico de este tipo es la síntesis de la zeolita ZSM-18⁵³ aunque esta zeolita ha podido ser sintetizada con otros ADEs.^{54,55}

Los ADEs más comúnmente utilizados en la síntesis de zeolitas son los cationes tetralquilamonio. Aunque el uso de otras especies orgánicas como cationes tetralquifosfonio es cada vez más común. La ventaja de utilizar moléculas fosforadas es que son más estables a pHs y temperaturas elevadas, por lo que no se ven

afectadas por la degradación de Hoffman en comparación con los cationes nitrogenados. Esto permite utilizar condiciones de síntesis más extremas. Sin embargo, se han estudiado en la literatura otro tipo de moléculas como agentes directores en la síntesis de zeolitas como son: fosfacenos,^{56,57} complejos organometálicos,^{58,59} éteres corona,⁶⁰ aminas del tipo esponja de protones⁶¹, tensioactivos⁶² o la combinación de varios cationes orgánicos, etc. Algunos ejemplos de zeolitas sintetizadas son cationes nitrogenados, fosforados o combinación de ambos elementos se muestran a continuación (tabla 4.2.).⁶³

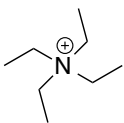
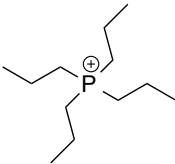
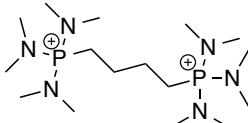
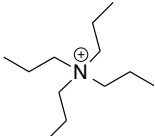
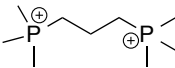
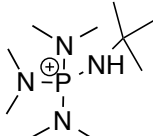
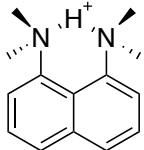
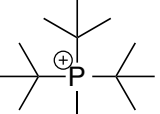
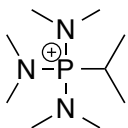
Zeolita	N- ADE	Zeolita	P-ADE	Zeolita	N-P- ADE
Beta		ZSM-5		ITQ-52	
ZSM-5		ITQ-34		ITQ-47	
ITQ-51		ITQ-53		SSZ-36	

Tabla 4.2. Ejemplos de zeolitas obtenidas con diferentes agentes directores de estructura.

- **Cationes orgánicos aromáticos ordenados por auto-ensamblaje supramolecular.**

Como se ha descrito anteriormente, la síntesis de zeolitas mediante la utilización de cationes orgánicos requiere la utilización de moléculas orgánicas de gran tamaño y elevada rigidez para dar lugar a estructuras con poros o cavidades grandes. Estas moléculas generalmente presentan una elevada hidrofobicidad debido a su elevada relación C/carga.

Se ha descrito en la literatura que algunas moléculas orgánicas aromáticas pueden interaccionar entre sí mediante interacciones de tipo π - π , dando lugar a un auto-ensamblaje entre ellas.^{61,64-66} Debido a esto se forman agregados que actúan como verdaderos ADEs en la síntesis de zeolitas. Esto favorece la solubilidad de dichas moléculas en el medio de síntesis.

4.1.4.4. Incorporación de heteroátomos en la estructura

La adición de heteroátomos en la matriz de las zeolitas puede afectar a la estabilidad relativa de las unidades secundarios de construcción, ya que permiten modificar las distancias y ángulos de enlace. Esta incorporación se basa en la sustitución isomórfica donde elementos diferentes al Si y Al se incorporan en la red cristalina sin modificar la estructura. De esta manera, se puede dotar a la zeolita de unas propiedades características dependiendo del heteroátomo introducido. Se ha descrito en la literatura la

incorporación de multitud de elementos en estructuras cristalinas como elementos tetravalentes (Ge, Ti, Sn, Zr), elementos trivalentes (Ga, B, Fe, Cr) e incluso elementos divalentes (Zn, Be, Mg, Ba).⁶⁷

Existen dos métodos para la incorporación de heteroátomos en la síntesis de zeolitas, en primer lugar, la síntesis directa que consiste en adicionar al gel de síntesis una fuente del elemento a incorporar como reactivo. Otro modo son los tratamientos post-síntesis que se suelen emplear haluros del elemento a introducir como TiCl_4 , BCl_3 , ... en fase gas y elevada temperatura.^{68,69}

- Incorporación de elementos tetravalentes.

La introducción de Ge en la matriz cristalina favorece la formación de dobles anillos de cuatro (D4R). Esto disminuye la tensión de los anillos que forman esta unidad secundaria y se favorece la formación de una gran cantidad anillos pequeños del tipo 3R, D3R, 4R, D4R en la estructura dando lugar a zeolitas con cavidades extra-grandes o lo que es lo mismo con una baja densidad de red.⁷¹⁻⁷⁴

- Incorporación de elementos trivalentes.

La sustitución isomorfica de un átomo de Si de la red por uno de Al genera un defecto de carga en la estructura que es compensado por los cationes directores de estructura que se alojan en los poros y cavidades de la zeolita. Esto da lugar a centros ácidos tipo

Brønsted, como ya se ha mencionado anteriormente, permitiendo el uso de estos materiales en múltiples reacciones catalíticas.⁷⁵⁻⁷⁷

Por otra parte, la incorporación de B y Ga da lugar a centros ácidos más débiles en silicoaluminatos, pero más selectivos y que dotan al material de unas propiedades más adecuadas para procesos que requieren una menor acidez.^{78,79}

- Incorporación de elementos divalentes.

La introducción de átomos de Zn, Be, Mg o Ba permite la formación de anillos muy tensionados en la estructura, generalmente anillos de 3 miembros(3R). Dichas unidades de construcción dan lugar, tras la calcinación del material, a estructuras con muy baja densidad de red.⁸⁰⁻⁸²

4.1.4.5. Fuentes inorgánicas precursoras: uso de estructuras cristalinas.

Cuanto más específica sea la molécula orgánica sintetizada más probabilidades tenemos de obtener la estructura cristalina deseada. Pero la síntesis orgánica requiere una multitud de pasos de síntesis, lo que aumenta el coste final del agente director de estructura. Actualmente se está estudiando la posibilidad de sustituir dichos ADEs costosos por otros más sencillos y de menor coste o bien utilizar zeolitas precristalizadas como siembra de la zeolita a cristalizar.^{83,84} Esto permitirá disminuir la cantidad

de ADE necesario para la síntesis de la zeolita, incluso realizar síntesis en ausencia de ADE.^{85,86} Algunos tipos de rutas sintéticas utilizando fuentes inorgánicas cristalinas son:

- Siembra.

La siembra consiste en incorporar al gel de síntesis una cantidad determinada de una zeolita ya cristalizada. Esto permite disminuir notablemente el tiempo de inducción e incluso eliminarlo, ya que los cristales introducidos pueden comportarse como centros de nucleación preferencial para dicha zeolita. Esto hace que disminuya la cantidad de ADE necesaria frente la utilizada en una síntesis convencional o incluso que se prescindiera de él ya que no sería necesario.⁸⁷ Otra opción que puede ocurrir cuando se introduce una zeolita precristalizada en el medio de síntesis y esta se disuelve dejando en el medio unidades de construcción secundarias que pueden dirigir hacia una fase cristalina que tenga las mismas SBU que la zeolita introducida⁸⁸ en cuyo caso se encontraría enmarcada esta opción en el siguiente apartado.

- Transformación zeolítica.

La utilización de una zeolita cristalina de partida puede proporcionar las unidades de construcción secundarias para la formación de una nueva que tenga en común dichas unidades, en esto consiste la transformación zeolítica.^{89,90}

El mecanismo por el cual transcurre dicha transformación durante

la síntesis hidrotermal no es perfectamente conocido, pero la hipótesis más aceptada es la disolución parcial de la zeolita inicial, en el medio de síntesis, en unidades estructurales más pequeñas, que posteriormente se reordenan formando una nueva estructura cristalina. En la bibliográfica se ha reportado este mecanismo donde se describe la transformación de una zeolita en otra teniendo en común unidades de construcción secundaria.⁹¹⁻⁹⁵

4.2. SINTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO EL ADE1 COMO AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA: ESTRUCTURA ITQ-21

4.2.1. INTRODUCCIÓN

La zeolita ITQ-21 es una zeolita obtenida como un germanosilicato con cavidades y poros grandes. El sistema de canales es tridimensional con aperturas circulares de anillos de 12 miembros. Este cruce de canales forma unas cavidades grandes y esféricas de alrededor de 1.18 nm.⁹⁶ Esta topología permite una rápida difusión de las moléculas a través de los canales del material.⁹⁷ También se ha descrito la síntesis de este material con diferentes contenidos de aluminio en la red que le conferiere características ácidas^{98,99} y que unido a su topología, le proporcionan unas características únicas para su utilización en numerosos procesos catalíticos.¹⁰⁰⁻¹⁰³

Éste material fue sintetizado empleando como agente director de estructura el catión nitrogenado N-(16)-metilespartonio (MSPT). Pero también se han utilizado otros cationes orgánicos como los que se muestran a continuación:

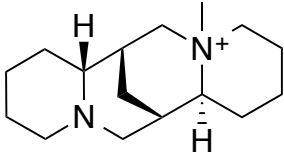
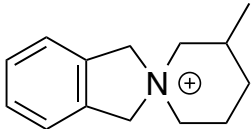
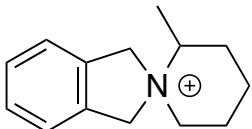
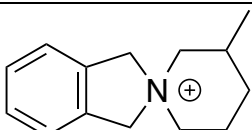
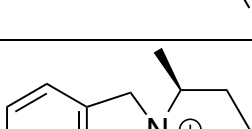
Estructura	Nombre
	<p>N(16)-Methylsparteinium (MSTP)</p>
	<p>3'-methylspiro[isoindoline-2,1'- piperidin]-2-ium</p>
	<p>2'-methylspiro[isoindoline-2,1'- piperidin]-2-ium</p>
	<p>3',5'-dimethylspiro[isoindoline- 2,1'-piperidin]-2-ium</p>
	<p>2',6'-dimethylspiro[isoindoline- 2,1'-piperidin]-2-ium</p>

Tabla 4.3. Estructura de las moléculas orgánicas utilizadas como ADEs en la síntesis del material ITQ-21.

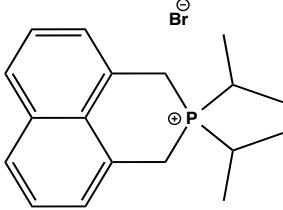


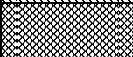
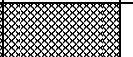
Utilizando estas moléculas como ADEs se obtuvo el material ITQ-21 puro y cristalino en un rango muy concreto de composiciones y condiciones de síntesis.¹⁰⁴ Pero nunca se ha descrito la síntesis de esta estructura utilizando un catión orgánico fosforado como agente director de estructura. En este apartado de

tesis se describe la síntesis del material ITQ-21 utilizando por primera vez un catión orgánico fosforado como ADE.

En la ruta de síntesis empleada se pretendió combinar la estabilidad del catión fosforado con la presencia de anillos aromáticos que dan lugar a interacciones π - π y que permiten el autoensablaje de los ADEs en el medio de síntesis, como se ha descrito en el apartado 4.1.4.3.

4.2.2. CONDICIONES DE SÍNTESIS

La síntesis de zeolitas empleando el ADE1 se realizaron empleando como agente mineralizante tanto el anión fluoruro como hidróxido a 175 °C de temperatura y distintos tiempos de cristalización. Se utilizó como fuente de silicio tanto Ludox como TEOS no viéndose diferencia alguna en el material resultante. A pesar de estudiar un amplio rango de condiciones y composiciones, únicamente se obtuvieron sólidos cristalinos en un estrecho rango de composiciones químicas de gel y condiciones de cristalización. Como se observa en la tabla 4.4A.

		T ^a = 175 °C t = 10, 15 y 21 días			
		F/Si = 0,4 OSDA/ Si = 0,4		OSDA/ Si = 0,4	
		H ₂ O/Si		H ₂ O/Si	
		3	10	3	10
Si/Ge	1		n.d.		
	2		n.d.		
	5				
	12				
	25				
	50				
	INF				
Si/B	15				
	25				



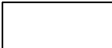
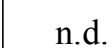
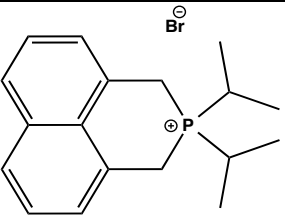
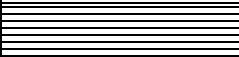
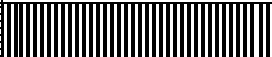
 ITQ-21
  Nano-ITQ-21
  amorfo
  n.d. Sin datos

Tabla 4.4 A. Diagrama de fases obtenidas empleando el ADEI como agente director de estructura

Los diagramas de difracción de RX presentan los picos característicos de la zeolita ITQ-21, pero la anchura de los picos es muy diferente entre las muestras obtenidas, lo que indica que la zeolita ITQ-21 cristaliza con un tamaño de cristal muy variable dependiendo de las condiciones de cristalización. Estos diagramas se mostrarán más adelante en el punto 4.1.3, figura 4.6.

El ADE1 se ha empleado en la síntesis de aluminofosfatos (ALPOs) y silicoaluminofosfatos (SAPOs) empleando condiciones descritas en la bibliografía para este tipo de materiales y usando agentes directores de estructura que, al igual que el ADE1, forman dímeros a través de interacciones π - π y han dado lugar a nuevos materiales microporosos de elevada capacidad de adsorción.⁶¹ En la tabla 4.4B se muestran las condiciones de síntesis empleadas para el ADE1 en la síntesis de ALPOs y SAPOs.

		OSDA/ (Al+P) = 0,5 T ^a = 175°C t= 5 días		
		P/Al = 1 Si/ (Al+P) = 0	P/Al = 0,9 Si/ (Al+P) = 0,05	P/Al = 0,8 Si/ (Al+P) = 0,1
H ₂ O/ (Al+P)	5			
	25			
	50			




Tabla 4.4 B. Diagrama de fases obtenidas empleando el ADE1 como agente director de estructura y utilizando como fuente de silicio Ludox

En este caso, se obtienen sólidos cristalinos que presentan difractogramas de DRX muy similares como se muestra en la figura 4.5. La muestra SAPO presenta una mayor cantidad de amorfo que la ALPO.

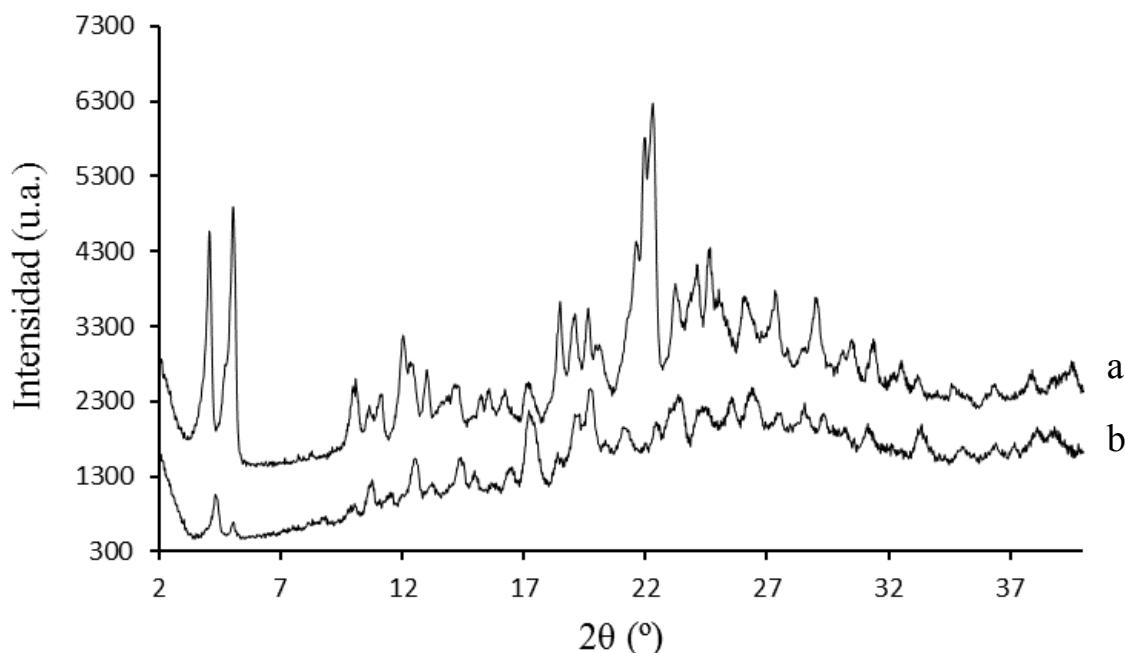


Fig. 4.5. Patrones de difracción de rayos X de los materiales ALPO (a) y SAPO (b) obtenidos.

El diagrama de DRX no se corresponde con ningún otro ALPO descrito en la literatura. Lo que sugiere que podría tratarse de un nuevo material microporoso. Actualmente se está intentando resolver la estructura y se están estudiando su estabilidad térmica y propiedades texturales.

4.2.3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL MATERIAL ITQ-21

Algunas de las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos pueden verse afectadas por las condiciones de síntesis

empleadas. A continuación, se van a estudiar algunas de estas propiedades como tamaño de cristal, composición o distribución de los elementos introducidos en función de las condiciones de síntesis empleadas en su preparación.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los materiales ITQ-21 de distintas composiciones obtenidas y tras 10, 15 y 21 días de cristalización se muestran en la figura 4. 6.

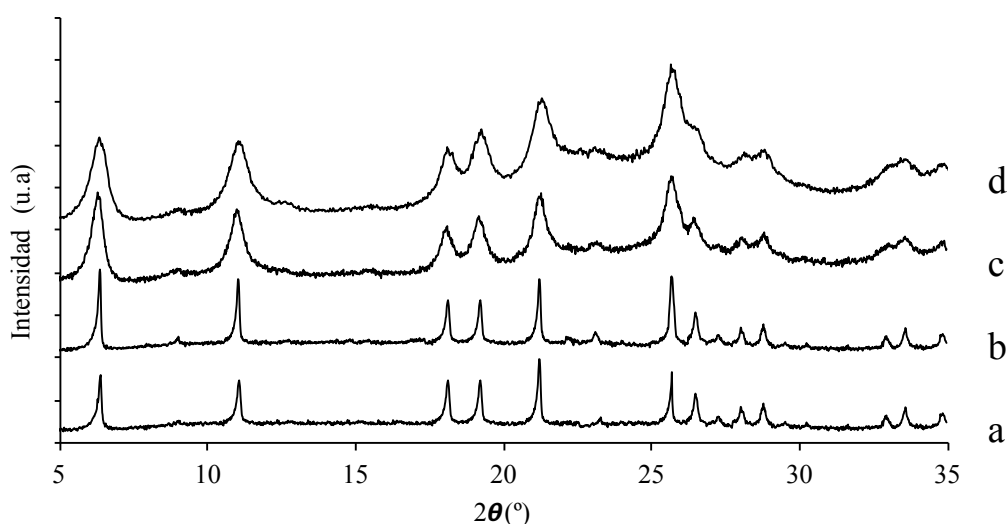


Fig. 4.6. Patrones de difracción de rayos X de las diferentes condiciones de síntesis del material ITQ-21, siendo **a** relación Si/Ge = 5 y $H_2O/Si = 3$, **b** relación Si/Ge= 5 y $H_2O/Si= 10$, **c** relación Si/Ge = 2 y $H_2O/Si= 3$ y **d** relación Si/Ge = 1 y $H_2O/Si= 3$.

El análisis químico del material cristalino sugiere que el ADE que permanece intacto en el interior de la zeolita, ya que se mantiene las relaciones C/P a la molécula orgánica antes de introducirla en el gel de síntesis.

Muestra	%peso C	%peso P	C/P teor.	C/P exp.
ADE1	50,5	7,3	18	17,8
ITQ-21 cristalizada	17,7	2,6	17,7	17,5

Tabla 4.4. Resultados obtenidos del análisis químico del material ITQ-21 nanocristalina.

Sé confirmó que el ADE1 sigue intacto en la zeolita mediante ^{31}P RMN, figura 4.7. Se observó que el desplazamiento químico de la señal de fósforo de la molécula orgánica utilizada como agente director de estructura coincide con el espectro de RMN de fósforo realizado al material cristalino obtenido, ITQ-21. No obstante, se observa que la señal del ^{31}P del material ITQ-21 muestra un hombro que podría corresponder a otra señal que puede atribuirse a entornos del P ligeramente diferentes, y que puede aparecer debido a la presencia de defectos en la estructura del cristal.

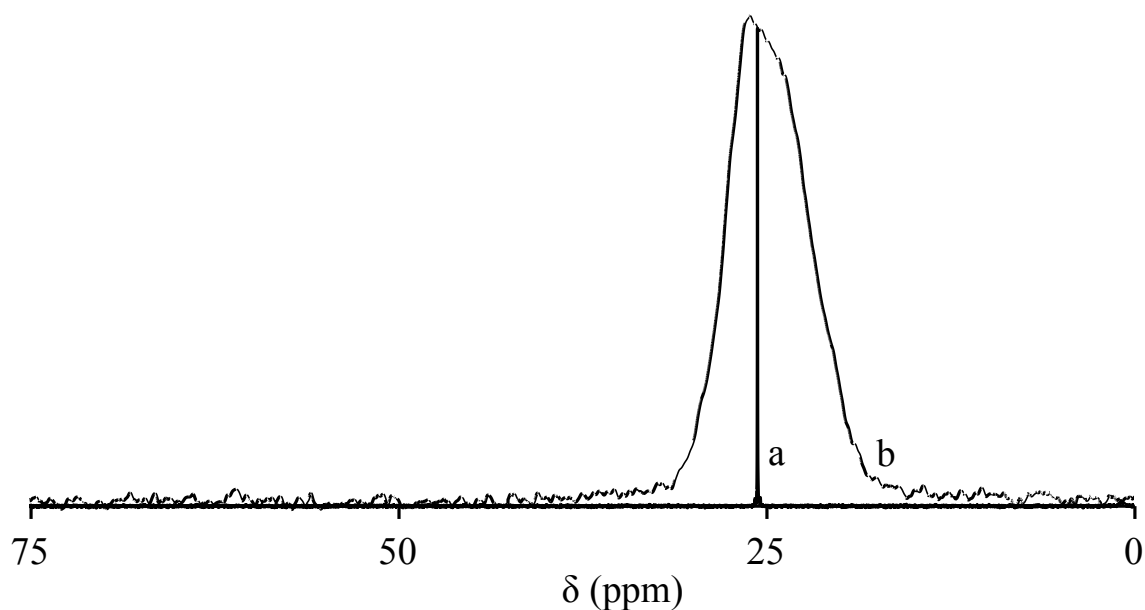
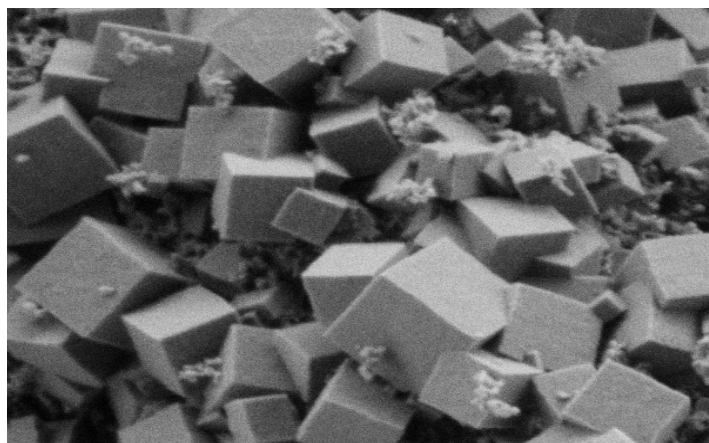


Fig. 4.7. Espectros de ^{31}P de RMN siendo a el espectro correspondiente al ADE1 y b el espectro correspondiente a la zeolita cristalizada ITQ-21.

Para estudiar la morfología y el tamaño de los cristales se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, FE-SEM, figura 4.8. Como se ha observado mediante los patrones de difracción de rayos X el tamaño de los cristales del material varía notablemente según la composición del gel. Así, para los ensayos de relación $\text{Si/Ge} = 5$, independientemente de la concentración del gel se obtienen de ITQ-21 morfología cristales cúbica de tamaño de cristal comprendido entre 50 y 200 nm.



200 nm

Fig. 4.8. Imagen de FE-SEM del material ITQ-21 sintetizado con relaciones $Si/Ge=5$ y $H_2O/Si+Ge = 10$ en el gel de síntesis

Debido al tamaño de los cristales obtenidos en la síntesis del material ITQ-21 en determinadas condiciones de síntesis, no fue posible la obtención de fotos de calidad utilizando la técnica SEM por lo que se tuvo que emplear la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Como se observa en la figura 4.9. los cristales obtenidos tienen una forma cúbica y un tamaño entre 20 y 50 nm. Estos cristales se obtienen utilizando como relación de $Si/Ge = 1$ ó 2 en el gel de síntesis de ITQ-21 y una concentración en el gel de $H_2O/Si+Ge = 3$.

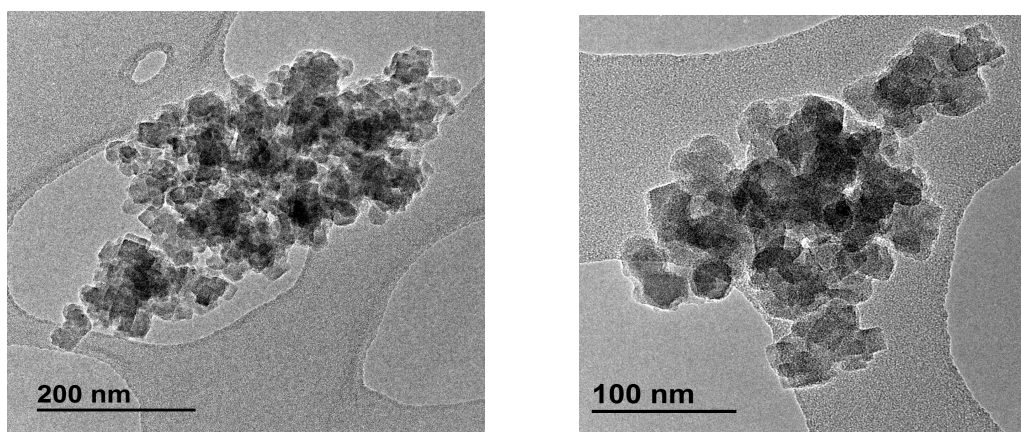


Fig. 4.9. Imágenes de TEM del material ITQ-21 nanocristalino sintetizado con relaciones $Si/Ge=5$ y $H_2O/Si+Ge = 10$ en el gel de síntesis

Lo que indicaría que elevadas concentraciones de Ge y el empleo de geles muy concentrados favorece la nucleación de la zeolita ITQ-21, dando lugar a una elevada concentración de núcleos ‘viables’ en las etapas iniciales de cristalización, que crecen rápidamente agotando los nutrientes del medio de crecimiento, dando lugar a cristales de tamaño nanométrico de la zeolita ITQ-21.

El análisis termogravimétrico de la zeolita ITQ-21 se muestra en la figura 4.10. En el gráfico se observa que la pérdida de peso del ADE ocluido en el interior de la zeolita es aproximadamente del 23% muy inferior al contenido en orgánico. Esto es atribuido a que el resto se queda obstruyendo los poros del material en forma de especies fosfato extra-red.

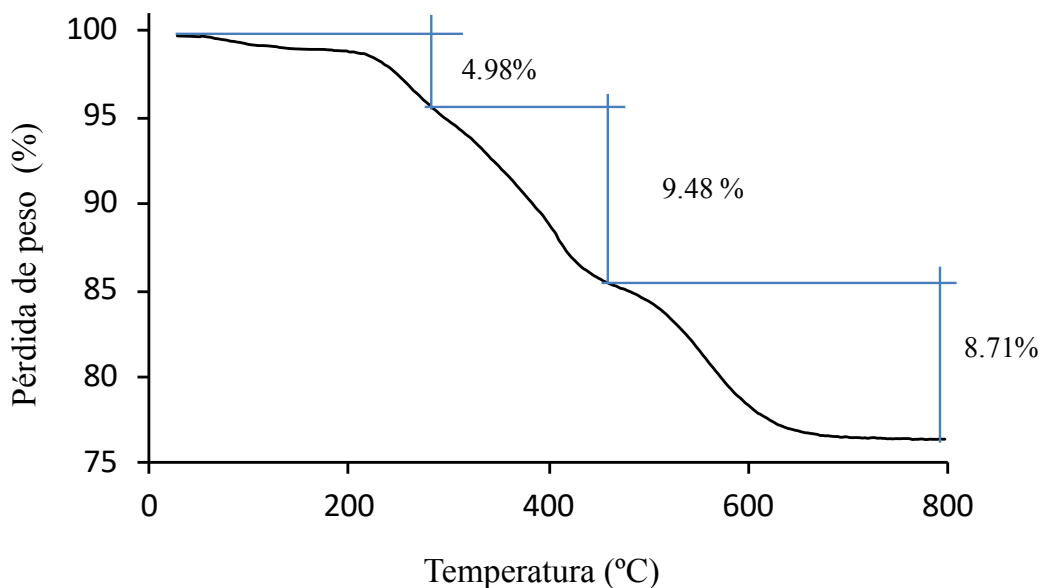


Fig. 4.10. Análisis termogravimétrico de la muestra ITQ-21 sin calcinar.

Debido al alto contenido en germanio del material, la calcinación del mismo requirió de un reactor y condiciones especiales. Ya que una vez haya sido eliminado el agente director de estructura, al entrar en contacto el material calcinado con la humedad del ambiente éste es inestable debido al elevado contenido de Ge en la estructura. Para la eliminación del agente director de estructura se procedió del siguiente modo. Después de realizar la calcinación en aire a 700°C, se utilizó para el enfriamiento del material una corriente de nitrógeno (N₂). Una vez el material estuvo a temperatura ambiente, se somete a vacío y a continuación se introduce en la caja seca, donde se preparando el material para los análisis texturales.

Las propiedades texturales del material ITQ-21 nanocristalino se

muestran en la tabla 4.6. Se observa una muy baja capacidad de adsorción de N₂ y bajas áreas de microporo y superficie BET. Como se ha comentado anteriormente, esto es debido a que el agente director de estructurado fosforado al ser sometido a tratamientos térmicos en contacto con el aire genera especies fosfato extra-red que quedan retenidas en los poros de las zeolitas disminuyendo la capacidad de adsorción del material poroso.

Se han descrito diferentes procedimientos para la eliminación de las especies fosforadas formadas después de la calcinación de los ADEs fosforados. Como lavar el sólido calcinado con una disolución de acetato amónico (NH₄Ac) 3M.⁵⁷ Mediante este tratamiento se elimina la mayor cantidad de fósforo del sólido obteniéndose un mayor volumen de microporo. Dado que nuestro material es sensible al contacto con la humedad, no es posible realizar este tratamiento post calcinación para la eliminación del fósforo que obstruye los poros del material.

Se propone entonces el tratamiento del material a 800°C utilizando una corriente de H₂/N₂. Este tratamiento permite la descomposición del ADE fosforados sin producir especies oxidadas de fósforo y dando lugar a fosfinas de pequeño tamaño capaces de difundir a través de los poros del material y de esta forma liberando los poros y cavidades de la zeolita permitiendo aumentar su capacidad de adsorción. Pero como se puede observar en la tabla 4.6. el resultado obtenido no es el esperado.

Se analizó la muestra por DRX y se observó la presencia de un pico muy intenso alrededor de 28° en el espectro, correspondiente a la formación de Ge metálico. Se ha descrito previamente en literatura, que cuando se somete a tratamiento térmico, en atmósfera reductora, a una zeolita con altos contenidos de germanio, se puede llegar a reducir el germanio en red dando lugar tanto a GeO como a Ge (0).⁹⁹ Por tanto, ha sido posible en este estudio liberar la microporosidad de la zeolita ITQ-21 en este trabajo.

Muestra	Tratamiento	Área BET (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
nano ITQ - 21	700°C, aire	374	228	0,111
nano ITQ- 21	800 °C, H ₂ /N ₂	255	140	0,067

Tabla 4.6. Propiedades texturales del material ITQ-21 nanocristalino.

Como se ha mencionado previamente en el punto 4.1.4.3, algunas moléculas orgánicas aromáticas forman especies autoensambladas mediante interacciones tipo π - π . Con el objetivo de estudiar si las moléculas utilizadas como ADE presentan este tipo de interacciones en el medio de síntesis y se produce un ensamblaje supramolecular, que es el que da lugar a la cristalización de la zeolita se realizó un estudio de fluorescencia.

Para ello se midieron los espectros de ultravioleta-visible (UV-vis) del ADE1 en disolución. Se observa un máximo de la banda de absorción alrededor de 288 nm, figura 4.11.

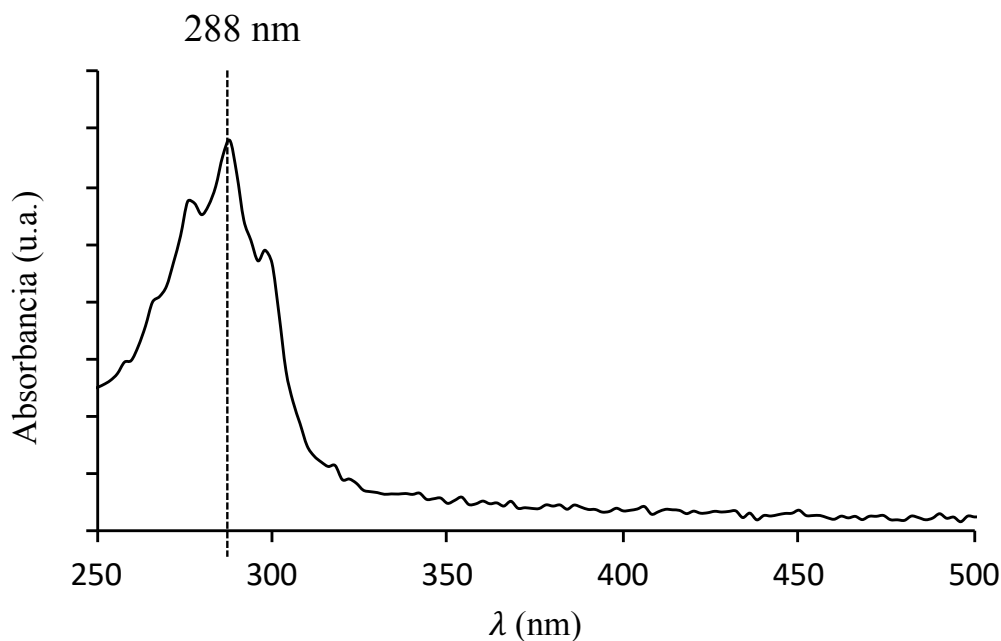


Figura 4.11. Espectro UV-Vis de la molécula ADE1 utilizada como agente director de estructura en disolución acuosa.

Seguidamente se prepara una disolución en agua del ADE1 muy diluida (3×10^{-6} M), donde se espera que la molécula se encuentre de forma monomérica y se mide un espectro de fluorescencia excitando a 288 nm que es donde la molécula presenta su máxima absorbancia. Del mismo modo, se prepara otra disolución concentrada (2.5 M) de la misma molécula, con una concentración similar a la presente en los geles de síntesis y se realiza el mismo espectro.

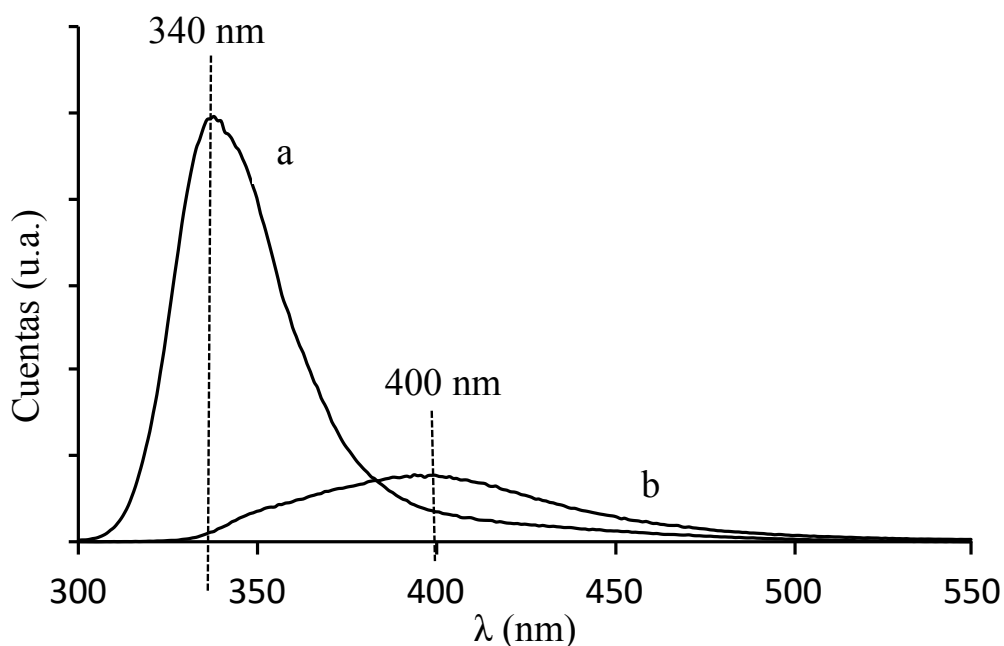


Figura 4.12. Espectros de emisión de fluorescencia de la molécula ADE1 siendo: **a** la disolución acuosa de la molécula a una concentración $3 \times 10^{-6}M$ y **b** la disolución acuosa a una concentración $2.5M$.

Como se observa en la Figura 4.12 en el espectro de la disolución diluida aparece únicamente una banda centrada alrededor de 340 nm, mientras que en el espectro de la disolución concentrada presenta una banda alrededor de 400 nm. Este desplazamiento a longitudes de onda más altas y la ausencia de la banda a 340 nm confirma que la molécula utilizada como agente director, en este caso ADE1, en la concentración utilizada en el gel de síntesis presenta una interacción del tipo π - π , dando lugar al auto-ensamblaje de la misma.

Por otra parte, se realizó un estudio de fluorescencia de la muestra

ITQ-21 sin calcinar. En este caso se observó una banda de emisión centrada a 444 nm coincidiendo con la emisión observada en la disolución concentrada del ADE1 (figura 4.13) También se observa la ausencia de la banda a 320 nm correspondiente a la disolución diluida de la molécula orgánica. Esto confirma que las moléculas del ADE1 ocluidas en el interior de la zeolita se encuentran auto-ensambladas mediante interacción del tipo π - π .

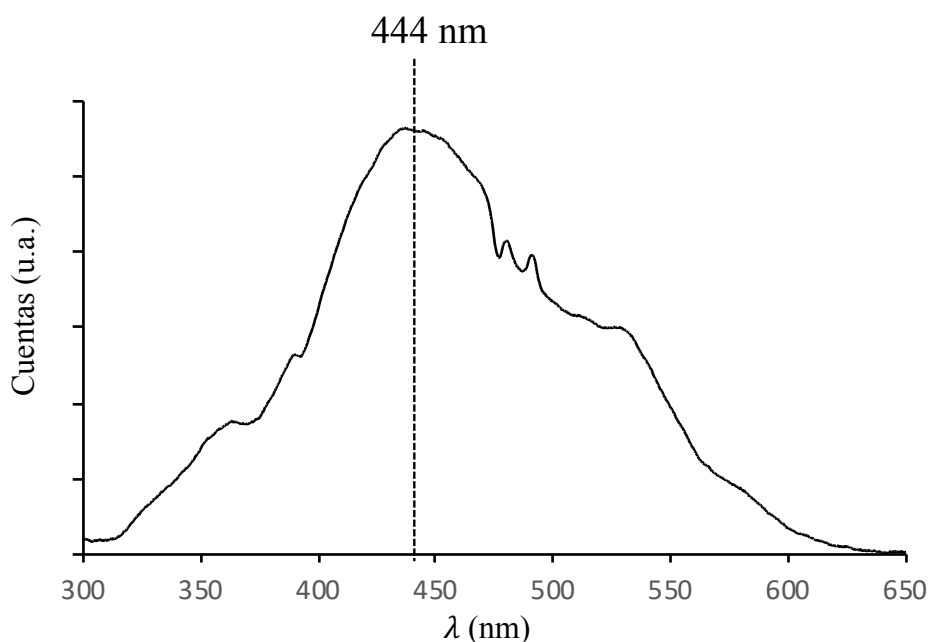


Figura 4.13. Espectro de emisión de fluorescencia del sólido cristalino ITQ-21 sin calcinar.

Se ha estudiado el número de moléculas, ADE1, por celda unidad incorporadas en el material ITQ-21 sintetizado, mediante el análisis termogravimétrico de la muestra ITQ-21 sin calcinar (figura 4.10), la composición química (tabla 4.7) y de la

información cristalográfica de la estructura ITQ-21 (cada celda unidad posee ocho cavidades y está compuesta por 288 átomos T). Se ha determinado que el número de moléculas del ADE1 por cavidad en el material ITQ-21 sintetizado es de 3. Este valor, sugiere que la mayoría de las moléculas del ADE1 deben actuar como ADEs en forma de trímeros en la cristalización de la zeolita ITQ-21.

Muestra	%peso Si	%peso P	%peso Ge	ADE1/celda unidad
ITQ-21 cristalizada	18	2,6	19,5	24

Tabla 4.7. Resultados obtenidos del análisis químico del material ITQ-21 nanocristalina.

Este autoensamblaje del ADE1, en forma de trímeros, en el interior de la zeolita ITQ-21 podría explicar la diferencia entre el desplazamiento de la banda de adsorción a 400 nm, que se observa cuando el ADE1 se encuentra en una disolución concentrada, a 444nm correspondiente a la muestra ITQ-21 con el ADE1 ocluido en el interior del material en forma de trímeros.

4.2.4. CONCLUSIONES

En primer lugar, se ha logrado la síntesis de un nuevo catión orgánico fosforado.

Con la utilización de esta nueva molécula como agente director de estructura, se ha sintetizado por primera vez la zeolita ITQ-21 con un ADE fosforado.

Además, se ha observado la formación de un auto-ensamblaje de la molécula orgánica en el interior del material sintetizado formando trímeros mediante interacciones del tipo π - π .

No ha sido posible eliminar el catión orgánico 2,2-diisopropil-2,3-dihidro-1H-benzo [de] isofosfinolin-2-io, lo que no ha permitido liberar la microporosidad del material ITQ-21 sintetizado.

4.3. SINTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO EL ADE1 COMO AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA e ITQ-33 COMO FUENTE DE Si, Al y Ge: ESTRUCTURA ITQ-34

4.3.1. INTRODUCCIÓN

La transformación zeolítica entre diferentes estructuras de zeolitas se ha descrito previamente en la literatura.⁸⁹⁻⁹⁵ Estos protocolos se han definido específicamente para estructuras MFI (ZSM-5), CHA (chabazita), STF (SSZ-35) y MTW (ZSM-12) utilizando materiales del tipo FAU (faujasita) o BEA (beta) como zeolitas de partida. Estas transformaciones tienen éxito cuando conducen a estructuras con densidades de red mayores que las zeolitas de partida,^{91,92} y su nucleación y crecimiento se vuelven posibles gracias a la presencia de unidades secundarias de construcción (SBUs) comunes para la zeolita de partida y la estructura deseada. Estas transformaciones han sido descritas hasta la fecha únicamente para unidades estructurales secundarias del tipo dobles anillos de seis, D6R, como unidades secundarias comunes en las zeolitas de partida y la zeolita objetivo.⁸³⁻⁸⁹

La zeolita ITQ-34 es una zeolita tridireccional de tamaño de poro pequeño y cavidades grandes. Su densidad de red es de 17.4 átomos T por 1000 Å³, es decir, muy por encima de la densidad de red de la zeolita de partida ITQ-33, 12.8 átomos T por 1000

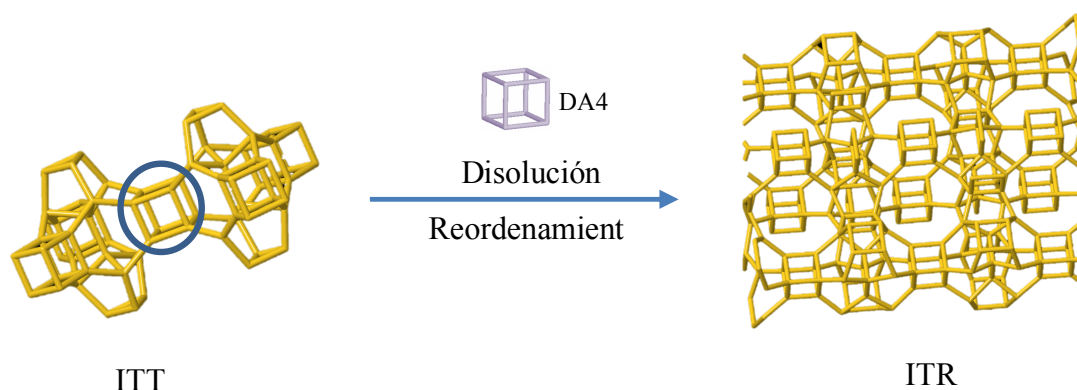
Å³. La zeolita ITQ-34 es uno de los polimorfos puros del intercrecimiento de la familia ITQ-13/ITQ-34.¹⁰⁶

La estructura de ITQ-34 presenta una capa de construcción básica idéntica a la de la zeolita ITQ-13 pero con una secuencia de apilamiento diferente. El sistema de canales de las zeolitas ITQ-34 e ITQ-13 se puede describir como una combinación tridimensional de tres canales diferentes. El primero está formado por canales rectos de anillos de 10; el segundo consiste en un sistema circular de canales de anillos de 10 también y que intersecta el tercer sistema de poros formado por canales de anillos de 9.

Algunas zeolitas tienden a cristalizar como intercrecimientos de diferentes zeotipos. Las estructuras de estos zeotipos comparten una capa básica similar, pero presentan diferentes secuencias de apilamiento, esto es debido a que en ambas estructuras existe una base común. Una característica sorprendente en esta familia de materiales, ITQ-13 e ITQ-34, es que incluso los materiales puros presentan patrones de difracción muy similares, debido a que las celdas unidad de estos materiales zeolíticos son muy similares.¹⁰¹

En esta tesis se va a desarrollar la transformación interzeolítica entre materiales que comparten entre ellos dobles anillos de cuatro, D4R. Concretamente en este apartado se describe la preparación de la zeolita ITQ-34 siguiendo la metodología de

transformación de la zeolita ITQ-33 en presencia de la molécula ADE1 como agente director de estructura.



Esquema 4.1 Esquema del proceso de descomposición de la zeolita ITT como fuente precursora en SBU (D4R) y su reordenamiento dando lugar a una nueva zeolita, ITR.

4.3.2. CONDICIONES DE SÍNTESIS

La transformación zeolítica empleando el nuevo ADE1 se realizó en medio fluoruro e hidróxido, utilizando fluoruro amónico como fuente del ion flúor y como fuente del ion hidróxido los provenientes del anión de compensación del agente director de estructura. Como fuente de silicio, germanio y aluminio se utilizó la zeolita ITQ-33 cristalizada con diferentes relaciones Si/Ge como se muestra en la tabla 4.8. Se utilizó Ludox como fuente de silicio ara aumentar las relaciones iniciales tanto de Si/Ge como

de Si/Al. La síntesis se realizó a una temperatura de 175 °C y se mantuvo durante 21 días a esta temperatura. Como se observa en la tabla 4.8, solo se obtuvo la zeolita ITQ-34 con una composición del gel de síntesis muy concreta.

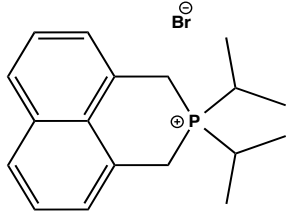
	ITQ-33 (Si/Ge=4,3)		ITQ-33 (Si/Ge=7,8)	
	Prep.	Calc.	Prep.	Calc.
<p>ADE / Si + Ge = 0,4</p> <p>NH₄F / Si + Ge = 0,4</p> <p>H₂O / Si + Ge = 3</p>		F.D.		



Tabla 4.8. Diagrama de fases obtenido empleando el ADEI como agente director de estructura y utilizando como única fuente de silicio, germanio y aluminio ITQ-33

La tabla 4.9 muestra que solo se forma ITQ-34 pura hasta determinadas relaciones Si/Ge. Mayores incrementos de Si en el medio de síntesis conducen a materiales de ITQ-34 con sólido amorfo. Lo que indicaría que la sílice no se incorpora a la zeolita ITQ-34 al sobrepasar una concentración determinada en el gel de síntesis.

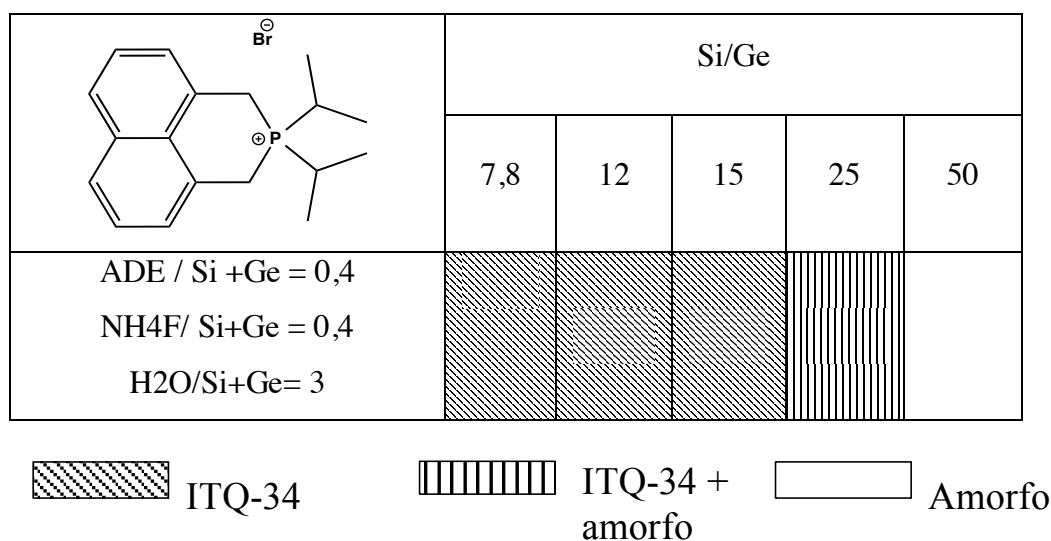


Tabla 4.9. Diagrama de fases obtenido empleando el ADEI como agente director de estructura y utilizando como fuente de silicio y aluminio ITQ-33 (Si/Ge=7,8) sin calcinar

4.3.3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL MATERIAL ITQ-34

Algunas de las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos pueden verse afectadas por las condiciones de síntesis empleadas. A continuación, se determinaron las siguientes propiedades como tamaño de cristal, composición o distribución de los elementos introducidos.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para el material ITQ-34 en las diferentes composiciones utilizadas se muestran en la figura 4.14.

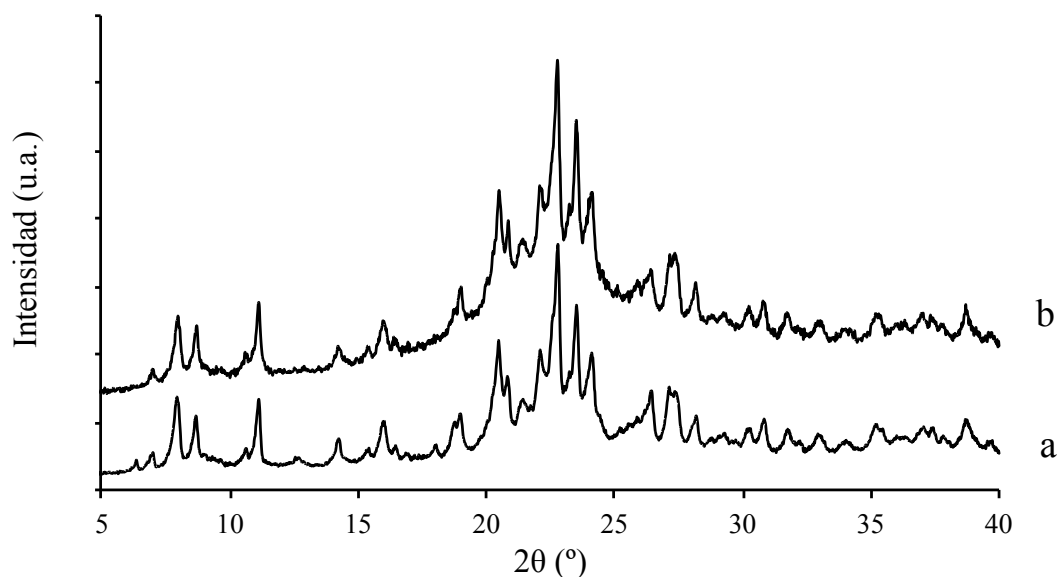


Figura 4.14. Patrones de difracción de rayos X obtenidos utilizando diferentes composiciones para el material ITQ-34, siendo a el material con una relación Si/Ge = 11 y b una relación Si/Ge = 19

Como se observa en los patrones de difracción de rayos X la muestra más cristalina es la obtenida con una relación Si/Ge = 11 que es la que se caracteriza a continuación.

El análisis químico del material cristalino sugiere que el ADE no sufre ningún tipo de descomposición durante la cristalización del sólido ya que se presenta relaciones muy similares a los valores teóricos calculados.

Muestra	%peso C	%peso P	C/P teor.	C/P exp.
ADE1	50,5	7,3	18	17,8
ITQ-34	20,8	3,05	18	17,6

Tabla 4.10. Datos obtenidos del análisis elemental del material ITQ-34 sintetizado.

En este sentido, para confirmar que el ADE1 se encuentra dentro de las cavidades del material obtenido y sigue intacto después de ser sometido a las condiciones de síntesis, se midieron los espectros de ^{31}P RMN de las muestras de ITQ-34 sintetizadas, figura 4.15. Se muestra que el desplazamiento químico de la señal de ^{31}P de la molécula orgánica utilizada como agente director de estructura coincide con el espectro de RMN de fósforo realizado al material cristalino obtenido, ITQ-34.

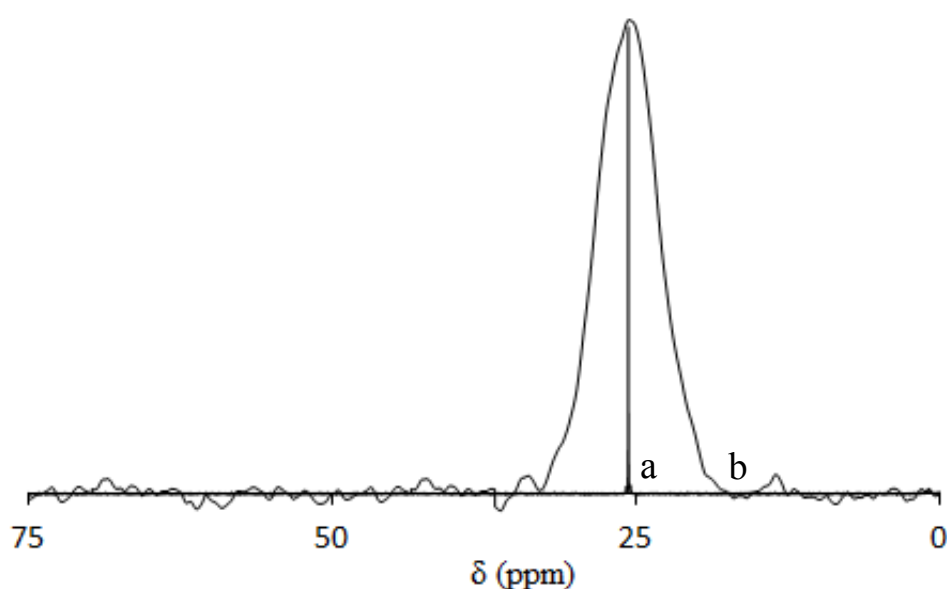
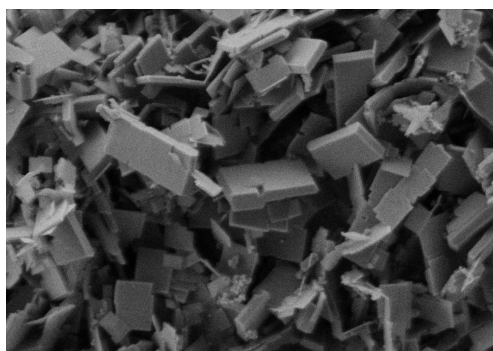


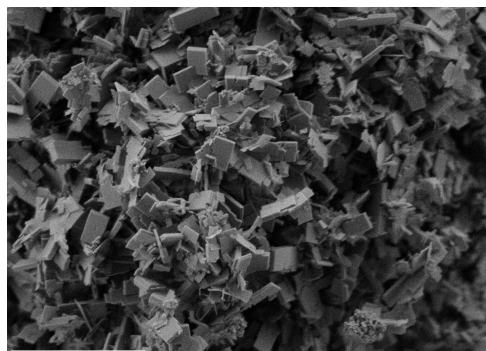
Figura 4.15. Espectros de ^{31}P -RMN siendo **a** el espectro correspondiente al ADE1 y **b** el espectro correspondiente a la zeolita cristalizada ITQ-34.

Para observar la morfología y el tamaño de los cristales se estudió mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), como se puede ver en la figura 4.16. En primer lugar, apartado A se muestran los cristales correspondientes a los materiales obtenidos con una relación Si/Ge = 11 y en el apartado B los obtenidos con una relación Si/Ge = 19. Se obtienen cristales de morfología laminar de tamaño comprendido entre 100 y 400 nm en ambos casos, en el plano laminar y entre 10 y 15 nm de espesor. En el apartado B, para los cristales sintetizados con mayor relación Si/Ge, se observa una pequeña cantidad de sólido amorfo que puede ser formado por la sílice introducida en el gel de síntesis para aumentar la relación Si/Ge y que no se ha incorporado al material.

A)



200nm



1μm

B)

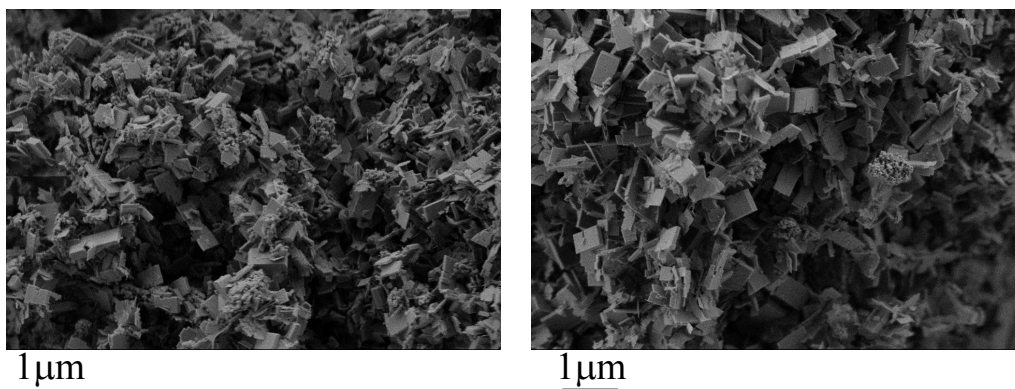


Figura 4.16. Imágenes FE-SEM del material ITQ-34 sintetizado sin calcinar.

El análisis termogravimétrico de la muestra ITQ-34 se muestra en la figura 4.17. En el gráfico se observa que la pérdida de peso asociado a la combustión del ADE ocluido en el interior de la zeolita es aproximadamente del 10%. El resto se queda obstruyendo los poros del material en forma de especies fosfato extra-red.

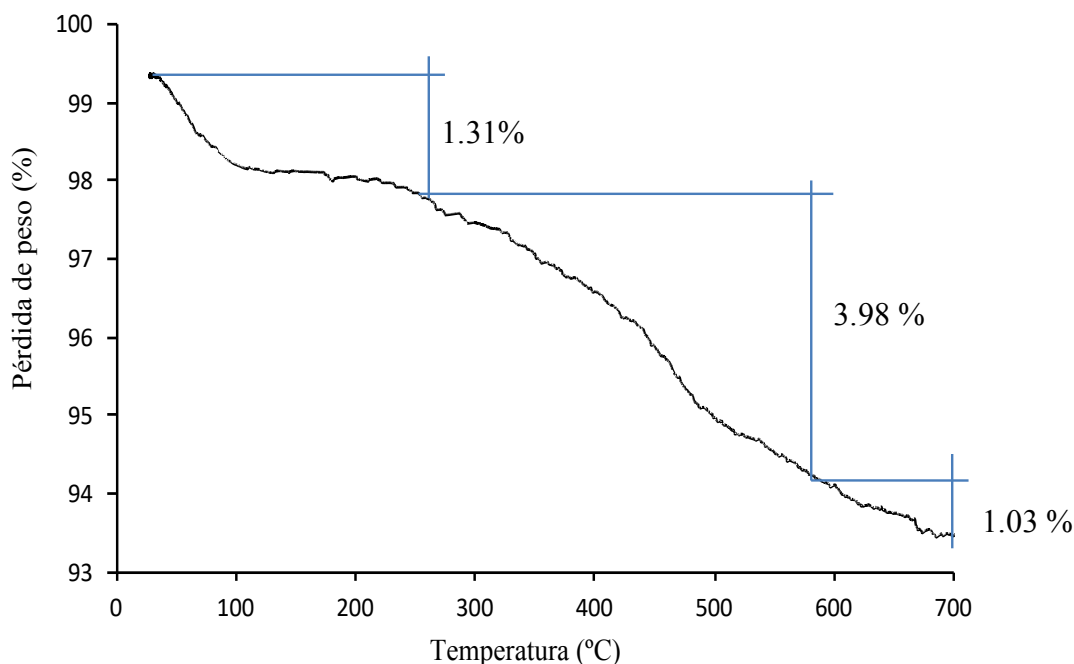


Figura 4.17. Análisis termogravimétrico de la muestra ITQ-34 sin calcinar.

4.3.4. CONCLUSIONES

En este apartado se la logrado sintetizar la zeolita ITQ-34 (ITR) empleando como agente director de estructura el nuevo catión orgánico fosforado sintetizado en esta tesis (ADE1).

Se ha empleado como fuente de silicio, germanio y aluminio la zeolita ITQ-33 (ITT). Por primera vez, se ha utilizado este procedimiento que permite la transformación de una zeolita en otra compartiendo las mismas unidades de construcción secundarias (D4R). Ya que hasta la fecha esta transformación solo se había descrito para materiales que compartían dobles anillos de 6 (D6R) como SBUs.

4.4. SINTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO EL ADE5 y ADE7 COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA: ESTRUCTURA MFI

4.4.1. INTRODUCCIÓN

Generalmente para la obtención de zeolitas se han estado utilizando cationes tetraalquilamonio como agentes directores de estructura.¹⁰⁸⁻¹¹⁰

Recientemente, se ha descrito el empleo de ADEs que contienen P, como los cationes tetraalquilsfosfonio y fosfaceno en lugar de los cationes tetraalquilamonio que se han estado utilizando para las síntesis de zeolita. Este fue un gran avance en este campo. En primer lugar, debido a la estabilidad de este tipo de moléculas en el medio y las condiciones de síntesis ya que no sufren la degradación de Hoffman por lo que se mantienen estables a lo largo de todo el periodo de cristalización. Por tanto, esto nos permite el empleo de condiciones de síntesis más severas. Y, en segundo lugar, dado que el fósforo es un elemento más fácilmente localizable que el nitrógeno se puede conocer el estado en el que se encuentra dentro de la zeolita y si se ha degradado o no durante la síntesis, por ejemplo, empleando la resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN).

La utilización de ADEs fosforados han dado lugar a nuevas estructuras zeolíticas.^{57,73,105,110,111} Sin embargo, la localización de los ADEs dentro de la estructura de la zeolita sigue siendo un desafío en la actualidad ya que hasta ahora ha requerido del uso de radiación de sincrotrón o difracción de rayos X de monocristal. La localización de los agentes directores de estructura en el interior de la matriz de la zeolita es una herramienta importante para comprender el mecanismo de formación de la estructura cristalina. Por lo tanto, el desarrollo de metodologías sencillas y accesibles para lograr la localización del ADE es hoy en día un desafío.

En este apartado de la tesis se describe la síntesis de zeolitas ZSM-5 utilizando como ADE cationes tetraalquilarsonio. Esto abre un nuevo camino en la síntesis de zeolitas ya que por primera vez se describe la síntesis de una zeolita utilizando un ADE basado en arsénico. Además, la mayor densidad electrónica asociada al arsénico con respecto al fósforo y al nitrógeno desempeñará un papel esencial en la localización del ADE por difracción de rayos X en polvo, una técnica habitual en los laboratorios de materiales. Además, la presencia de arsénico permite estudiar la evolución de los cationes orgánicos durante los procesos de calcinación y reducción de los agentes directores de estructura por medio de la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS).

Como se ha comentado, los cationes tetralquilamonio y en menor medida tetraalquilfosfonio son los más utilizados como ADES en síntesis de zeolitas. Desafortunadamente, los bordes de absorción de rayos X de los átomos de N o P están en energías muy bajas y, por lo tanto, sus espectros XAS no se pueden medir fácilmente. Por otro lado, en este apartado se describe como los átomos pesados de arsénico (As) presentes en la forma AsR_4^+ permiten su caracterización por XAS en el borde del arsénico. En este sentido, el catión orgánico que contiene As, ya sea en su forma cristalizada o atrapado dentro de los canales del material después de la síntesis hidrotérmal, puede ser caracterizado por XAS, y permite verificar la estabilidad de las especies de As durante la síntesis de zeolita y su evolución durante los procesos de calcinación y/o reducción para eliminar el volumen de microporo de las zeolitas.

4.4.2. CONDICIONES DE SÍNTESIS

En este apartado se han sintetizado diferentes cationes orgánicos basados en arsénico, ver Figura 4.18.

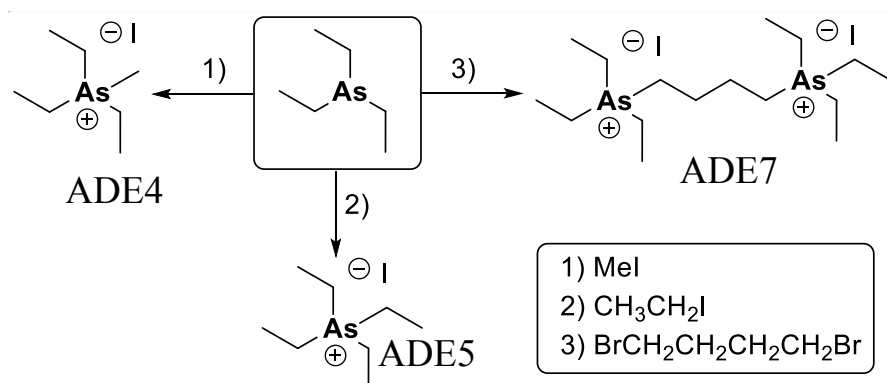


Figura 4.18. Esquema de síntesis de los cationes tetralquilarsonio obtenidos.

Los espectros de ^{75}As -RMN de líquidos de cada una de las moléculas monocatónicas orgánicas sintetizadas, figura 4.19, muestran claramente el efecto cuadrupolar del arsénico. Aunque los desplazamientos químicos de los espectros de ^{75}As -RMN aparecen en el rango de 235-245 ppm, se observa como afecta la simetría en la molécula en cada caso. Así, el ADE4 de menor simetría presenta un espectro de ^{75}As -RMN con una anchura a media altura ($LW_{1/2}$) de 1700 Hz mientras que el ADE5 que tiene una simetría más alta muestra una anchura a media altura ($LW_{1/2}$) de 230 Hz. Así, la anchura a media altura de la señal de ^{75}As -RMN puede emplearse para, al menos de forma cualitativa, entender la simetría alrededor del núcleo de As del ADE incorporado en la zeolita. Además, de para confirmar que la molécula se encuentra intacta dentro de la matriz del material después de la síntesis.

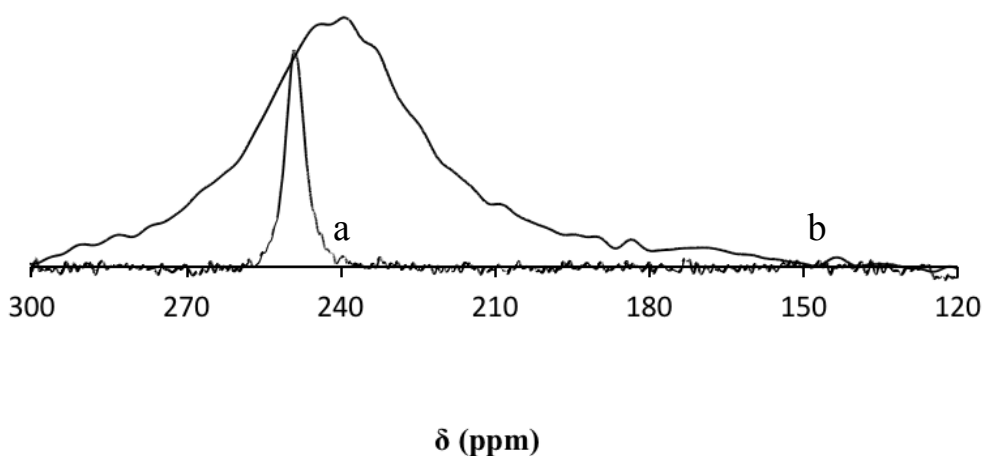
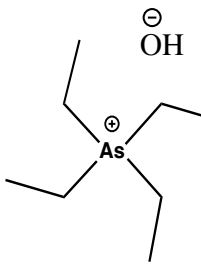


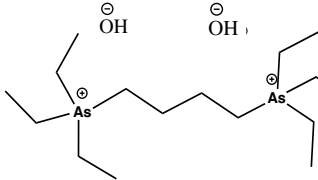
Figura 4.19 Espectros de ^{75}As de los cationes orgánicos ADE5 (a) y ADE4 (b).

La síntesis de zeolitas empleando los nuevos cationes ADE5 y ADE 7 se realizaron empleando aniones fluoruro F^- como agente movilizador de la sílice a 175°C de temperatura y distintos tiempos de cristalización. A pesar de estudiar un amplio rango de condiciones y composiciones, únicamente se obtuvieron sólidos cristalinos a tiempos de síntesis altos (21 días). Como se observa en las tablas 4.11A y 4.11B.

$T^a(^{\circ}\text{C})$ 175	OSDA/Si = 0.2 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 10$ $\text{F}/\text{Si} = 0.4$				
ADE5	Tiempo (días)		7	15	21
	Si/Ge	5			
		∞			
	Si/Ga	15			
		30			
	Si/Al	15			
		25			
	Si/B	15			
		25			

Amorfo
 ZSM-5

Tabla 4.11A. Diagrama de fases obtenido empleando el ADE5 como agente director de estructura en las condiciones especificadas.

$T^a(^{\circ}\text{C}) = 175$	OSDA/Si = 0.2 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 10$ $\text{F}/\text{Si} = 0.4$				
ADE7	Duración (días)		7	15	21
	Si/Ge	5			
		∞			
	Si/Ga	15			
		30			
	Si/Al	15			
		25			
	Si/B	15			
		25			

Amorfo
 ZSM-5

Tabla 4.11B. Diagrama de fases obtenido empleando el ADE7 como agente director de estructura en las condiciones especificadas.

Se observa que el ADE5 permite obtener la zeolita ZSM-5 en un rango de composiciones de gel mucho más amplio que el ADE-7, lo que podría indicar que la geometría del ADE-5 se puede alojar en las cavidades del material ZSM-5 de forma mucho más efectiva que el ADE-7. No obstante, en general, ADEs dicatiónicos necesitan tiempos de cristalización más largos que ADEs monocatiónicos y requieren una mayor organización de la red de sílice que compensan el catión al tener que compensar dos cargas simultáneamente, además de acomodar el catión en su interior.

4.4.3. PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS DE MATERIAL ZSM-5

Algunas de las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos pueden verse afectadas por las condiciones de síntesis empleadas o por los heteroátomos introducidos. A continuación, se describen algunas de estas propiedades de los materiales obtenidos, tales como tamaño o forma del cristal, composición o distribución de los elementos introducidos.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para el material ZSM-5 en las diferentes composiciones utilizadas se muestran en la figura 4.20. Se puede observar como independientemente de la composición química de los materiales se obtiene únicamente la zeolita ZSM-5.

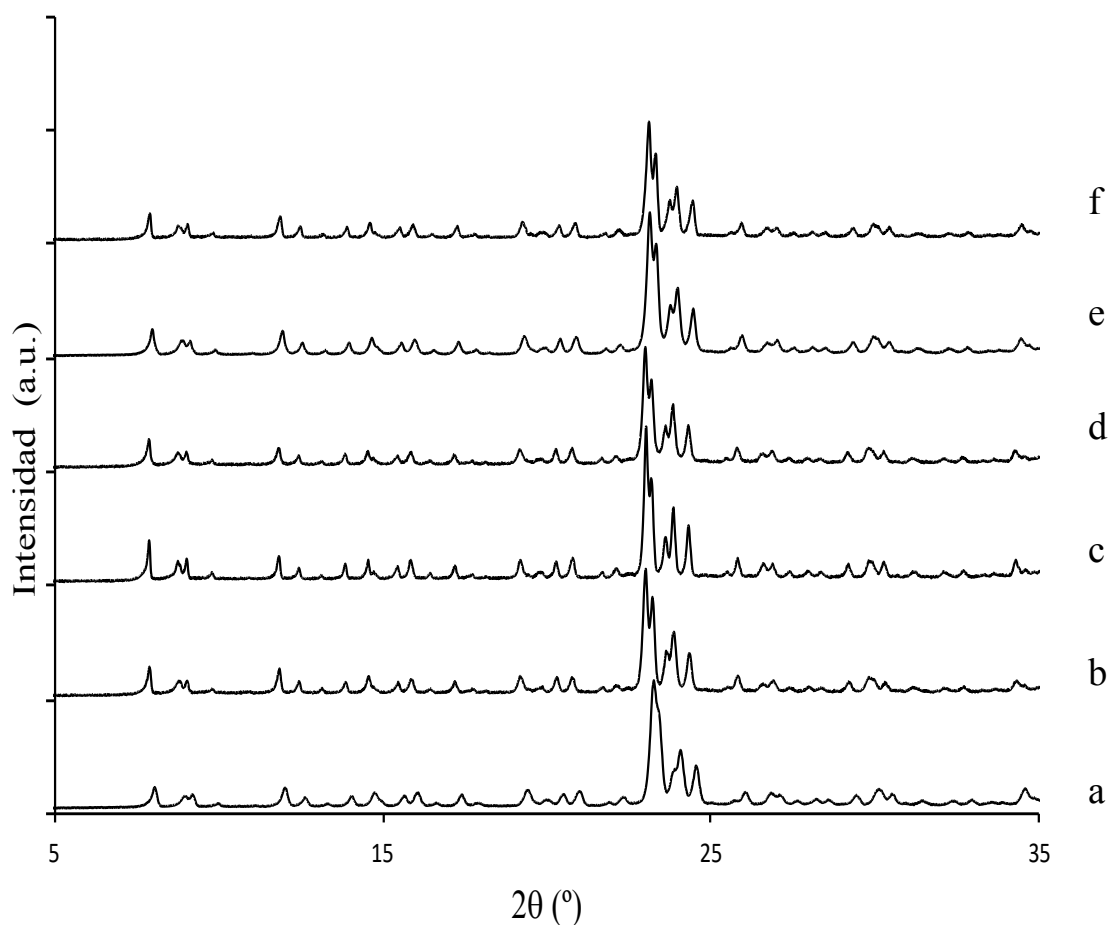
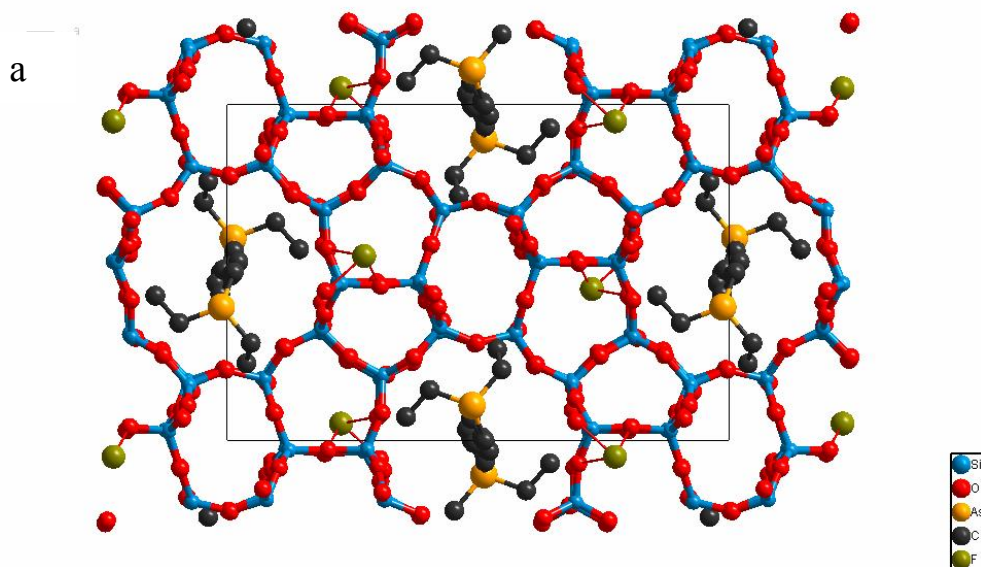


Figura 4.20 Patrones de difracción de rayos X de los materiales MFI obtenidos siendo a) Si-ZSM-5, b) Al-ZSM-5, c) Ge-ZSM-5, d) GeGa-ZSM-5, e) Ga-ZSM-5, f) B-ZSM-5

Como ya se indicó anteriormente, la presencia de un átomo pesado, como el arsénico en el ADE puede facilitar la localización del agente director de estructura en el interior de la zeolita mediante técnicas de difracción. En este trabajo se ha localizado el ADE5 en la zeolita Si-ZSM5 empleando difracción de rayos X de polvo (figura 4.21a).

Para ello, se ha partido de la estructura ortorrómbica de la zeolita ZSM-5 descrita para este material recién preparado, excluyendo el componente orgánico, como punto de partida,¹¹² se calculó el mapa de Fourier de la zeolita conteniendo el catión orgánico en el material utilizando los programas FullProf y GFourier. Este mapa, figura 4.21b, permite localizar el átomo de arsénico, debido a su gran densidad electrónica, así como una ubicación aproximada de los 4 átomos de C conectados a As (Figura 4.21b). Los 4 átomos de carbono restantes se posicionaron cerca de los anteriores y se impusieron restricciones geométricas antes del refinamiento de la estructura. Finalmente, se situó un anión flúor cerca del anillo 4, ya que se ha descrito ampliamente que los aniones F^- tienden a ubicarse cerca de esas unidades.¹¹³



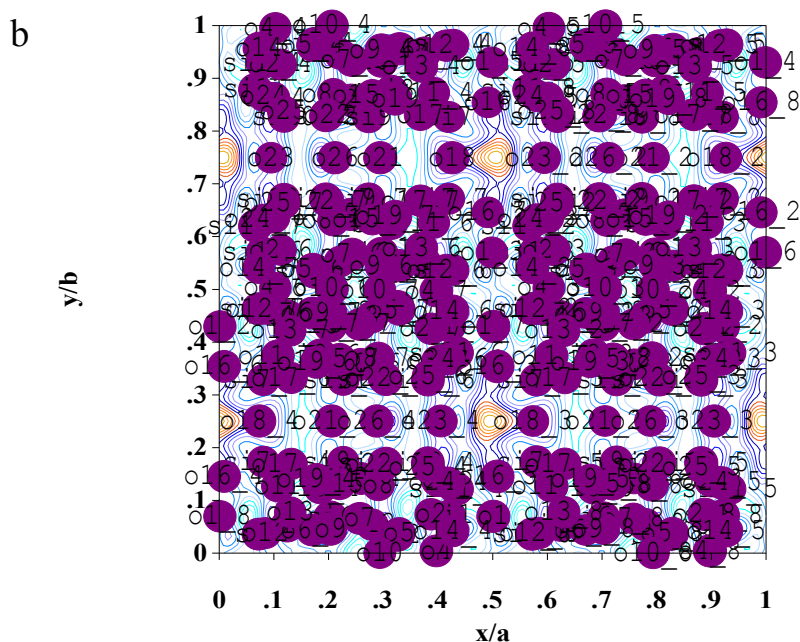


Figura 4.21 a) Estructura de la zeolita Si-ZSM-5 con el catión ADE5 en el interior del material. b) Mapa de Fourier. Los círculos púrpuras corresponden a los átomos de la estructura (Si y O). Las líneas naranjas indican las regiones con mayor densidad electrónica, que se han atribuido al As.

Finalmente, la estructura se refino utilizando el programa FullProf hasta obtener un ajuste óptimo del diagrama experimental de difracción de rayos X, siendo los valores residuales ($R_{wp} = 14.1$, $R_{exp} = 2.36$, $RB = 7.70$, $RF = 5.26$), así como un buen ajuste entre los patrones experimentales y calculados, figura 4.22. La unidad asimétrica de ZSM-5 está compuesta por 21 átomos de silicio y 38 de oxígeno, lo que implica 59 átomos y 25 ADEs alojados en su interior.

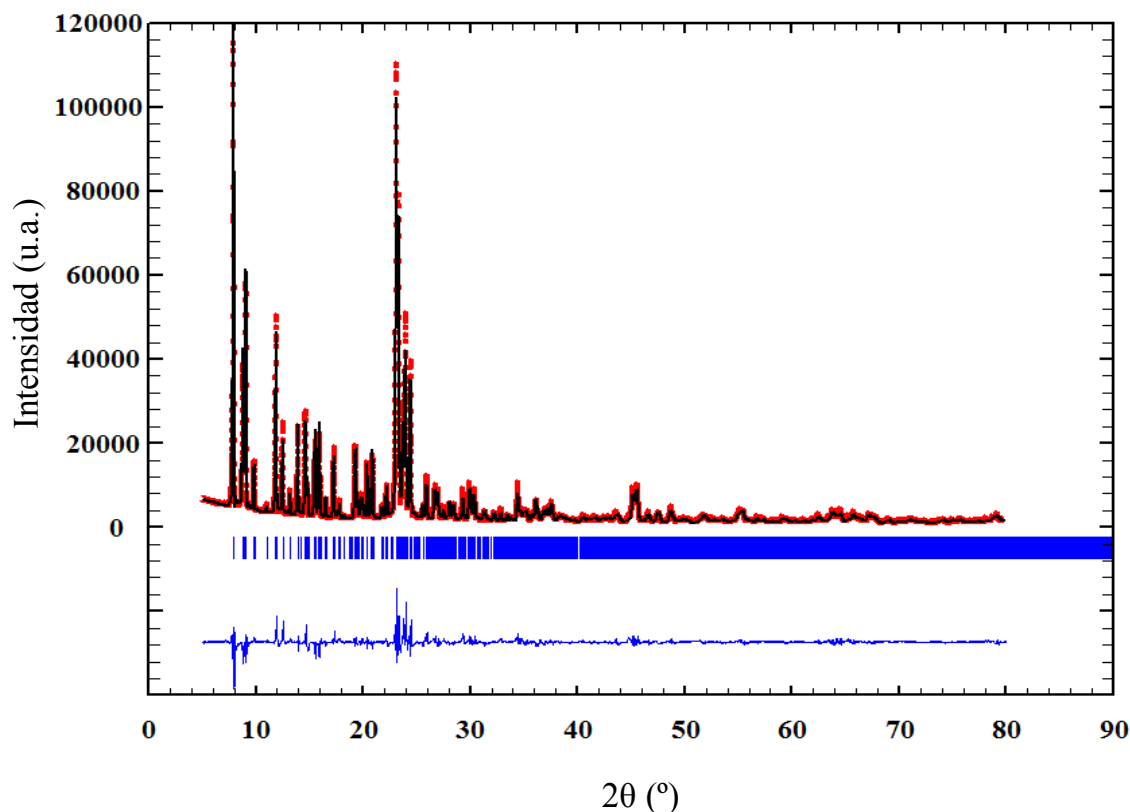


Figura 4.22 Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la zeolita ZSM-5 recién preparada. Patrones de PDRX observados (círculos rojos) y calculados (línea negra) y perfil de diferencia (abajo, en azul). Las marcas azules cortas debajo del patrón dan las posiciones de las reflexiones de Bragg.

Los análisis químicos de los materiales cristalinos muestran que el ADE está intacto después de la cristalización de los materiales ya que los valores experimentales de la relación C/As son muy similares a los valores teóricos como se muestra en la tabla 4.12.

Muestra	%peso C	%peso As	C/As teor.	C/As exp.
ADE5	20,35	30,24	8	9,17
Si-ZSM-5	5,76	4,18	8	8,59
Al-ZSM-5	5,74	4,53	8	7,89
Ge-ZSM-5	5,41	4,06	8	8,31
Ga-ZSM-5	5,75	4,46	8	8,04
B-ZSM-5	5,92	4,48	8	8,24
ADE7	33,10	22,8	8	9,05
Si-ZSM-5	6,64	4,26	8	9,72

Tabla 4.12. Análisis químico de los cationes orgánicos utilizados como ADEs y de los materiales cristalinos obtenidos.

Además, se confirmó que el ADE5 que no se incorpora al sólido es estable en el medio de síntesis. Para ello, se estudió el ^1H -RMN del medio de síntesis recuperado mediante filtración, figura 4.21.

Se observa que el desplazamiento químico del espectro de la molécula orgánica antes de introducirla en el gel de síntesis y el espectro realizado a las aguas madre después del filtrado del sólido cristalino son coincidentes.

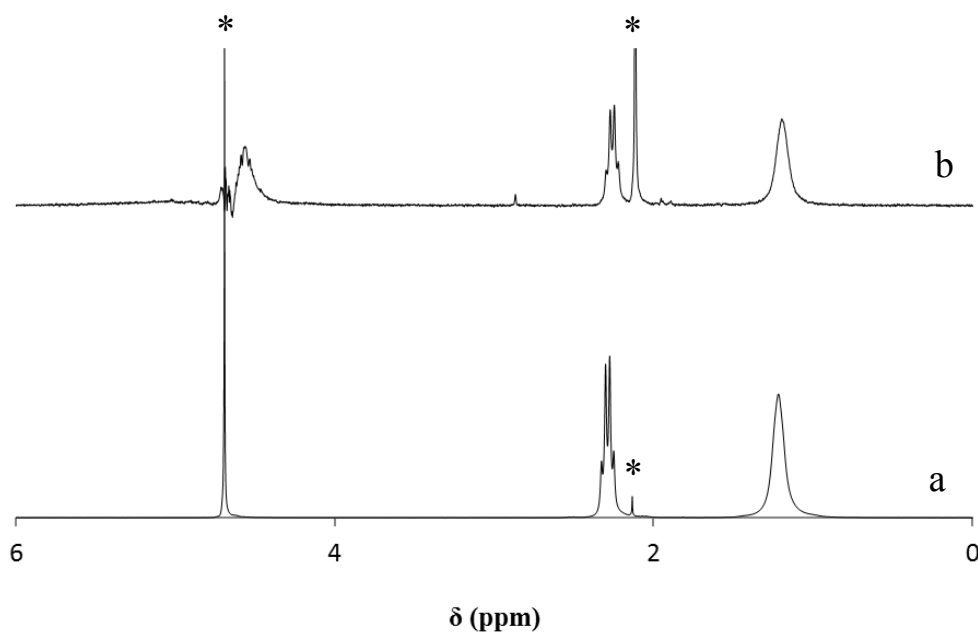


Figura 4.21 Espectros de ^1H RMN de líquidos del ADE5 (a) y de las aguas de filtrado del sólido ZSM-5 (b). Siendo los asteriscos (*) picos correspondientes a disolventes presentes en la muestra.

Se estudió la morfología y el tamaño de los cristales mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), figuras 4.22 a 4.26. Se observa la formación de cristales muy grandes en todos los casos e independientemente de la composición del material. La forma de los mismos si que varia ligeramente dependiendo del heteroátomo introducido en cada caso.

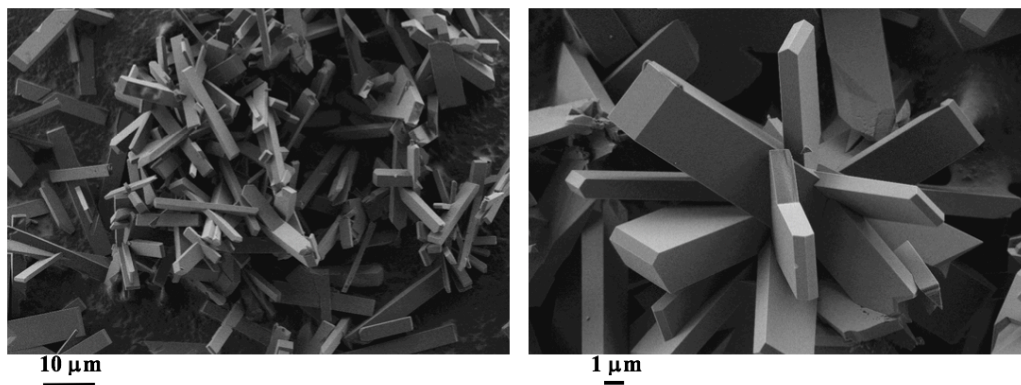


Figura 4.22 Imágenes FE-SEM del material Si-ZSM-5 sin calcinar

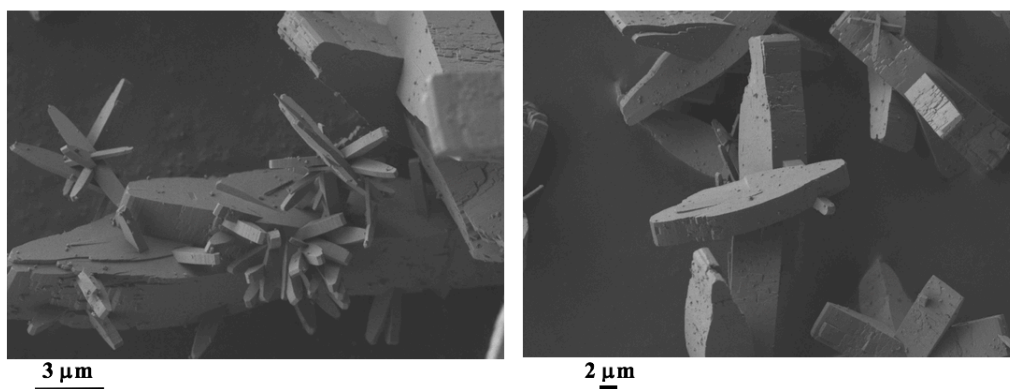


Figura 4.23 Imágenes FE-SEM del material Al-ZSM-5 sin calcinar

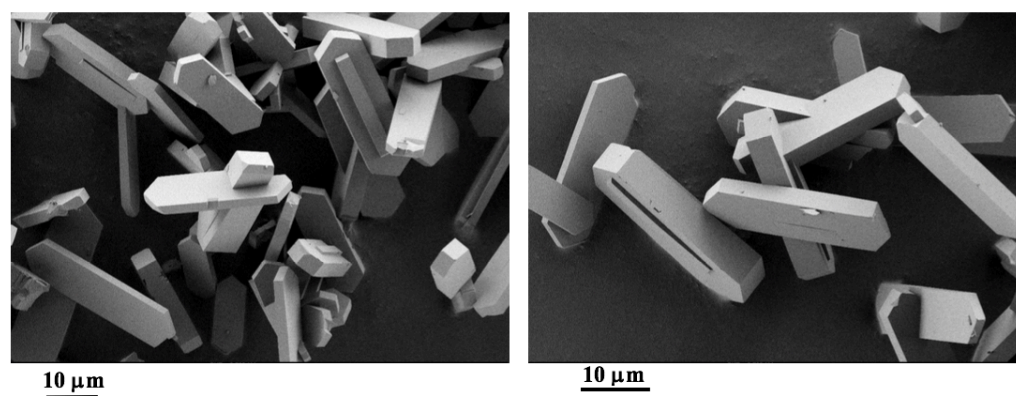


Figura 4.24 Imágenes FE-SEM del material Ge-ZSM-5 sin calcinar

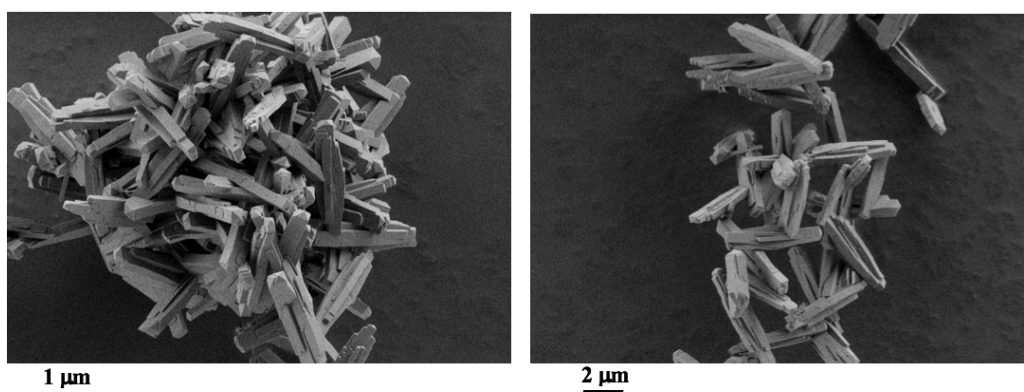


Figura 4.25 Imágenes FE-SEM del material Ga-ZSM-5 sin calcinar

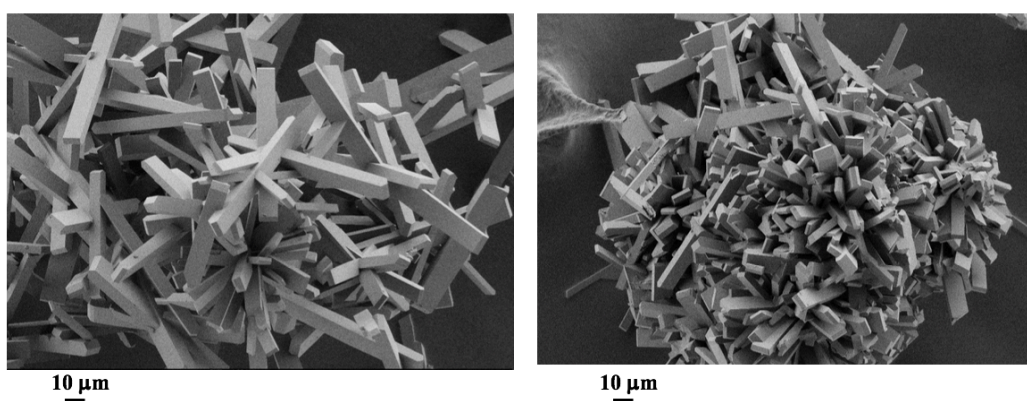


Figura 4.26 Imágenes FE-SEM del material B-ZSM-5 sin calcinar

Los análisis termogravimétricos de las muestras ZSM-5 con los diferentes heteroátomos incorporados se muestran a continuación. Se puede observar que las muestras que contienen heteroátomos trivalentes como Al, Ga o B (figuras 4.28, 4.30 y 4.31 respectivamente) tienen una menor pérdida de peso (7,3%, 8,2% y 8,9 respectivamente) y a mayor temperatura (600 °C) que los materiales que contienen únicamente elementos tetravalentes

(figuras 4.27 y 4.29) que presentan una pérdida de peso del 14,3% y 12,5% respectivamente y alrededor de 450°C.

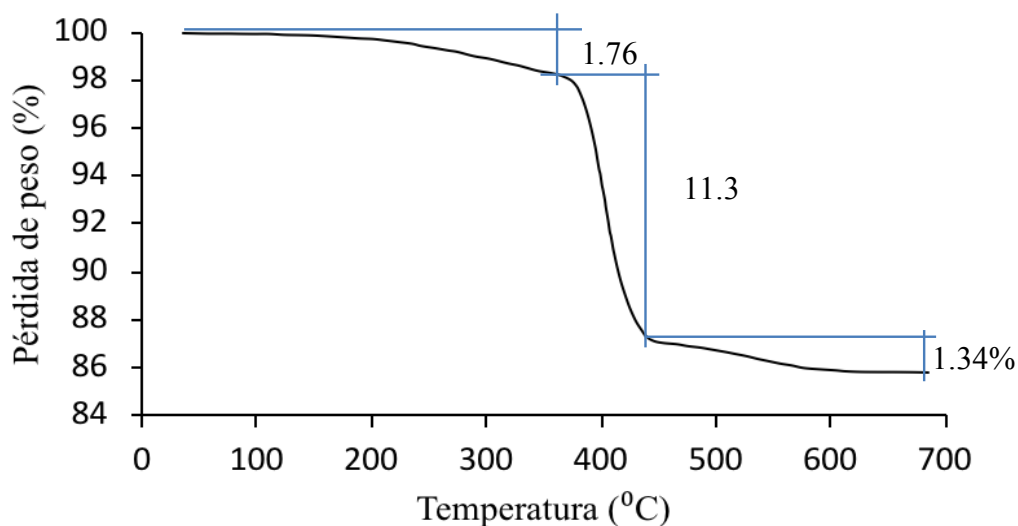


Figura 4.27 Análisis termogravimétrico de la muestra Si-ZSM-5 sin calcinar.

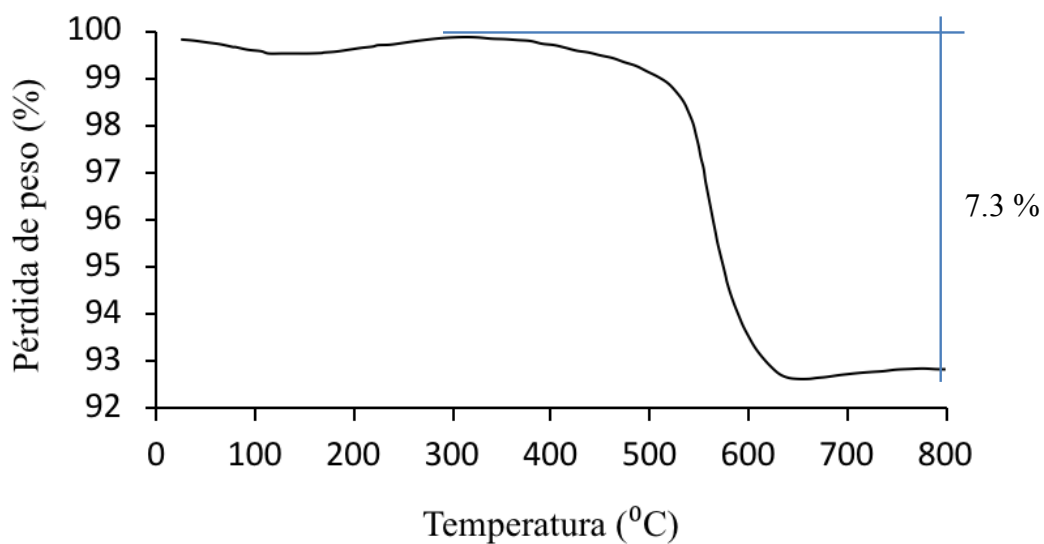


Figura 4.28 Análisis termogravimétrico de la muestra Al-ZSM-5 sin calcinar.

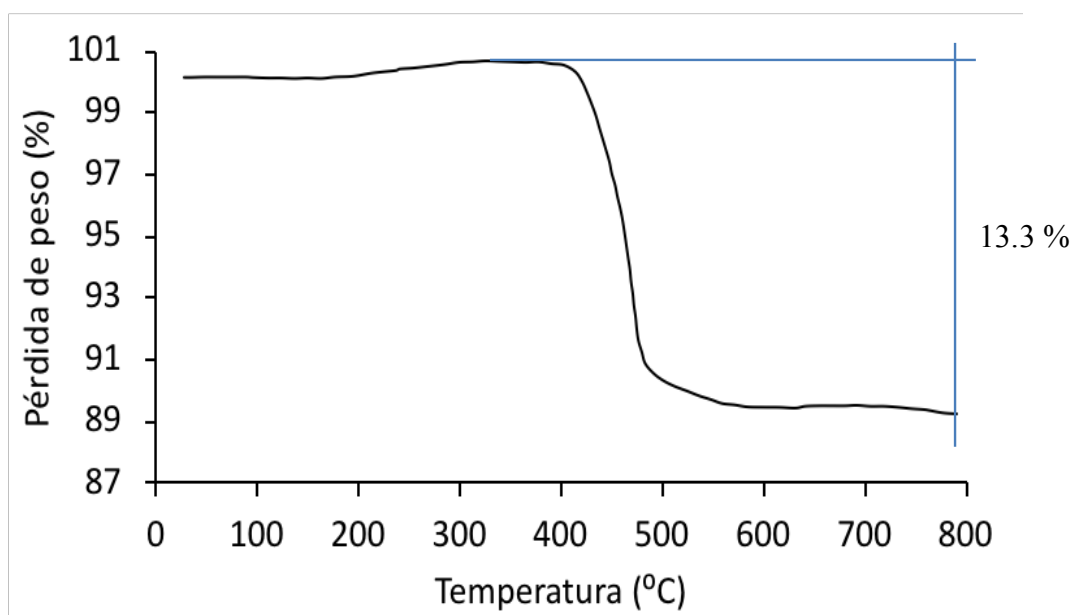


Figura 4.29 Análisis termogravimétrico de la muestra Ge-ZSM-5 sin calcinar.

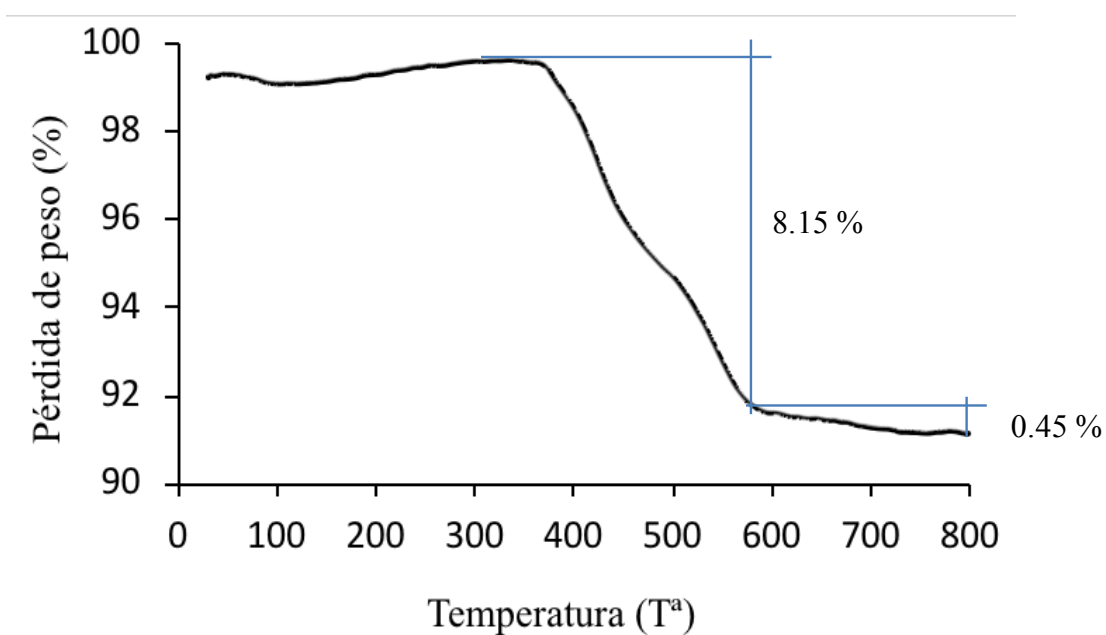


Figura 4.30 Análisis termogravimétrico de la muestra Ga-ZSM-5 sin calcinar.

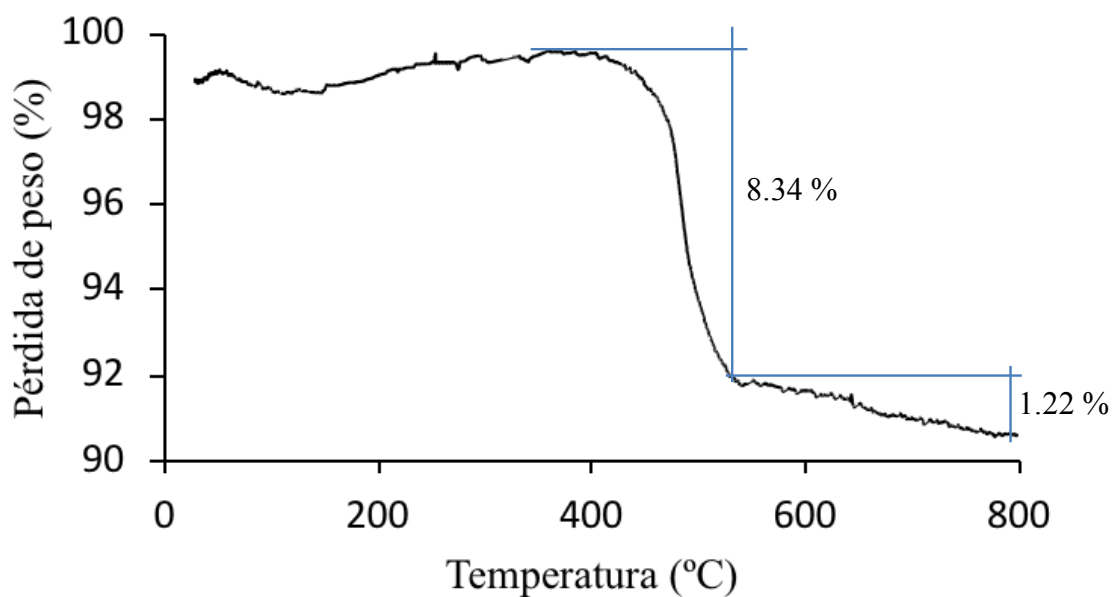


Figura 4.31 Análisis termogravimétrico de la muestra B-ZSM-5 sin calcinar.

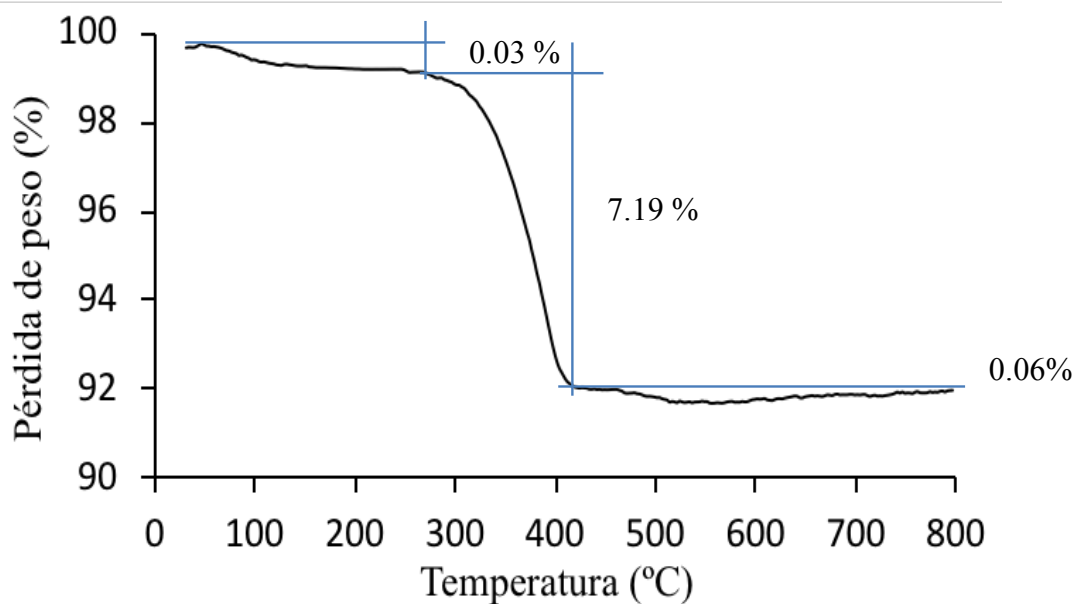


Figura 4.32 Análisis termogravimétrico de la muestra Si-ZSM-5 sin calcinar obtenido con el ADE7.

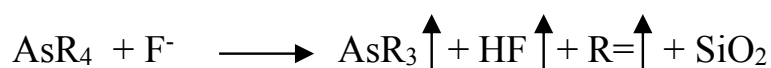
Esta diferencia en la pérdida de peso en los análisis termogravimétricos puede ser debido a que los elementos trivalentes incorporados en la red de la zeolita compensan la carga del arsénico y por este motivo la temperatura de descomposición del ADE es mayor que cuando es compensado por aniones fluoruro (o oxifluoruro de red) quedando retenido en el interior del material después de la calcinación. Para ello se realizan unos análisis de ICP de las muestras frescas y calcinadas para calcular la cantidad de elementos trivalentes y tetravalentes presentes en la muestra antes y después del tratamiento térmico a 550°C. Los resultados se muestran en la tabla 4.13.

Muestras sin calcinar								
Materiales	%As	%Ge	T(III)	%Si	Si/T (III)	Si/T (IV)	As/T (III)	
Si-ZSM-5	5,76	-	-	43,3	-	-	-	
Al-ZSM-5	5,74	-	1,50 ¹	40	25,7	-	1,09	
Ge-ZSM-5	5,41	11,6	-	39	-	8,65	-	
Ga-ZSM-5	5,75	-	3,08 ²	40	32,2	-	1,05	
B-ZSM-5	5,92	-	4,17 ³	41	3,76	-	0,16	
Muestras calcinadas								
Materiales	%As	%Ge	T(III)	%Si	Si/T (III)	Si/T (IV)	As/T (III)	% As pérdida
Si-ZSM-5	0,15	-	-	40,3	-	-	-	0,16
Al-ZSM-5	3,40	-	1,50 ¹	40	31,4 ¹	-	0,82 ¹	3,4
Ge-ZSM-5	0,15	11,6	-	37,1	-	7,07	-	0,16
Ga-ZSM-5	2,33	-	2,70 ²	39,9	45,7 ²	-	0,80 ²	2,33
B-ZSM-5	3,07	-	4,02 ³	40,5	35,2 ³	-	0,11 ³	3,1

Siendo que ¹T(III) se refiere a Al, ²T(III) se refiere a Ga y ³T(III) se refiere a B

Tabla 4.13. Análisis químico de las muestras sin calcinar y calcinadas de los materiales sintetizados utilizando como agente director de estructura el ADE5.

Se observa como las muestras Si-ZSM-5 y Ge-ZSM-5 que no contienen elementos trivalentes en su composición pierden casi todo el arsénico durante la calcinación. Esto indica, que la descomposición del ADE tiene lugar antes de la combustión del material orgánico que lo acompaña. Por lo que se puede sugerir que la descomposición del ADE en estas muestras transcurre a través de un proceso similar a una degradación de Hoffman, esquema 4.1:



Esquema 4.1. Esquema de reacción de la descomposición del ADE5 en zeolitas Si- ZSM-5 y Ge-ZSM-5.

Mientras que esta misma reacción esta menos favorecida en zeolitas cargadas, quedando especies oxidadas de arsénico en el interior de la zeolita, esquema 4.2:



Esquema 4.2. Esquema de reacción de la descomposición del ADE5 en zeolitas ZSM-5 con elementos trivalentes en su estructura.

En este trabajo se planteó el estudio de las especies de arsénico generadas durante la calcinación, así como de los heteroátomos incorporados en la zeolita (solo Ga-ZSM-5) mediante XAS.

En primer lugar, se recristalizó el ADE como se ha descrito en el capítulo 3, apartado 3.1.2.2.3. Una vez obtenidos los cristales de la molécula orgánica, ADE5, se resolvió su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal. La figura 4.33 muestra la estructura del ADE5 en estado sólido, la cual presenta desorden asociado a la rotación de los grupos etilo. El objetivo principal de este estudio es obtener las distancias y los ángulos precisos, principalmente carbono-arsénico, de esta molécula. Ya que jugará un papel fundamental en la localización del ADE en el interior de la zeolita. Todos los datos cristalográficos se muestran en el anexo 1 de esta tesis doctoral. De este modo, se puede utilizar el ADE5 como patrón de referencia en las medidas de XAS para conocer el entorno del arsénico.

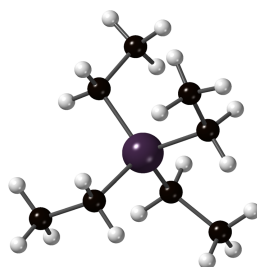


Figura 4.33 Estructura de rayos X del ADE5, donde se ha omitido el anión yoduro.

Los datos obtenidos muestran que las distancias C-As son de 1.910 Å y todas iguales. Conocer estos datos ha permitido utilizar el ADE5 como patrón para el análisis de EXAFS como se verá más adelante.

En segundo lugar, se estudió la zeolita Ga-ZSM-5 sintetizada en los bordes K de galio (Ga) a 10367 eV y arsénico (As) a 11867 eV.

Se investigaron las zeolitas As@MFI sometidas a tres tratamientos diferentes para evaluar la formación de especies de As y de Ga: en primer lugar se realizó una calcinación al 20% de O₂ diluido en He hasta 600 °C a 10 °C/min y posteriormente enfriado a temperatura ambiente cuando se realizó la adquisición de datos; en el segundo experimento se realizó una reducción a 600 °C bajo un flujo de He con un 5% de H₂ y por último se realizó una calcinación y reducción sucesiva la misma muestra siguiendo la misma condición de los tratamientos anteriores (20% de O₂ y 5% de H₂ diluido en He para el tratamiento de calcinación y reducción, respectivamente; 600 °C a 10 °C/min y medidas a temperatura ambiente). Se adquirieron al menos 3 espectros en cada condición experimental para garantizar la reproducibilidad espectral y una buena relación señal / ruido. La normalización de los espectros y la extracción de la función $\chi(k)$ se realizaron utilizando IFEFFIT.¹⁰⁸ La fase y las amplitudes se calcularon mediante el código FEFF6. La media ponderada de la

función $\chi(k)$ fue calculada mediante la transformada de Fourier utilizando una ventana de apodización de tipo Hanning en el $\Delta k = 2 - 12 \text{ \AA}^{-1}$, para el borde del arsénico (As) y de $2.3 - 13 \text{ \AA}^{-1}$ para el borde del galio (Ga), respectivamente. El arsénico metálico ($G_0 = 11867 \text{ eV}$) y Ga_2O_3 ($G_0 = 10372 \text{ eV}$) se utilizaron como estándares para la calibración de energía y la alineación de datos.

Estudios XAS en el borde K de arsénico (As)

Se estudió el estado de oxidación y el entorno local del arsénico As en el catión orgánico ADE5 en su forma cristalizada mediante XAS (Figura 4.34). Los estándares con estado de oxidación y estructura conocidos como son As (0), As_2O_3 y As_2O_5 se midieron y compararon en la figura 4.33 para permitir una caracterización adecuada del compuesto basado en As. No se pueden observar características relacionadas con los óxidos de As (III) y (V) o en estado metálico en el espectro de XANES normalizado del compuesto ADE5, que presentan características y oscilaciones de la línea blanca bastante diferentes más allá del límite en comparación con los estándares, de acuerdo con hipótesis de otras técnicas sobre la pureza del catión ADE5.

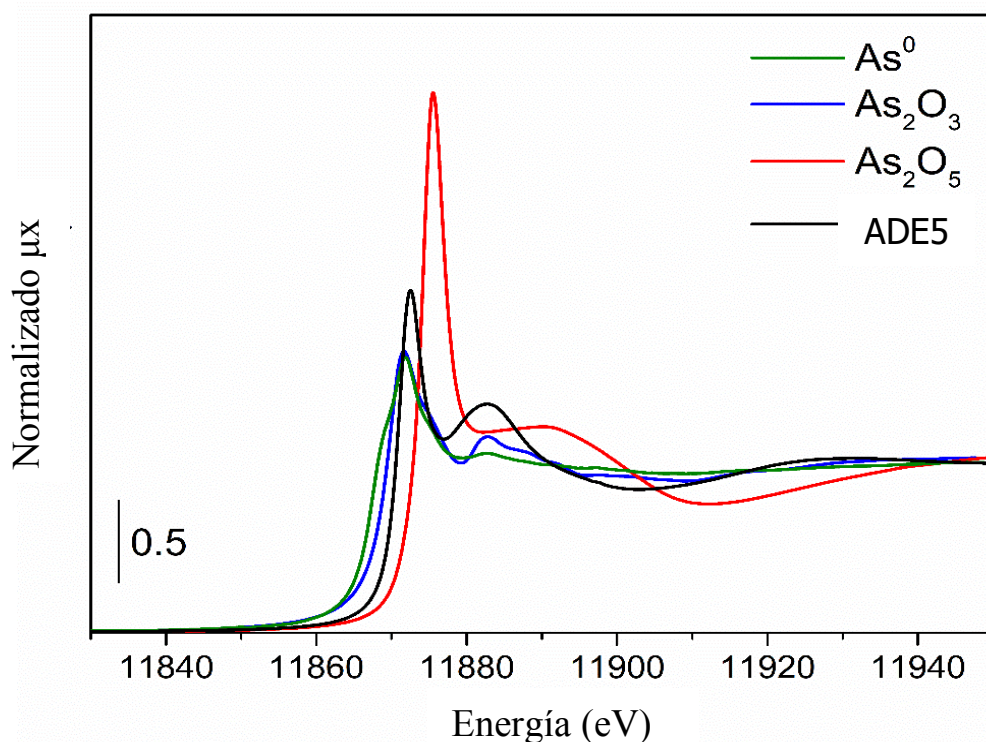


Figura 4.34 Espectros XANES normalizados en el borde del arsénico As (K-edge) para el ADE5 cristalizado y los estándares utilizados.

Al ajustar los datos EXAFS del compuesto ADE5 con la contribución de As – C, se obtuvo un número de coordinación de alrededor de 4 en el material sintetizado, con distancias de $1.932 \pm 0.005 \text{ \AA}$ (Tabla 4.11). Esta distancia se corresponde con la estructura cristalográfica del catión ADE5 resuelta por DRX de monocristal (distancia As-C= 1.910 \AA). Las zeolitas sintetizadas se estudiaron para comprobar la estabilidad química y térmica del ADE después de la cristalización del material As-ZSM-5. Después del proceso de cristalización, el espectro de XANES normalizado del material ZSM-5 conteniendo As ocluido en su

interior en forma de catión orgánico ADE5 mostró una posición de borde similar y unas características cercanas del borde del catión orgánico, lo que confirma que las moléculas del ADE5 son estables durante la síntesis de zeolitas, como se observa en la figura 4.35a.

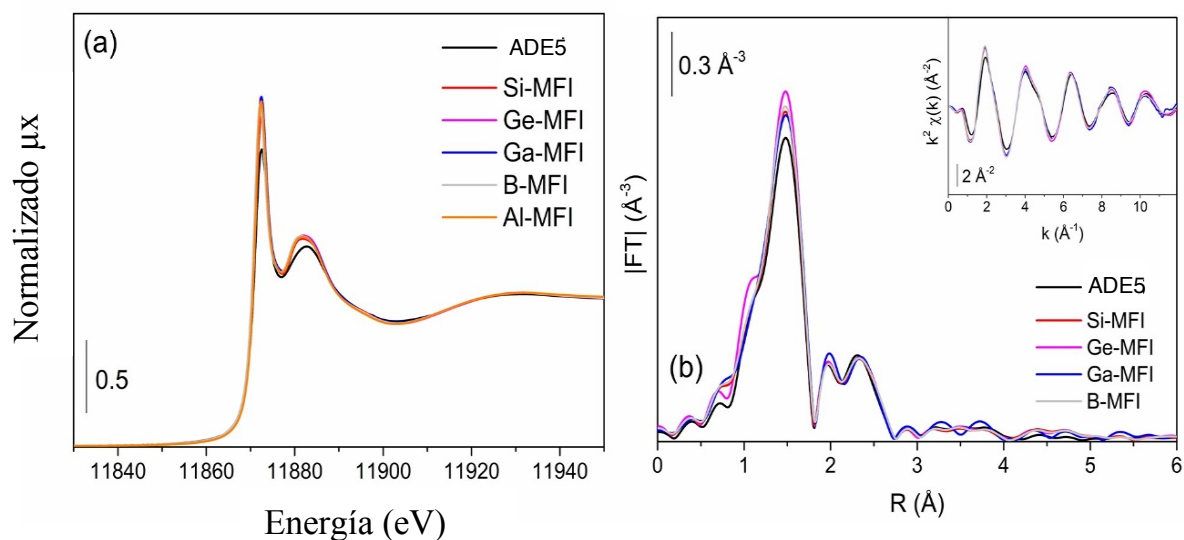


Figura 4.35 (a) Espectros XANES normalizados en el borde del arsénico (*As K-edge*) y (b) $|FT|$ de k^2 ponderadas (k) funciones de ADE5 cristalizado y el material MFI fresco. Se muestran en la figura (b) la representación de las funciones $\chi(k)$ ponderadas en k^2 de los datos mostrados.

Además, todas las muestras sintetizadas presentan datos de espacio K y R similares (figura 4.35b), lo que demuestra un entorno local no xx al incorporar el ADE5 en la zeolita MFI independientemente de la composición del gel de síntesis. La información estructural derivada de los espectros de EXAFS se

presenta en la tabla 4.14 y el ajuste de datos se muestra en la figura 4.36.

Muestra	N_{As-C}	R_{As-C} (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)	R-factor
ADE5	3.5 ± 0.2	1.932 ± 0.005			0.00877
Si-ZSM-5	3.9 ± 0.2	1.936 ± 0.004			0.00653
Ge-ZSM-5	4.2 ± 0.2	1.937 ± 0.004	0.0018 ± 0.0004	7.7 ± 0.3	0.00909
Ga-ZSM-5	3.9 ± 0.4	1.938 ± 0.009			0.01567
B-ZSM-5	3.9 ± 0.2	1.940 ± 0.003			0.00634

Tabla 4.14. Resumen de los parámetros optimizados mediante el ajuste de los datos EXAFS del ADE5 cristalizado y sintetizado como As-ZSM-5^a

^aSe adoptó un ajuste simultáneo de los espectros, fijando los valores σ^2 y ΔE_0 ; los ajustes se realizaron en la primera capa de coordinación ($\Delta R = 2.0-3.0$ Å) sobre FT de las funciones k (k) ponderadas por $k^1k^2k^3$ realizadas en el intervalo $\Delta k = 2.0-12.0$ Å⁻¹, dando como resultado un número independientes de los parámetros $2\Delta R\Delta k / \pi = 31.0$.

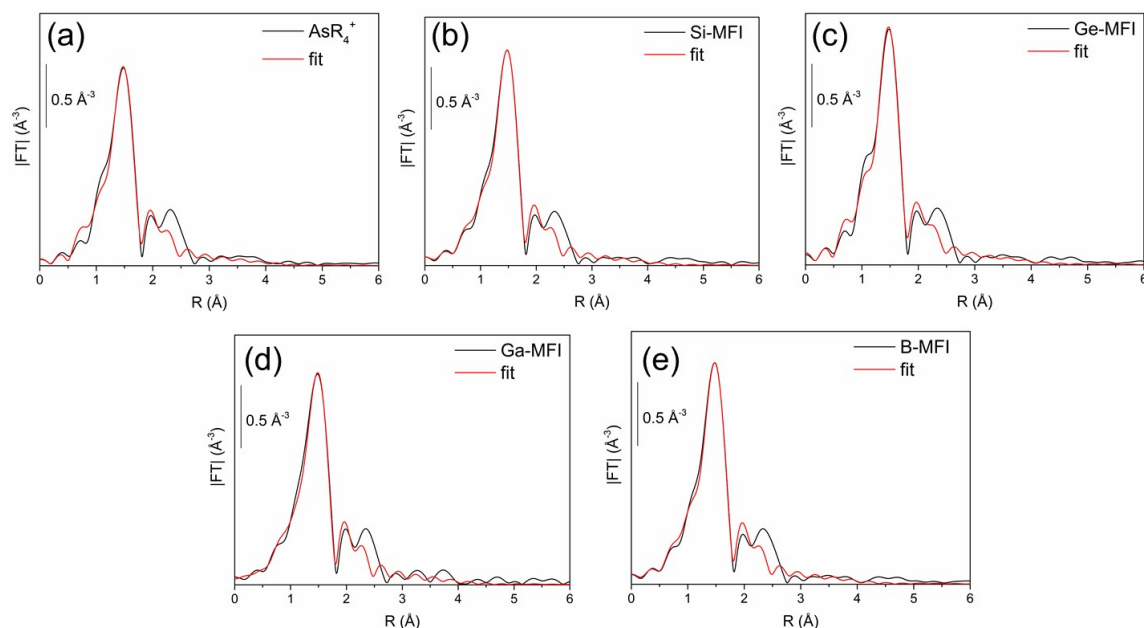


Figura 4.36 Ajustes teóricos $|FT|$ de k^2 ponderadas de las funciones $X(k)$ del ADE5 cristalizado y los materiales MFI frescos. Las líneas negras se refieren a datos experimentales, mientras que las líneas rojas representan los ajustes.

La naturaleza de las especies de arsénico generadas tras la calcinación en atmosfera oxidante de las zeolitas As@GaMFI. Los datos sin procesar de la región XANES medidos durante la calcinación se muestran en la figura 4.37. Al aumentar la temperatura, los rasgos característicos del espectro del ADE5 se mantienen hasta 500 °C aproximadamente, donde la oscilación centrada en 11882 eV comienza a desaparecer, lo que indica que la estructura local del arsénico se modifica a alta temperatura como consecuencia de la descomposición del catión orgánico (de acuerdo con los datos de TGA disponibles en la Figura 4.29). Cuando la temperatura alcanza los 600 °C, esta característica se aplana y aparece un hombro a 11875 eV que crece mientras que

la temperatura desciende a 25 °C. Esta transformación del espectro de XANES de arsénico podría atribuirse a una oxidación de As^{3+} a As^{5+} de acuerdo con la literatura.¹¹⁵ Además, el 33% del As presente en el material se pierde probablemente como AsH_3 , durante este tratamiento térmico. Este valor está de acuerdo con el análisis químico de la muestra de Ga-MFI (ver tabla 4.10) sometida a calcinación en el laboratorio y también está en línea con el comportamiento observado para los cationes tetraalquilfosfonio, que se transforman en especies oxidadas de P después de la calcinación.⁵⁷

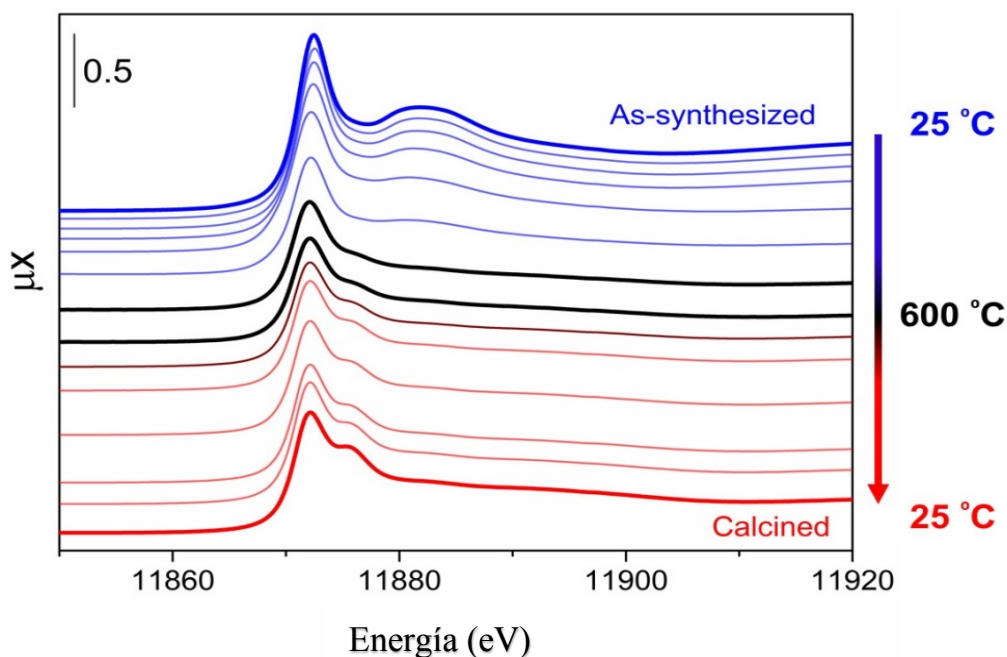


Figura 4.37 Los espectros de XANES sin procesar en el borde del arsénico (As K-edge) de la zeolita Ga-ZSM-5 durante la calcinación, donde el hombro a 11882 eV, característica del ADE5, se pierden durante todo el tratamiento térmico.

Los espectros de XANES después de los tratamientos térmicos en hidrógeno a 600 °C presentan una característica similar, pero con algunas diferencias en cuanto a la pérdida de arsénico durante el tratamiento. Cuando la muestra fresca de Ga-ZSM-5 se reduce directamente en H₂, solo queda una pequeña fracción de As (5% aproximadamente) al final de los tratamientos térmicos, ya que la presencia de H₂ dificulta la formación de especies oxidadas, como se puede observar en la tabla 4.15.

Tratamiento	Absorción en el salto en el borde (As-k-edge)			As perdido (%)
	Inicial	Intermedio ^a	Final	
Calcinación	0.46	-	0.31	33
Reducción	0.72	-	0.04	95
Calcinación-Reducción	0.71	0.47	0.14	80

^a En caso de tratamiento en dos etapas, por ejemplo, la muestra sufrió una calcinación previa a la reducción.

Tabla 4.15. Resumen de los resultados obtenidos durante los tratamientos especificados mostrando la absorción en los saltos en el borde del arsénico para las muestras del material Ga-MFI antes y después de los tratamientos térmicos.

Por otro lado, si antes de la reducción, la muestra se trata en O₂ y a elevada temperatura, alrededor del 20% del arsénico todavía

está presente en la zeolita al final del tratamiento de reducción, lo que demuestra que el tratamiento de calcinación puede estabilizar los átomos de arsénico frente a su reducción. Con el fin de investigar la naturaleza de las especies de As formadas en la zeolita Ga-ZSM-5 después de los tratamientos de calcinación, reducción y calcinación-reducción, se analizaron los espectros de XANES normalizados de estas muestras y se compararon con los de los compuestos de referencia de arsénico, figura 4.38a.

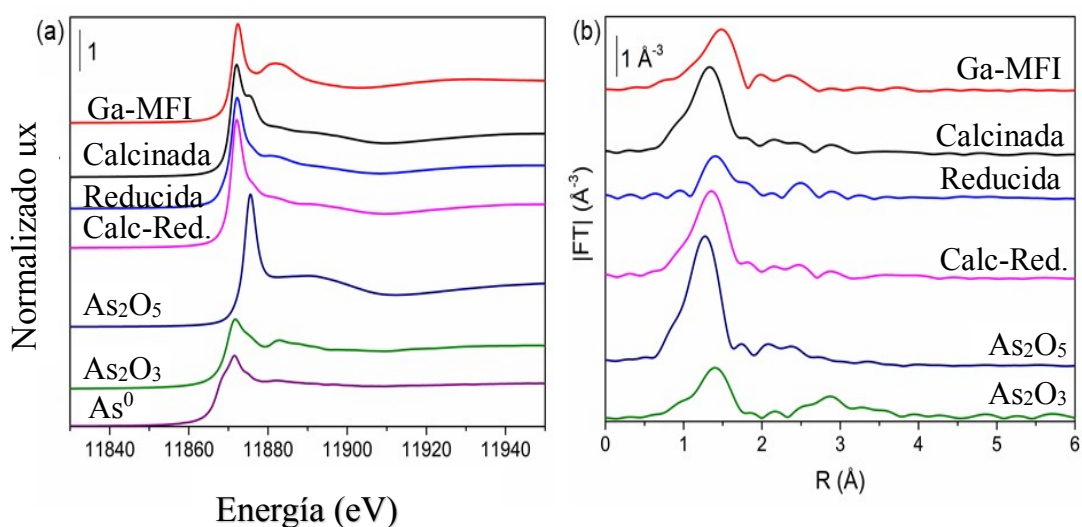


Figura 4.38 Los espectros XANES normalizados en el borde del arsénico (As K-edge) se muestran en figura (a) y la función $|FT|$ de k^2 ponderada $X(k)$ del material Ga-MFI antes y después de los tratamientos térmicos y estándares basados en As se muestran en la figura (b).

Los espectros de XANES de las muestras Ga-ZSM-5 después de los tratamientos son bastante similares, independientemente de la vía de tratamiento o la atmósfera empleada, con la misma posición de borde (aprox. 11870 eV) para el compuesto ADE5, lo

que indica que el estado de oxidación formal se mantiene como As^{3+} . Sin embargo, como se indicó anteriormente, la oscilación a 11882 eV presente para el compuesto ADE5 se pierde con diferentes tratamientos térmicos, lo que demuestra que el compuesto orgánico ya no está al final de los experimentos. Además, la forma de los espectros de las muestras de $\text{As}@ZSM-5$ no son similares a las de los óxidos de arsénico (es decir, As_2O_3 y As_2O_5) o la de As^0 , lo que indica que se forma una especie diferente en las zeolitas. La forma de los espectros de XANES que se muestran en este estudio es compatible con los encontrados para los cationes As^{3+} adsorbidos en superficies durante experimentos de tratamientos de aguas residuales. Más específicamente, los autores informaron de la formación de complejos de arsénico en la superficie de los materiales.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Con el objetivo de obtener más información sobre la estructura local de estas especies basadas en arsénico, se analizó la región EXAFS (Figura 4.38b). En la mayoría de los casos, para las muestras tratadas térmicamente, se observa que las especies de As se encuentran en una disposición muy dispersa o amorfa. Además, se pueden observar diferentes intensidades en la coordinación As-O, lo que indica que los átomos de As están coordinados de manera muy irregular como indicará el elevado valor del factor de Debye-Waller. Los datos EXAFS obtenidos que se resumen en la tabla 4.16, así como el ajuste de datos que se muestra en la figura 4.39.

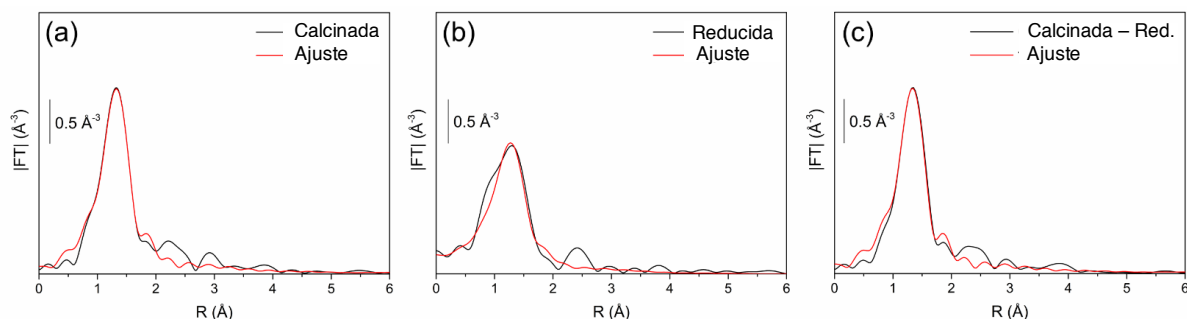


Figura 4.39 Gráficos de los datos obtenidos y sus ajustes para la función $|FT|$ $|k^2$ ponderada $\chi(k)$ del material Ga-MFI antes y después de los tratamientos térmicos. Las líneas negras se refieren a datos experimentales, mientras que las líneas rojas representan los ajustes.

Muestra	N_{As-O}	R_{As-O} (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)	R-factor
Calcificada	3.0 ± 0.3	1.752 ± 0.008	0.0042 ± 0.0019		0.0025
Reducida	2.9 ± 0.7	1.802 ± 0.016	0.0083 ± 0.0056	12.5 ± 0.7	0.0496
Calcificada - Reducida	2.9 ± 0.2	1.761 ± 0.006	0.0031 ± 0.0010		0.0032

Tabla 4.16. Resumen de los parámetros optimizados mediante el ajuste de los datos EXAFS en el borde del arsénico As-k-edge para el material Ga-ZSM-5 después de los tratamientos térmico. ^a

^aSe adoptó un ajuste simultáneo de los espectros, fijando los valores de ΔE_0 ; los ajustes se realizaron en la primera capa de coordinación ($\Delta R = 1.0-2.0$ Å) sobre las funciones FT $|k^2$ ponderadas en $k1k2k3$ realizadas en el intervalo

$\Delta k = 2.0-11.0 \text{ \AA}^{-1}$, lo que dio como resultado una serie de parámetros independientes de $2\Delta R\Delta k / \pi = 16.8$.

Las muestras calcinadas mostraron un número de coordinación As-O de 3 con distancias As-O de $\sim 1.802 \pm 0.016$ (dentro de los errores), lo que concuerda con lo que se encuentra en la literatura para As (III) adsorbido en la superficie de sólidos (complejos de capa interna).¹¹⁰⁻¹¹³ Las muestras que se sometieron a un proceso de calcinación (calcinación y calcinación-reducción) muestran factores de Debye-Waller similares, mientras que la muestra reducida mostró un valor significativamente más alto (como si los átomos se encontrarán en un estado más desordenado), lo que puede explicar un menor intensidad de coordinación As-O en $|FT|$ con respecto a los materiales que sufrieron únicamente un proceso de calcinación. El valor significativo de $\Delta E0$ también está de acuerdo con los encontrados en la literatura para las especies basadas en As estudiadas por XAS.¹¹⁴⁻¹¹⁵

Por tanto, las especies de arsénico presentes en los materiales estudiados, As@GaMFI, en este apartado muestran que la incorporación en la matriz del material de elementos trivalentes como es el Ga favorece la formación de especies oxidadas de arsénico en el interior de la zeolita ZSM-5.

Estudios XAS en el borde K de Galio (Ga)

El entorno de coordinación de los átomos de Ga en el material Ga-ZSM-5 antes y después de los tratamientos térmicos fue estudiado por XAS en el borde del galio (Ga K-edge). El espectro XANES de Ga-MFI sintetizado se muestra en la figura 4.40a y es similar al descrito por Prieto et colaboradores¹¹³ para la zeolita Beta sustituida con Ga, con el borde de absorción posicionado en 10372 eV, típico de Ga^{3+} . Además, no se pueden observar indicios de Ga_2O_3 . Lo que sugiere que el Ga se encuentra incorporado en la red de la zeolita.

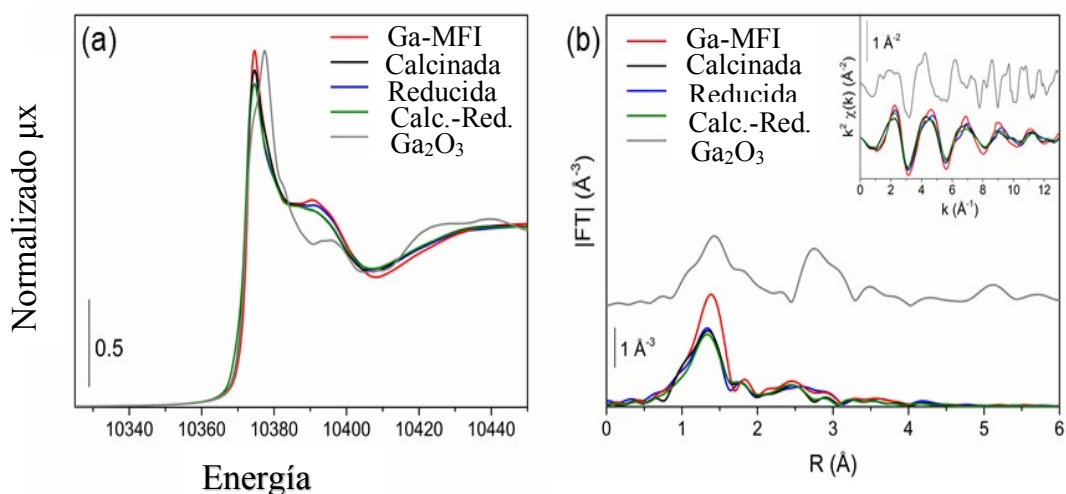


Figura 4.40 (a) Espectros XANES normalizados en el borde del galio (Ga K-edge) y (b) funciones $\chi(k)$ ponderadas en k^2 de las muestras Ga-MFI antes y después de los tratamientos térmicos y del Ga_2O_3 . El recuadro de (b) representa las funciones $\chi(k)$ ponderadas en k^2 de los datos mostrados.

Al someter las muestras a los diferentes tratamientos térmicos (calcinación, reducción y calcinación-reducción), los átomos de

Ga permanecen en su mayoría coordinados tetraédricamente, con la excepción de la muestra sometida al tratamiento de calcinación-reducción. En este caso, apareció un hombro a 10367 eV, que muestra que una pequeña porción de los átomos de Ga se reducen después de los tratamientos de calcinación-reducción, lo que puede interpretarse como una migración de Ga desde posiciones de red a extra-red. El análisis de la región EXAFS de los espectros permite analizar la presencia de una contribución de Ga-O en la primera capa predominante en el caso de la zeolita Ga-ZSM-5 antes y después de los tratamientos, que es diferente con respecto a la de Ga₂O₃ (Figura 4.40b). También se observa una disminución en la intensidad de esta contribución en la primera capa después de los tratamientos térmicos, como ya describió Lamberti y colaboradores.¹¹⁷ La información cuantitativa de la primera capa obtenida mediante el ajuste de los datos EXAFS se resume en la tabla 4.17.

Muestra	N _{Ga-O}	R _{Ga-O} (Å)	σ ² (Å ²)	ΔE ₀ (eV)	R-factor
Ga-MFI	4.1 ±	1.788 ±	0.0024 ±		0.0161
	0.6	0.006	0.0013		
Calcinada	4.2 ±	1.802 ±	0.0068 ±	1.2 ±	0.0161
	0.7	0.009	0.0026	0.8	
Reducida	3.2 ±	1.766 ±	0.0035 ±		0.0070
	0.4	0.007	0.0013		

Calcinada-	$3.5 \pm$	$1.787 \pm$	$0.0062 \pm$	0.0115
Reducida	0.5	0.009	0.0020	

Tabla 4.17. Resumen de los parámetros optimizados mediante el ajuste de los datos EXAFS en el borde del galio para el material Ga-MFI después de los tratamientos térmicos.^a

^aSe adoptó un ajuste simultáneo de los espectros, fijando el valor de $\Delta E0$; los ajustes se realizaron en el primer nivel de coordinación ($\Delta R = 1.0-2.0 \text{ \AA}$) sobre FT de las funciones $k(k)$ ponderadas, $k1k2k3$ se realizaron en el intervalo $\Delta k = 2.7-12.0 \text{ \AA}^{-1}$, dando como resultado una serie de parámetros independientes de $2\Delta R\Delta k / \pi = 23$.

El material Ga-MFI fresco contiene el agente director de estructura (ADE5) con un número de coordinación de 4 con distancias Ga-O de aproximadamente 1.78 \AA , de acuerdo con los datos reportados en la literatura.¹¹³⁻¹¹⁵ Los datos obtenidos se muestran en la tabla 4.17 para las muestras del material Ga-MFI tratado térmicamente. Estos resultados confirman que los átomos de Ga están coordinados tetraédricamente dentro de la matriz de la zeolita. La disminución en los números de coordinación observados (de aproximadamente 4 a 3.2) se puede explicar por la formación de especies de galio extra-red de tipo coordinado, lo que podría resultar en distancias heterogéneas de Ga-O y aumentar los valores del factor de Debye- Waller.

4.4.4. CONCLUSIONES

En conclusión, se puede decir que en este estudio se han alcanzado varios planteados al inicio de este estudio.

En primer lugar, se han utilizado por primera vez cationes tetralquilarsonio como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas. Esto abre una nueva familia de cationes orgánicos diferente a los utilizados tradicionalmente como son los cationes tetralquilamonio y tetralquifosfonio.

En segundo lugar, la alta densidad electrónica de los átomos de arsénico es esencial para localizar el catión en la estructura zeolítica por difracción de rayos X de polvo sin necesidad de radiación de sincrotrón.

Tercera, la ubicación de los ADEs empleados se encuentran situados en la estructura MFI de forma análoga a la descrita para el derivado de amonio, lo que sugiere que son las interacciones de Van der Waals las que dirigen hacia una estructura u otra.

Y, por último, se ha demostrado que los átomos de arsénico permanecen en el interior de la zeolita interactuando con los elementos trivalentes presentes en el material durante el proceso de calcinación a través de la formación de especies arseniato. Esto se ha demostrado mediante espectroscopia de absorción de

rayos X (XAS) así como por otras técnicas espectroscópicas y/o analíticas.

4.5. **BIBLIOGRAFIA.**

1. R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**
2. W. Lowenstein, *American Mineralogist*, **1954**, 39, 92
3. International Zeolite Association Web site: <http://www.iza-structure.org/databases/>
4. C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson. Preface. In Atlas of Zeolite Framework Types, *Elsevier Amsterdam*, **2001**, 1
5. C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson. *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**
6. L. B. McCusker, C. Baerlocher, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 137, **2001**, 37
7. M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science*, **1994**, 264, 1910
8. Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M.A. Camblor, M-J. Diaz-Cabañas, K. Hiraga, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123, 5370
9. T.B. Reed, D.W. Breck, *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, 78, 5972
10. R. P. Townsend. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 58, **1991**, 359
11. B. Umansky, J. Engelhardt, W. K. Hall. *Journal of Catalysis*, **1991**, 127, 128
12. R. Beaumont, D. Barthomeuf. *Journal of Catalysis*, **1972**, 26, 218
13. A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, H. García, J. Primo. *Applied Catalysis*, **1990**, 59, 237

14. D. Barthomeuf. Acidity and Basicity in Zeolites. In Studies in Surface Science and Catalysis, G. Ohlmann, Fricke, Eds. Elsevier **1991**, 157
15. R. A. Schoonheydt, P. Geerlings, E. A. Pidko, R. A. van Santen. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22, 18705
16. E.M. Flanigen, F.R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L.D. Rollman, C.Naccache, *Zeolites: Science and Technology*, **1984**, 80, 3
17. M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia. *Chemical Communications*, **1996**, 2365
18. J. Weitkamp. *Solid State Ionics*, 131, **2000**, 175
19. N. Martín, Z. Li, J. Martínez-Triguero, J. Yu, M. Moliner, A. Corma, *Chemical Communications* **2016**, 52, 6072
20. R.J. Darton, D.H. Brouwer, C.A. Fyfe, L.A. Villaescusa, R.E. Morris, *Chemical Materials*, **2004**, 16, 600
21. M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia. *Langmuir*, 26, **2009**, 1910
22. A. J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, **2002**, 123
23. M. Palomino, A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, S. Valencia. *Chemical Communications*, **2007**, 1233
24. R. Harjula, J. Lehto. *Nuclear Chemical Waste Management*, 6, **1986**, 133
25. G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angewandte Chemie International Edition*, **1989**, 28, 359
26. V. Ramamurthy, D.R. Corbin, D.F. Eaton, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1989**, 1213
27. J. Coronas, J. Santamaria. *Chemical Engineering Science.*, 59, **2004**, 4879

28. M. Moliner, M. F. Rey, A. Corma, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 13880
29. R.M. Barrer, *Zeolites*, **1981**, 1, 1390
30. E.G. Derouanne, C. Naccache, F.R. Ribeiro, F. Lemos, *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, NATO ASI Series, **1992**, 352, 3.
31. H. Kacirek, H. Lechert, *Journal of Physical Chemistry*, **1976**, 80, 1291
32. P. Cubillas, M. W. Anderson. *Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, 1-55
33. R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, *Journal of the Chemical Society*, **1959**, 195
34. E.M. Flanigen, D.W. Breck, 137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry, Cleveland (OH) **1960**
35. G.T. Kerr, *Journal of Physical Chemistry*, **1966**, 70, 1047
36. G.T. Kerr, *Zeolites*, **1989**, 9, 451
37. S.L. Burkett, M.E. Davis, *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98, 4647
38. S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chemistry of Materials*, **1995**, 7, 920
39. S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chemistry of Materials*, **1995**, 7, 1453
40. H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angewandte Chemie International Edition*, **1997**, 36, 2823
41. E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P. A. Jacobs, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, 84, 3
42. A. Erdem, L.B. Sand, *Journal of Catalysis*, **1979**, 60, 241

43. I. Petrovic, A. Navrotsky, M.E. Davis, S.I. Zones, *Chemistry of Materials*, **1993**, 5, 1805
44. S.P. Zhdanov, In Molecular Sieve Zeolites-I; *American Chemical Society* **1974**; Vol. 101, 20
45. R. M. Milton (Union Carbide Corp.). US2882243, **1959**
46. D. Breck, W. Eversole, R. Milton, T. Reed, T. Thomas. *Journal of the American Chemical Society*, 78,**1956**, 5963
47. R. Barrer, J. Baynham, F. Bultitude, W. Meier. *Journal of the Chemical Society*, **1959**, 195
- 48.R. Barrer, P. Denny, J. *Journal of the Chemical Society*, **1961**, 971
49. R. Lobo, S. Zones, M. Davis, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **1995**, 21, 47
50. S. I. Zones, Y. Nakagawa, L.T. Yuen, T.V. Harris, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, 118, 7558
51. G. S. Lee, Y. Nakagawa, S. J. Hwang, M.E. Davis, P. Wagner, L. Beck, S.I. Zones, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 7024
52. S. I. Zones, S.-J. Hwang. *Chemistry of Materials*, 14, **2002**, 313
53. S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh. *Science* 247, **1990**, 1319
54. K. D. Schmitt, G. J. Kennedy, *Zeolites*, **1994**, 14, 635
55. M, A. Dorset, D. L. Kennedy, G. J. Strohmaier, K. G. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2004**, Volume 154, Part B, 1274
56. R. Simancas, J.L. Jorda, F. Rey, A. Corma, A. Cantín, I. Peral, C. Popescu, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 3342
57. R. Simancas, D.Dari, N. Velamazan, M.T. Navarro, A. Cantin, J.L.Jorda, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science*, **2010**, 330, 1219
58. M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *Chemistry of Materials*, **2014**,

26, 246

59. M. Moliner, *ISRN Materials Science*, **2012**, 2012, 24

60. D. F. Shantz, A. Burton, R. F. Lobo, *Microporous and Mesoporous Materials*, **31**, **1999**, 61

61. R. Martínez-Franco, M. Moliner, Y. Yun, J. Sun, W. Wan, X. Zou, A. Corma, *Proceedings of the National Academy of Science*, **110**, **2013**, 3749

62. V.J. Margarit, M.R. Díaz-Rey, M.T. Navarro, C. Martínez, A. Corma, *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, **2018**, 3459

63. F. Rey, J. Simancas, Chapter 6. Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agent in the synthesis of zeolitic materials. Springer 2017.

64. A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, *Nature*, **2004**, **431**, 287

65. L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, F. Corà, CR. Catlow, T. Blasco, *Journal of Physical Chemistry*, **2005**, **109**, 21539

66. L. Gómez-Hortigüela, F. Corà, CR. Catlow, J. Pérez-Pariente, *Journal of American Chemistry Society*, **2004**, **126**, 12097

67. J. Cejka, A. Corma, S. Zones. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications, John Wiley & Sons, **2010**

68. G. Peregot, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomot, A. Esposito. Studies in *Surface Science and Catalysis*, **1986**, **28**, 129

69. T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia. *Chemical Communications*, **1996**, 2367-2368.

70. A. Corma, M.E. Davis. *ChemPhysChem*, **2004**, **5**, 304

71. A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia. *Angewandte Chemie International Edition*, **113**, **2001**, 2337

72. A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner. *Nature* (London), 443, **2006**, 842
73. A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D. L. Dorset, S. L. Soled, K. G. Strohmaier. *Proceedings of the National Academy of Science*, 107, **2010**, 13997
74. J. Jiang, J. L. Jorda, M. J. Díaz-Cabañas, J. Yu, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, 49, **2010**, 4986
75. C. Perego, A. Carati. Zeolites and zeolite-like materials in industrial catalysis, Transworld Research Network, **2008**, 357
76. A. Corma. *Journal of Catalysis*, 216, **2003**, 298
77. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Chemical Reviews*, 111, **2010**, 1072
78. K.J. Chao, P.-H. Liu. *Catalysis Survey Asia*, 9, **2005**, 11
79. I. Lezcano-González, A. Vidal-Moyá, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma. *Journal of Physical Chemistry*, 12, **2010**, 6396
80. M.J. Annen, M.E. Davis, J.B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1991**, 1175
81. L.B. McCusker, R.W. Grosse-Kunstleve, C. Baerlocher, M. Yoshikawa, M.E. Davis, *Microporous Materials*, **1996**, 6, 295
82. A.K. Cheetham, H.Fjellvg, T.E. Gier, K.O. Kongshaug, K. P. Lillerud, G.D. Stucky, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, 135, 158
83. K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 189, 22
84. K. Honda, M. Itakura, Y. Matsuura, A. Onda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2013**, 13, 3020
85. Y. Kamimura, K. Itabashi, T. Okubo. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147, **2012**, 149

86. C. Yang, L. Ren, H. Zhang, L. Zhu, L. Wang, X. Meng, F.-S. Xiao. *Journal of Materials Chemistry*, 22, **2012**, 12238
87. K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 189, 22
88. Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakihara, A. Shimojima, T. Okubo. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 744
89. T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **2013**, 56, 183
90. S. Goel, S. I. Zones, E. Iglesia. *Chemistry of Materials*, **2015**, 27, 2056
91. N. Martin, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2015**, 51, 9965
92. N. Martin, C. R. Boruntea, M. Moliner, A. Corma. *Chemical Communications*, **2015**, 51, 11030
93. S. I. Zones. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, 87, 3709
94. T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, Y. Oumi, A. Takahashi, T. Fujitani, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 122, 149
95. M. Itakura, I. Goto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 144, 91
96. A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, *Chemical Communications*, **2003**, 0, 1050
97. A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature*, **2002**, 418, 514
98. T. Blasco, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, J. Rius, G. Sastre, J. A. Vidal-Moya, *Journal of American Chemistry Society*, **2004**, 126, 13414

99. A. Miyaji, T. Koyama, K. Motokura, T. Yashima, R. Koide, J. Krishna Reddy, S. Yamaguchi, T. Baba, *Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 117, 18074
100. A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, C. Lopez, A. Martinez, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2004**, 154, Part C, 2380
101. A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, C. Martinez, F. Rey, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2008**, 174, Part B, 1087
102. N.A. Dung, A. Mhodmonthin, S. Wongkasemjit, S. Jitkarnka, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2009**, 85, 338
103. M.A. Arribas, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, A. Martínez, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 273, 277
104. J. Jiang, Y. Xu, P. Cheng, Q. Sun, J. Yu, A. Corma, and R. Xu, *Chemistry of Materials*, **2011**, 23 (21), 470
105. L.A. Villasecusa, M.A. Cambor, *Chemistry of Materials*, **2016**, 28 (20), 7544
106. A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J.L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K.G. Strohmaier. *Journal of American Chemistry Society* , **2008**, 130, 16482
107. A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J.L. Jorda, F. Rey, K. Boulahya, J. M. Gonzalez-Calbet. *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 9305
108. A. W. Burton, S. I. Zones, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2007**, 168, 137
109. A. W. Burton, S. I. Zones,, S. Elomari, *Current Opintion in Colloid and Interface Science*, **2005**, 10, 211
110. S. I. Zones, Y. Nakagawa, G. S. Lee, C. Y.Chen, L.T. Yuen, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 21, 199
111. D.L. Dorset, G.J. Kennedy, K.G. Strohmaier. M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *Journal of American Chemistry Society* , **2006**, 128, 8862

112. H. van Koningsveld, H. van Bekkum, J.C. Jansen, *Acta Crystallographyca*, **1987**, B43, 127
113. C.A. Fyfe, D.H. Brouwer, A. R. Lewis, J. M.Chézeau, *Journal of American Chemistry Society*, **2001**, 123, 6882
114. D.L. Dorset, K.G. Strohmaier, C.E. Kliewer, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, C.J. Gilmore, *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 5325
115. B. Ravel, M. Newville, ATHENA, *Journal of Synchrotron Radiation*, **2005**, 12, 537
116. J. Canche-Tello, M. C. Vargas, J. Hernandez-Cobos, I. Ortega-Blake, A. Leclercq, A.; P.L. Solari, J. Lezama-Pacheco, C. Den Auwer, J.M. de Leon, *Journal of Physical Chemistry A*, **2015**, 119, 2829
117. Y. Arai, E.J. Elzinga, D.L. Sparks, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2001**, 235, 80
118. M.L. Farquhar, J. M.Charnock, F.R. Livens, D.J. Vaughan, *Environmental Science and Technology*, **2002**, 36, 1757
- 119.. G. Morin, G.Ona-Nguema, Y. Wang, N. Menguy, F. Juillot, O. Proux, F. Guyot, G. Calas, G. E. Brown Jr, *Environmental Science and Technology*, **2008**, 42, 2361
120. A. Ramirez-Solis, R. Mukopadhyay, B.P. Rosen, T.L. Stemmler, *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 2954.
121. J. Canche-Tello, M. C. Vargas, J. Hernandez-Cobos, I. Ortega-Blake, A. Leclercq, A.; P.L. Solari, C. Den Auwer, J. Mustre de Leon, *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, 118, 10967.
122. C. Prieto, T. Blasco, M. Cambor, J. Pérez-Pariente, *Journal of Materials Chemistry*, **2000**, 10, 1383.
123. C. Lamberti, G.Turnes Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Spanò, G.; C. Otero Areán, *Catalysis Letters*, **1999**, 63 (3), 213.
124. S.A. Axon, K. Huddersman, J. Klinowski, *Chemical Physics Letters*, **1990**, 172, 398.

Capítulo 5

**SÍNTESIS DE SÓLIDOS
ORGÁNICOS POROSOS**

5.1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros orgánicos porosos (POPs) han despertado un considerable interés en la última década debido a las siguientes características: porosidad, estructura de poro ajustable, alta estabilidad, elevada superficie específica y facilidad de funcionalización.¹⁻³ Esto ha hecho que los POPs tengan aplicaciones potenciales en adsorción de gases ⁴⁻⁶, procesos de separación^{7,8}, catálisis heterogénea^{9,10}, sensores químicos¹¹, optoelectrónica¹² y conducción iónica ¹³⁻¹⁵.

Los POPs se construyen a través de enlaces covalentes fuertes entre elementos ligeros, como H, B, C, N, O, lo que les da una baja densidad y una alta estabilidad física y química. Poseen elevadas superficies específicas que van desde $>100 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $< 10.000 \text{ m}^2/\text{g}$. Además, se puede modular el tamaño de poro de estos materiales que van desde microporo hasta mesoporo, lo que los convierte en materiales ideales para el almacenamiento de gases, así como en catálisis heterogénea. Otra característica interesante que poseen estos materiales es la posibilidad de introducir diversos grupos funcionales en la estructura final. Existe una gran variedad de componentes orgánicos y reacciones químicas que permiten llevar a cabo dicha diversificación estructural. De hecho, se puede modular la estructura y los grupos funcionales de los precursores tanto antes de la síntesis como después de la obtención del material, a través de un tratamiento

post-síntesis como se verá más adelante en este capítulo. Esto permite obtener sistemas con características mucho más diversas.

5.1.1. CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES

Los POP pueden clasificarse como cristalinos o amorfos. Los POP cristalinos poseen estructuras ordenadas de tamaño de poro uniforme. Sin embargo, la dificultad del proceso de cristalización para la obtención de materiales altamente ordenados tiene como consecuencia que la mayoría de polímeros orgánicos porosos descritos sean amorfos. Además, los POP cristalinos generalmente se sintetizan a partir de precursores orgánicos o monómeros con elevada simetría, mientras que precursores de baja simetría (más abundantes) favorecen la formación de materiales amorfos, que son por este motivo los más habituales.

5.1.1.1. POPs Amorfos

Como ya se ha comentado los POPs amorfos son los más comunes como consecuencia del complejo proceso de cristalización y del elevado número de moléculas orgánicas de baja simetría que pueden actuar como precursores, ya que los materiales cristalinos sólo se obtienen con monómeros muy simétricos. Esto hace que la mayoría de reacciones químicas empleen precursores que dan lugar principalmente a materiales amorfos. Existen diferentes tipos de POP amorfos, como por ejemplo, Polímeros con Microporosidad Intrínseca¹⁶⁻¹⁸ (del inglés

PIMs), Polímeros Microporosos Conjugados¹⁹⁻²⁶ (del inglés CMPs), Estructuras Aromáticas Porosas²⁷⁻³¹ (del inglés PAFs), Polímeros Hyperreticulados³¹⁻³³ (del inglés HCPs), etc.

5.1.1.2. POPs Cristalinos

Los POPs cristalinos no son tan comunes como los amorfos ya que, como se ha mencionado anteriormente, el proceso de cristalización de material ordenado es mucho más complejo y las moléculas utilizadas como monómeros son limitadas. Por lo tanto, la síntesis de estos materiales cristalinos generalmente requiere de precursores altamente simétricos y rígidos junto con reacciones químicas reversibles y un proceso de cristalización relativamente lento. En este sentido, solo algunas reacciones químicas reversibles han dado lugar a POPs cristalinos, como por ejemplo la condensación de imina/metátesis, la autocondensación del ácido borónico y la condensación del ácido borónico-diol.³⁴⁻³⁹

La principal ventaja de este tipo de reacciones reversibles es que permite una mayor adaptabilidad durante la reacción, pudiendo formar materiales más ordenados y termodinámicamente más estables. Algunos ejemplos de POPs cristalinos, son las Estructuras Covalentes Orgánicas³⁴⁻³⁶ (del inglés COFs) y las Estructuras Covalentes de Triazina³⁷⁻³⁹ (del inglés CTF), que tienen un orden muy elevado con estructuras de poros regulares y uniformes.

5.1.2. PARÁMETROS DE SÍNTESIS

Para la síntesis de estos materiales existen muchos factores importantes a tener en consideración. En primer lugar, se tiene que tener en cuenta las moléculas orgánicas que se van a utilizar como monómeros, ya que estas son las unidades de construcción fundamentales para la síntesis de POPs. Por otro lado, se tiene que considerar las reacciones de polimerización que se van a emplear para la formación de estos materiales, ya que de ellas dependerán las características del material final. Finalmente, se debe tener en cuenta las condiciones de reacción, es decir, parámetros como la temperatura, el tiempo de reacción, disolvente y catalizador empleado, etc. Las estructuras y propiedades de estos materiales orgánicos porosos van a estar determinadas por esta serie de parámetros.

5.1.2.1. Monómeros o unidades de construcción

En la síntesis de POPs es muy importante la selección de los monómeros que van a dar lugar a los materiales, ya que van a determinar la elección de la reacción de polimerización y la estructura final de los materiales (Figura 5.1). Por ello hay que tener en cuenta dos parámetros, uno son los grupos funcionales presentes en los monómeros y el otro son las configuraciones espaciales de éstos. (Figura 5.1). En función del tipo de reacción que se quiera emplear, se eligen o diseñan los monómeros, de

forma que sean los monómeros idóneos para cada tipo de reacción o viceversa. En otras palabras, el efecto sinérgico de estos dos factores influye en las características químicas y físicas de los materiales resultantes.

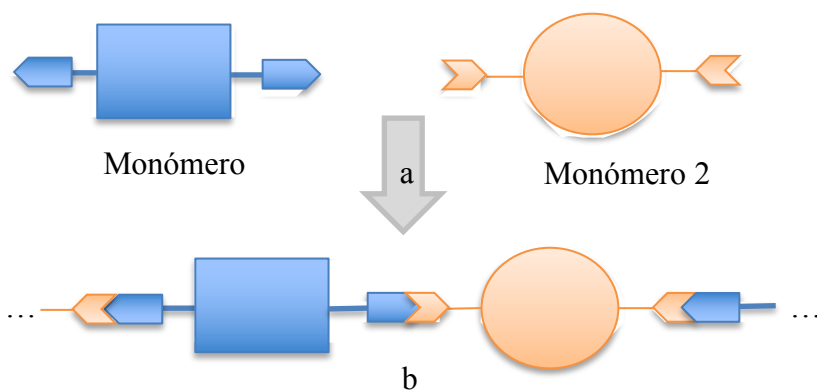


Fig. 5.1. Esquema de síntesis de POPs siendo a una reacción de polimerización efectiva para los grupos reactivos de los monómeros 1, y 2 la formación de una estructura orgánica porosa construida mediante la reacción de dos monómeros a través de una reacción efectiva

Los componentes básicos y necesarios para la formación de POPs son los monómeros orgánicos, como ya se ha comentado. Por lo tanto, la topología de estos precursores, así como la disposición de los grupos funcionales dentro del mismo (claves en la formación de los nuevos enlaces) determinará en gran medida la geometría de las redes que conformarán el material final.⁴⁰ Estas redes periódicas pueden ser mono dimensionales (1D), bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D). En la tabla 5.1 se

muestra la relación entre los monómeros utilizados, la topología a la que pueden dar lugar y la geometría de la red obtenida.

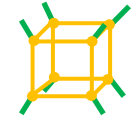






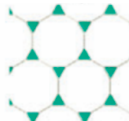


	Monómero	Topología	Ejemplos de POPs
3D			PAF-12
			PAF-1
2D			COF-66
			PAF-5
1D			PIM-1

Tabla. 5.1. Esquema de los monómeros, topologías subyacentes y ejemplos de estructuras de POPs.

Por lo tanto, la dimensionalidad de los enlaces en los monómeros proporcionará información sobre el tipo de estructuras que se puede sintetizar. En términos generales se puede decir que, para obtener POPs con una estructura 2D los monómeros que forman el material tienen que ser también 2D.

A diferencia de los POPs en 2D, los POPs en 3D son relativamente más raros y complejos debido a la limitada disponibilidad de monómeros con disposición 3D. Para que la combinación de varios monómeros dé lugar a una estructura en 3D al menos uno de ellos obligatoriamente debe tener esta configuración espacial.

En el caso de los materiales porosos conocer y controlar el tamaño de poro es el desafío más importante. En este tipo de materiales se puede controlar el tamaño de poro ajustando la longitud de los monómeros o añadiendo grupos funcionales a las unidades de construcción. Estos factores pueden afectar al tamaño de los poros del material resultante.^{41,42}

5.1.2.2.Reacciones de síntesis

Los POPs se sintetizan a través de la formación de enlaces covalentes mediante reacciones químicas tanto reversibles como irreversibles. Algunos de los ejemplos más representativos de estas reacciones para la formación de POPs son:

- La condensación de la imina catalizada por ácido.⁴³
- La autocondensación del ácido borónico.³⁴
- El acoplamiento de Suzuki catalizado por metales de transición.²⁵

- El acoplamiento de Sonogashira.¹⁹
- La polimerización oxidativa.⁴⁴
- El acoplamiento de Yamamoto.⁴⁵

En la figura 5.2 se muestran algunos ejemplos de las reacciones químicas utilizadas para la síntesis de estos materiales.

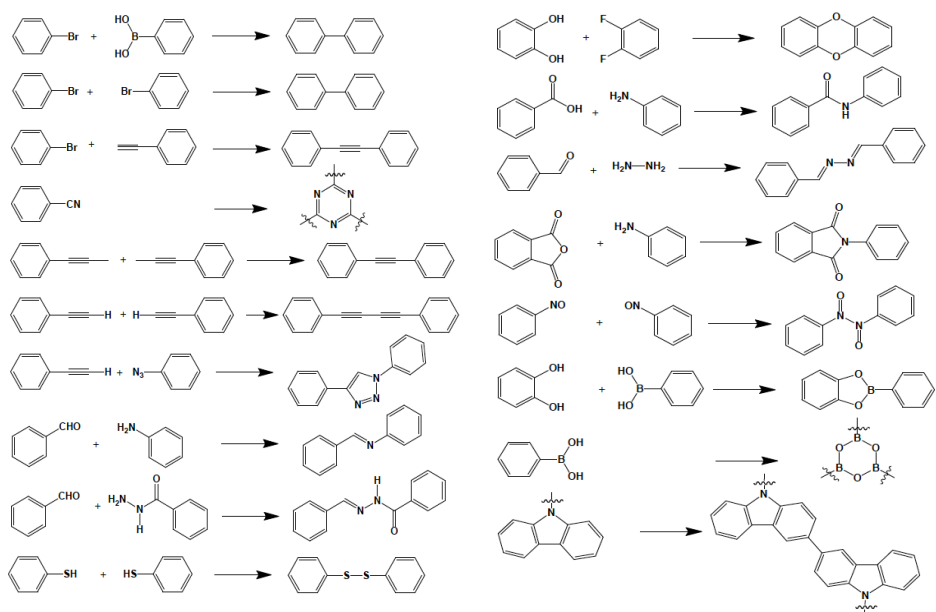


Fig. 5.2. Reacciones químicas utilizadas para la formación de POPs.

La mayoría de los POP se sintetizan mediante reacciones en las que las dos moléculas de reactivos (monómeros) se mezclan con disolventes y catalizadores, y se hacen reaccionar durante un cierto tiempo, que puede ir desde horas hasta días para formar el

material. Ya que los POPs amorfos se han sintetizado generalmente a través de varias reacciones de acoplamiento, que son reacciones controladas cinéticamente y que conducen a la formación de enlaces covalentes irreversible. Estos enlaces covalentes formados de manera irreversible dan lugar a la formación de polímeros no ordenados. Por lo tanto, es difícil sintetizar POPs cristalinos a través de reacciones controladas únicamente por su cinética.

En comparación con las reacciones controladas cinéticamente, existen las reacciones con una química covalente dinámica (del inglés *Dinamic Covalent Chemistry* o DCC). Este tipo de reacciones se controlan termodinámicamente. Durante el proceso de síntesis las reacciones DCC experimentan un proceso de "corrección de errores" (*annealing* en inglés).^{2,36} Este proceso permite que la estructura formada se ajuste para reducir sus defectos estructurales y dar lugar a un sólido estable y cristalino. Por lo tanto, los POPs cristalinos se formarán generalmente con las estructuras más termodinámicamente estables, que son conducidas por los sistemas de reacción reversibles.^{46,47}

Para la síntesis de POP cristalinos se utilizan normalmente reacciones en condiciones solvotermales, en las cuales la reacción se realiza a diferentes temperaturas (80 -150 °C) en tubos sellados de vidrio. Aunque también se han empleado otros métodos sintéticos para la síntesis de POPs, como la síntesis de microondas⁴⁶⁻⁴⁹ o el deslaminado mecánico de materiales.⁵⁰

La diversidad de estos materiales no sólo deriva de la diversidad de reacciones químicas o en las moléculas utilizadas como *monómeros*, sino también en las muchas estrategias de síntesis para funcionalizarlos. En general, existen dos formas para incorporar grupos funcionales en las estructuras de estos materiales, figura 5.3. En primer lugar, está la post-funcionalización, que consiste en introducir grupos funcionales en la estructura del material una vez formado mediante tratamientos y reacciones post-síntesis. Por otra parte, existe el método conocido como síntesis directa el cual consiste en la funcionalización previa de las moléculas utilizadas como monómeros. Es decir, se introducen los grupos de funcionales deseados en las moléculas utilizadas como bloques de construcción del material y luego se utilizan estas moléculas en el medio de síntesis obteniendo el material directamente funcionalizado. Ambas estrategias de síntesis permiten la obtención de POPs con distintas funcionalizaciones.

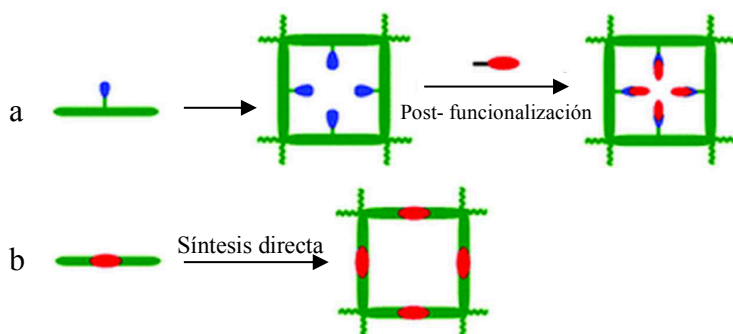


Fig. 5.3. Estrategias para la síntesis de POPs funcionalizados.

5.1.2.3. Condiciones de síntesis

En el apartado anterior se ha mencionado que para la síntesis de materiales con una porosidad elevada es necesario controlar tanto la termodinámica como la cinética de la reacción de síntesis. En concreto, los parámetros que más pueden influir en la síntesis de materiales estables son la temperatura, el tiempo de reacción, el tipo de disolvente utilizado y/o el catalizador de la reacción.

Los disolventes más utilizados para las reacciones de polimerización descritas hasta la fecha son THF, DMF, 1,4-dioxano y tolueno.⁵¹ Sin embargo, todavía no está claro qué disolvente es la mejor opción para cada reacción ya que depende de muchos factores. Existe también la posibilidad de utilizar mezclas de disolventes para una misma reacción como por ejemplo DMF/H₂O, 1,4-dioxano/H₂O y THF/H₂O.⁵²

La cantidad de catalizador utilizada en cada síntesis es otra variable a optimizar, existen variaciones dependiendo de la relación catalizador/monómero. Ya que la relación del catalizador/monómero puede afectar significativamente al grado de polimerización, dando lugar a una serie de redes con diferentes volúmenes de poros, áreas de superficie y distribuciones de tamaño de poros diferentes.

La temperatura de reacción es otro parámetro importante ya que puede afectar a la porosidad del material, de hecho, un aumento

de la temperatura ha demostrado en algunos casos un incremento significativo del área de superficie BET del material obtenido.³⁷

5.1.3. CARACTERIZACIÓN

La principal clasificación de los POPs se centra en la cristalinidad de los materiales, es decir, si son cristalinos o no, como se ha mencionado en apartados anteriores. Por tanto, la difracción de rayos X de polvo (DRX) es una herramienta importante para clasificar la estructura de los materiales porosos. Esta técnica también nos permite contrastar los patrones de difracción de rayos X simulados para hipotéticos materiales cristalinos con los obtenidos experimentalmente, de forma que se puede saber con exactitud el acierto-error de la simulación de estructuras.

Otra de las herramientas importantes que permite “diseñar” las estructuras de los materiales antes de su síntesis es la simulación computacional. Esta técnica permite mediante un método computacional y en base a la topología de los monómeros diseñar estructuras cristalinas o amorfas según los intereses.

Los espectros de infrarrojo (IR) se utilizan para detectar la finalización de la reacción, indicado por un cambio en la banda característica. El análisis elemental permite analizar la composición del material sintetizado. Además, el XPS permite detectar los elementos presentes en el material excepto el H. Por

lo tanto, el XPS podría utilizarse para confirmar los grupos funcionales de los POPs. La resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN) de carbono ^{13}C se emplea para estudiar la estructura local del polímero orgánico.

La morfología y tamaño de los materiales se estudia mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y utilizando la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM). Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno proporcionan información sobre la porosidad de los materiales, incluidos algunos parámetros importantes como el área superficial, el volumen total de poro, el volumen de microporo, el volumen de mesoporo y la distribución del tamaño de poros.

5.1.4. TIPOS DE POPs

5.1.4.1. Polímeros Hiperreticulados (HCPs)

Los polímeros hiperreticulados, más conocidos por su nombre en inglés *Hypercrosslinked Polymers* o HCPs, son sólidos orgánicos porosos amorfos y se pueden atribuir como el primer tipo de POPs sintetizados (Figura 5.4).⁵³ Los HCPs poseen enlaces cruzados más extensos que el poliestireno entrecruzado convencional. La formación de un alto nivel de enlaces cruzados entre sí conduce a estructuras nanoporosas, y forman redes rígidas que evitan que la estructura nanoporosa colapse, por tanto, el hipercruzamiento induce la porosidad.⁵⁴ Estos materiales exhiben

poros pequeños, grandes áreas de superficie y grandes volúmenes de microporo⁵⁵⁻⁵⁷ Entre sus principales aplicaciones se pueden destacar la absorción de moléculas orgánicas en medios acuosos como por ejemplo la eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales.⁶¹

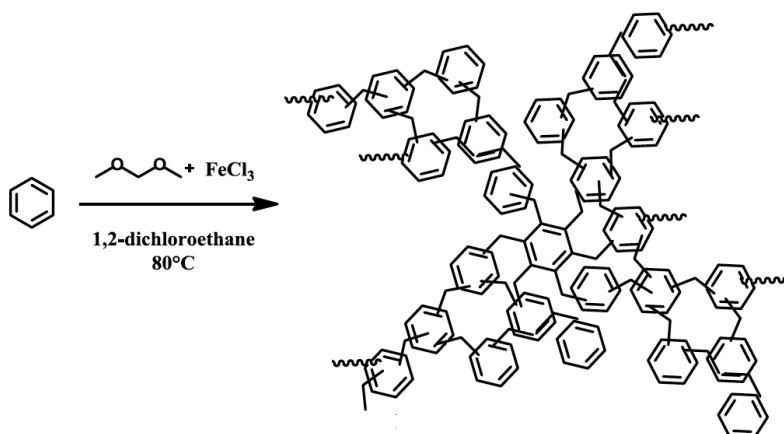


Fig. 5.4. Esquema de síntesis de un polímero hiperreticulado.⁵³

5.1.4.2. Estructuras Aromáticas Porosas (PAFs)

Las estructuras aromáticas porosas del inglés *Porous Aromatic Frameworks* (PAFs) son polímeros porosos amorfos conectados mediante anillos aromáticos (Figura 5.5). Se han reportado en la literatura PAFs con excepcionales áreas de superficie específicas y una alta capacidad de adsorción de gases, como por ejemplo el PAF-11 (Figura 5.4).⁶² Muchos de ellos presentan una gran estabilidad fisicoquímica y han sido utilizados en catálisis

heterogénea.^{26,63} Aunque también se ha descrito su aplicación en adsorción de moléculas orgánicas⁶³ y la separación de gases como CH₄ y CO₂.⁶⁴

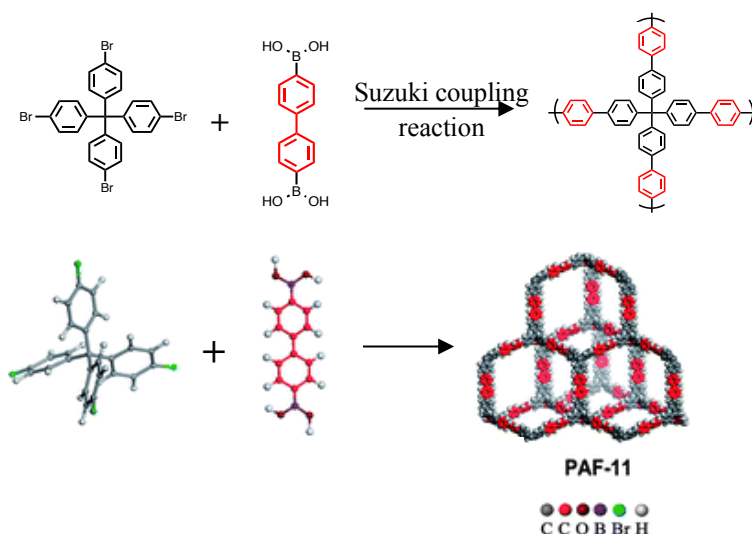


Fig. 5.5. Esquema de reacción de la formación del PAF-11.⁶³

5.1.4.3. Polímeros Microporosos Conjugados (CMPs)

Los CMP del inglés *Conjugated Microporous Polymers* son una clase de materiales porosos orgánicos formados por estructuras tridimensionales amorfas. Sus principales características son la microporosidad y la conjugación dobles enlaces en toda su estructura, debido a una columna vertebral rígida y rica en electrones.²³ Existe una gran diversidad de monómeros para la síntesis de CMP que permiten el control topológico de la

estructura y de las propiedades del material resultante.⁴⁴ Los CMPs fueron reportados por primera vez por Cooper y colaboradores¹⁹ que investigaron sus propiedades de porosidad y de adsorción de gases. Estos materiales están conectados a través de anillos aromáticos y triples enlaces (Figura 5.5), que pueden extender la conjugación electrónica del sistema a lo largo de todo el cristal.^{65,66}

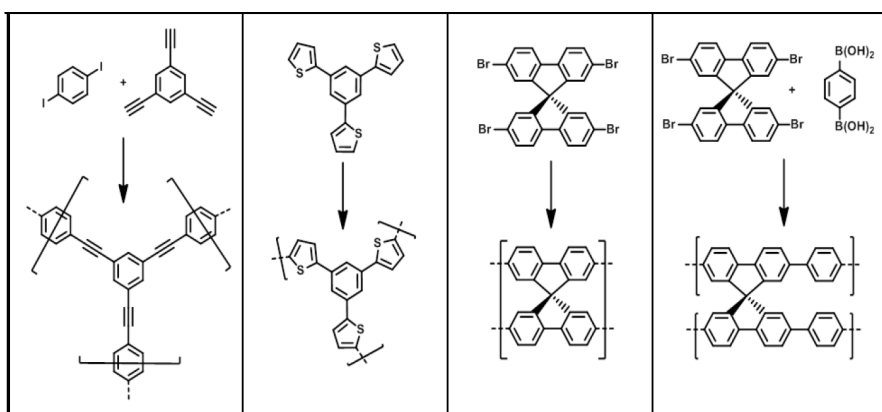


Fig. 5.5. Esquema de los métodos de síntesis de CMPs.²²

Algunas aplicaciones conocidas de estos materiales son la adsorción de gases, gracias a la incorporación de grupos funcionales en los CMP. También se pueden utilizar para la separación de gases⁶⁷ y catálisis heterogénea.⁶⁸

5.1.4.4. Polímeros con Microporosidad Intrínseca (PIMs)

Los Polímeros con Microporosidad Intrínseca del inglés *Polymers of Intrinsic Microporosity* (PIMs) están formados por el empaquetamiento desordenado de largas cadenas rígidas y flexibles de las macromoléculas que los forman. Se diferencian de los otros tipos de POPs en que no presentan una estructura de red y son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos.^{16,17,69} Esto se debe a que sus bloques de construcción presentan topologías muy diversas y pueden evitar el empaquetamiento eficiente entre las cadenas que forman el polímero, creando huecos y poros dentro del material.^{46,70} Se forman principalmente a través de reacciones de sustitución básicas entre alcóxidos y halógenos (Figura 5.6). Estos materiales se construyen generalmente a partir de compuestos espiro que también llevan carbonos de hibridación sp^3 que proporciona la forma no lineal, y la estructura de anillo fusionado controlando la rigidez de la estructura.⁷¹⁻⁷³

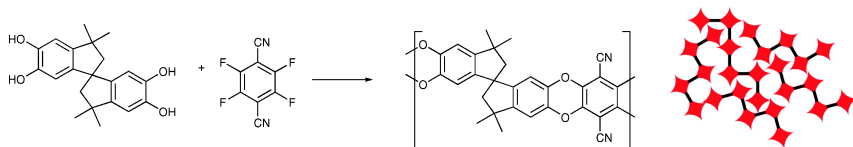


Fig. 5.6. Esquema de reacción de la formación del PIM-1.⁶⁹

Dado que los PIM son polímeros solubles y fáciles de fabricar, se pueden utilizar como membrana para la adsorción y separación de

gases,⁷⁴ en aplicaciones electroquímicas,^{75,76} adsorción de moléculas orgánicas,⁷⁷ etc.

5.1.4.5. Estructuras Covalentes de Triazina (CTF)

Las CTF del inglés *Covalent Triazine Frameworks* son POPs cristalinos formados a partir de pequeños bloques de construcción que contienen grupos ciano.⁷⁸ El grupo ciano puede sufrir una trimerización en presencia de $ZnCl_2$ fundido y formar el oligómero CTF-1 (figura 5.7). El $ZnCl_2$ fundido puede actuar tanto como disolvente y/o catalizador, aunque este tipo de reacción generalmente requiere elevadas temperaturas (400-700°C). Estos materiales suelen mostrar buena cristalinidad y porosidad permanente, mostrando también elevadas áreas de superficie BET.

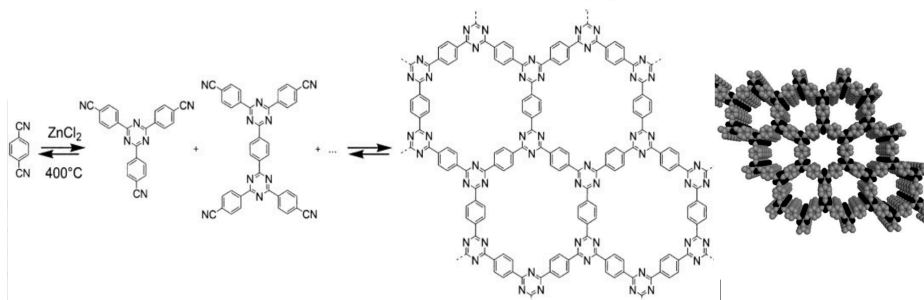


Fig. 5.7. Esquema de reacción de la formación del CTF-1.³⁷

Los CTF están conectados a través de fuertes enlaces de triazina, que los hacen fisicoquímicamente estables. Sus aplicaciones más

destacadas se centran en catálisis heterogénea⁴⁸ y materiales fluorescentes.⁷⁹

5.1.4.6. Estructuras Covalentes Orgánicas (COFs)

Las estructuras covalentes orgánicas más conocidas como COFs (del inglés *Covalent Organic Frameworks*) son los primeros ejemplos de polímeros orgánicos porosos cristalinos y fueron reportados por primera vez por Yaghi y colaboradores.³⁴ Usaron ácido fenil diborónico como monómeros, en condiciones solvotérmicas. A través de la reacción de trimerización catalizada por ácido, fueron capaces de obtener el COF-1, un material cristalino conectado a través de boroxina, figura 5.8.

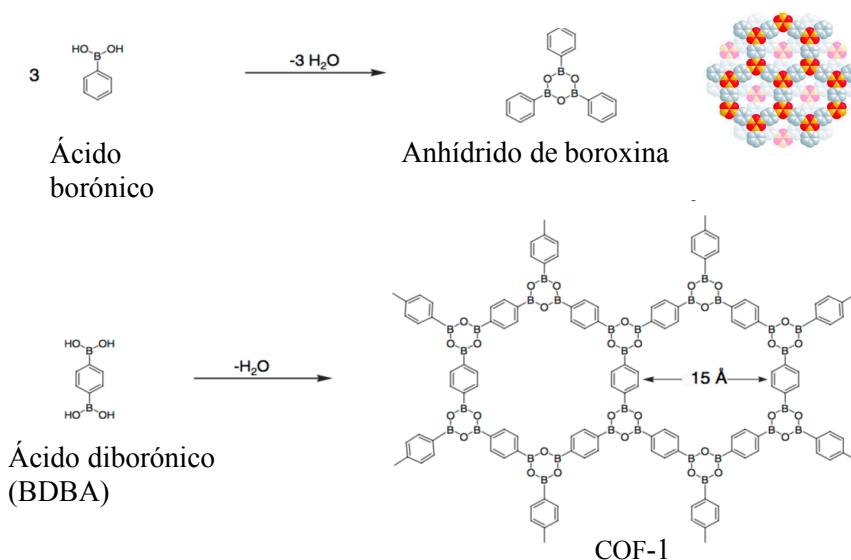


Fig. 5.8. Esquema de reacción de la formación del COF -1 mediante la autocondensación del ácido borónico.³⁴

Los estudios de adsorción de gas mostraron que estos materiales tienen porosidad y elevadas áreas de superficie BET.³⁴ En 2007 se publicó el primer ejemplo de un COF con estructura 3D.³⁵ En comparación con los COF bidimensionales, los COF 3D tienen áreas de superficie BET mucho más altas, y dado que estos materiales se construyen completamente a través de enlaces covalentes, son térmicamente muy estables. En 2009, se publicó el primer COF sintetizado a través de la condensación de la imina catalizada por ácido,⁴³ utilizando un precursor tetra-dentado y con forma tetraédrica que incorpora grupos amina en los extremos y un dialdehído lineal (Figura 5.9). El COF-300 resultante tiene una morfología tipo diamante, es decir, una topología y porosidad permanente. En comparación con la boroxina y el éster de borato, los COFs sintetizados a través de la condensación de la imina son más estables.⁴³

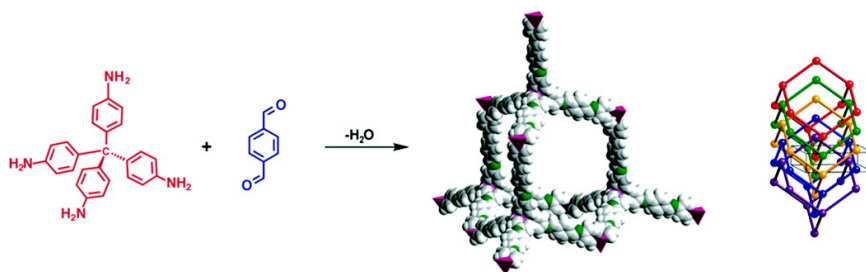


Fig. 5.9. Esquema de reacción de la formación de un COF mediante la condensación de la imina catalizada por ácido. COF-300.⁴³

Teniendo en cuenta que los COFs poseen una elevada porosidad y área de superficie BET, estos son ampliamente utilizados en

adsorción de gases^{80,81} y separación de moléculas.⁸¹⁻⁸³ Además, sus propiedades estructurales, especialmente el elevado orden estructural, también se han empleado como materiales semiconductores y materiales optoelectrónicos.⁸⁴

Los COF suelen ser sólidos microcristalinos, aunque también se ha obtenido tamaños de cristales mayores lo que ha permitido llevar a cabo su resolución por rayos X de monocristal.^{85,86}

5.1.5. APLICACIONES

5.1.5.1. Catalizadores Heterogéneos

La catálisis heterogénea es una de las principales aplicaciones de los POPs debido a su naturaleza insoluble en los disolventes orgánicos muy comunes y en agua. Esto permite, en la mayoría de los casos, la separación del catalizador mediante simple filtración.⁸⁷ Pero también debido a su gran área superficial, estabilidad, su tamaño de poro ajustable y su facilidad de funcionalización.^{9,10} En comparación con los catalizadores tradicionales, los catalizadores basados en estos materiales pueden proporcionar una mayor eficiencia.

Como ya se ha descrito en el punto 5.1.2.2. existen dos formas de convertir estos materiales en catalizadores heterogéneos, figura 5.10. La primera es la síntesis directa, que consiste en introducir centros catalíticos a través de modificaciones en los bloques de

construcción antes de sintetizar la estructura del POP.⁶⁵ La segunda es mediante el tratamiento post-sintético del material, el cual consiste en la incorporación del catalizador activo al material, POP, una vez sintetizado mediante tratamientos post-síntesis.⁸⁸

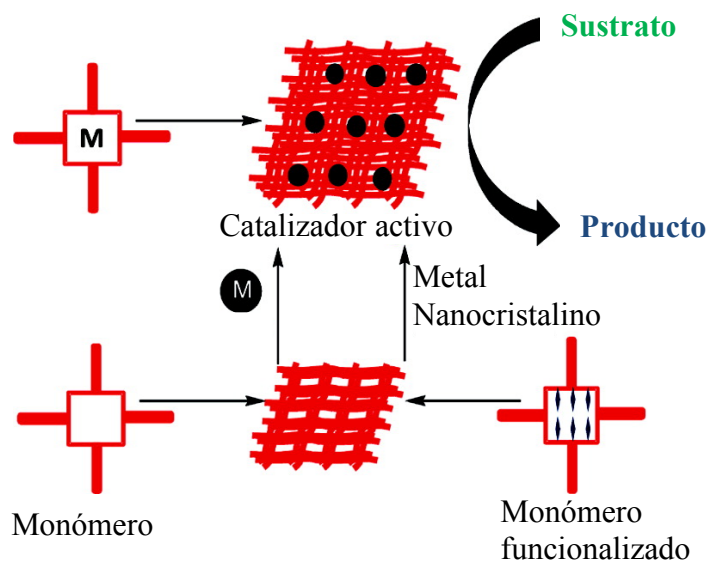


Fig. 5.10. Estrategias de síntesis de POPs como catalizadores heterogéneos.¹⁰

5.1.5.2. Separación y almacenamiento de gases

Los POPs han sido ampliamente utilizados en el almacenamiento y separación de gases^{22,90} debido a su porosidad y estructuras de poro ajustable y su elevada área de superficie específica.^{62,92} Estos materiales han sido empleados principalmente para el

almacenamiento de H_2 , CH_4 , C_2H_2 y la captura de gases de efecto invernadero como el CO_2 y CH_4 . Aunque también han sido utilizados para la separación de gases como CO_2 y N_2 . También pueden usarse como absorbentes para pequeños hidrocarburos, vapores orgánicos, tintes orgánicos, etc.⁸⁹⁻⁹¹

Las características de los POPs hacen que sean unos materiales prometedores para el almacenamiento de gases son las siguientes:

- La gran capacidad de adsorción que presentan debido a su baja densidad ya que están formados por elementos ligeros como C, H, N, B,...
- El gran número de estrategias sintéticas para incorporar grupos funcionales químicos en la estructura de estos materiales, es decir, grupos funcionales que pueden mejorar la afinidad del POP por el gas problema.

Almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento y transporte de hidrógeno gas (H_2) a gran escala siguen suponiendo hoy en día un reto, ya que tanto el peso molecular como el punto de ebullición son muy bajos. Pero a pesar de esto el hidrógeno se propone como alternativa a los combustibles fósiles presentándose como una energía limpia que solo genera agua durante su combustión.

Por tanto, se necesita desarrollar un método seguro y fiable para el almacenamiento de este gas. Una técnica que se ha descrito en la literatura es la fisisorción de H₂ sobre POPs con elevadas áreas superficiales.⁹³ Estos materiales pueden almacenar hidrógeno y adsorberlo y desorberlo rápidamente, tanto a presión atmosférica como a alta presión. Pero aun así existen muchas limitaciones para el almacenamiento de H₂ en estos materiales ya que depende de muchos factores como la temperatura, la presión, el área superficial del material, etc.

Almacenamiento de metano

El metano también se considera un buen candidato para ser utilizado como una fuente de combustible. El principal problema que presenta el metano es la alta inflamabilidad de este gas tanto en el transporte como en su almacenamiento.

El metano generalmente proviene del gas natural y se genera en grandes cantidades. Para el uso a gran escala, es muy importante encontrar una forma segura y económica de almacenarlo. Al igual que con hidrógeno el uso de la fisisorción sobre materiales como los POPs pueden aportar una solución a estos problemas.⁵

Las características de los POPs hacen que sean unos materiales potenciales para el almacenamiento de metano debido a su alta superficie y alta capacidad de almacenamiento.⁹⁴

Captura de dióxido de carbono (CO₂)

El CO₂ es considerado como uno de los principales gases de efecto invernadero. La captura y el almacenamiento de CO₂ por adsorción selectiva utilizando materiales porosos ha sido una forma efectiva de mitigar las emisiones de CO₂ de las centrales eléctricas, los automóviles, la combustión de combustibles fósiles, etc. Recientemente, los POPs se han convertido en posibles candidatos para la captura de CO₂.⁹⁵

La adsorción de CO₂ en POPs se ha realizado tanto a alta como a baja presión, observándose que, a elevadas presiones la capacidad de adsorción está relacionada con el área superficial de cada material. Mientras que a bajas presiones la capacidad de adsorción de estos materiales es independiente del área superficial^{27,62,67} y depende de la presencia de los grupos funcionales tales como NH₂,...

Separación de gases CO₂ / N₂

Otra característica importante de estos materiales es la selectividad de adsorción de CO₂/N₂. Las emisiones producidas por los gases de combustión de las centrales eléctricas suponen aproximadamente el 30% de las emisiones totales de CO₂ a la atmósfera. Estos gases de combustión están formados aproximadamente en un 70% de nitrógeno y entre un 10-15% de CO₂. Por tanto, es necesario adsorber el CO₂ en estos gases de combustión.^{96,97} Para ello se han planteado varias estrategias

como la quimisorción utilizando soluciones acuosas de aminas⁹⁸ o la fisisorción sobre materiales porosos selectivos.^{96,97} Se ha descrito ampliamente la adsorción de CO₂ en materiales porosos tales como las zeolitas, carbones activos o MOFs.^{96,97} Pero sigue siendo un reto la separación de CO₂ frente a N₂ ya que el CO₂ tiene un diámetro cinético más pequeño en comparación con el N₂. Los POPs pueden mostrar selectividades de adsorción de CO₂ muy altas en comparación con N₂ al poder controlar el tamaño de los poros⁹⁹ a parte de otras muchas características como son:

- La alta capacidad de adsorción de CO₂.
- La elevada selectividad para el CO₂ frente a los otros componentes del gas de combustión.
- La estabilidad a largo plazo en condiciones estrictas y especialmente estabilidad al agua.
- Mínimo coste de regeneración.^{27,62,67}

5.1.5.3. Aplicaciones electrónicas y fotoelectrónicas

5.1.5.3.1. Sensores

Dado que los POPs son comúnmente materiales ricos en electrones, se pueden usar para aplicaciones de detección química.¹⁰⁰ Debido a que los monómeros tienen notables propiedades de conjugación π y fotofluorescencia.¹⁰¹⁻¹⁰² Su elevada área superficial favorece la interacción con ciertos analitos, ya que la detección de estas pequeñas moléculas tiene

lugar dentro de los poros, lo que no ocurre significativamente en los análogos lineales de estos polímeros (es decir, una variante no porosa).¹⁰⁰ Así, se estudia un cambio en la luminiscencia del material y el resultado puede ser un incremento en la intensidad o su disminución/extinción. Algunos ejemplos que se han publicado en la literatura son la detección de explosivos tanto en solución como en vapor mediante POPs¹⁰³ o la detección de compuestos aromáticos.¹⁰⁰

5.1.5.3.2. Semiconductores

Los POPs son materiales que presentan una gran conjugación electrónica entre sus elementos lo que los hace unos materiales muy interesantes para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas. Se ha descrito que los COFs 2D que están formados por capas apiladas entre sí presentan muchos acoplamientos electrónicos entre los orbitales π de dichas capas. Esto favorece el transporte de carga y estados fotoexcitados a través de estos materiales.

El primer material descrito con estas propiedades fue el TP-COF.¹⁰⁴ El TP-COF se sintetizó utilizando moléculas HTTP y monómeros de ácido pireno-2,7-diborónico (PDBA), figura 5.11. Este material puede capturar una amplia gama de fotones desde el ultravioleta hasta las regiones visibles. Por lo tanto, la microscopía de fluorescencia muestra que el TP-COF tiene una

luminiscencia azul intensa debido a la excitación de las unidades de pireno.¹⁰⁴

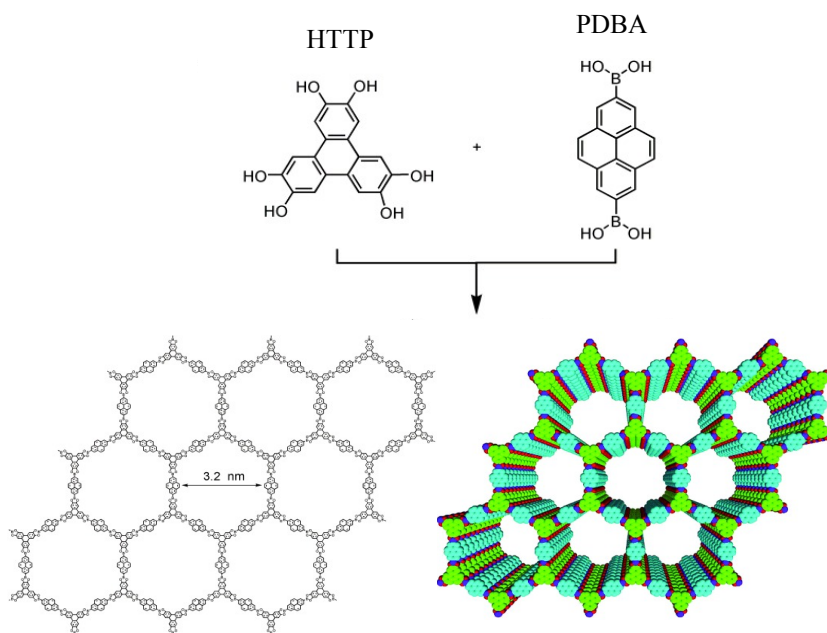


Fig. 5.11. Esquema de síntesis del TP-COF.¹⁰⁴

5.1.5.3.3. Almacenamiento de energía electroquímica

La estructura de los POPs pueden modificarse con la incorporación de diferentes grupos funcionales como ya se ha mencionado anteriormente. Por ejemplo, se pueden introducir a estos materiales grupos redox confiriéndoles unas características especiales para aplicaciones electroquímicas, como podría ser el almacenamiento de energía electroquímica.¹⁰⁵

Dentro de los POPs, los polímeros microporosos conjugados (CMP) han atraído mucha atención en el almacenamiento electrónico, ya que son capaces de integrar los componentes π -electrónicos a la estructura del sistema y al mismo tiempo seguir siendo estructuras con porosidad permanente.^{20,22,106} Por lo tanto, los CMP con elevada densidad de componentes π -electrónicos podrían emplearse para el almacenamiento de fotones debido a su capacidad de transferencia de energía entre la estructura del material. Además, las partes dadoras yceptoras podrían quedar confinadas espacialmente dentro de los poros de los CMPs.

5.1.5.4. Conducción de protones e iones

Los materiales de conducción de protones e iones son muy importantes en las aplicaciones de celdas de combustible, sensores y dispositivos electrónicos. Existen pocos POPs descritos que se hayan utilizado como materiales para la conducción de protones e iones.^{13-15,107}

Conducción de protones

Un canal unidimensional ordenado de dimensiones nanométricas podría conducir protones. Sin embargo, la inestabilidad de las estructuras orgánicas covalentes (COF) en ácidos y bases limita en gran medida aplicación práctica.¹³ Aunque se ha descrito en la literatura la estabilización ácida de este tipo de materiales y su

utilización como conductores de protones su conductividad es menor que la de los MOFs que son materiales altamente conductores.¹⁰⁸

Conducción de iones

La conducción de iones es un proceso muy importante en las baterías, especialmente en las baterías de ion litio. Con el desarrollo de la batería de iones de litio, se buscan electrolitos más estables y de alto rendimiento. Se han descrito en la literatura redes de polímeros como electrolitos sólidos conductores de iones de litio.^{14,15} Resultando la estructura del material cargada negativamente y pudiendo conducir los cationes, como el Li^+ en su interior.

5.1.5.5. Células fotovoltaicas

Las células fotovoltaicas son unos dispositivos eléctricos que convierten la energía solar directamente en electricidad mediante el efecto fotovoltaico.

Los POPs presentan unas características únicas para convertirse en materiales potenciales en la construcción de células fotovoltaicas. Debido a sus extraordinarias propiedades que incluyen el control de los grupos funcionales de la superficie, las altas áreas superficiales y la elevada estabilidad. Todo esto en combinación con estructuras semiconductoras, hacen de estos materiales unos excelentes candidatos optoelectrónicos.¹² Además

de poder variar sistemáticamente su composición, estructura y funcionalización logrando las características deseadas para cada aplicación. Esto ofrece la posibilidad de obtener unas excelentes propiedades fotovoltaicas.

Se ha descrito la síntesis de diversos COFs con características adecuadas para su utilización en células fotovoltaicas con muy buenos resultados aunque es un campo aún muy emergente.^{109,110}

5.2. UTILIZACIÓN DEL COF CC3 PARA LA SEPARACIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS QUIRALES DE PEQUEÑO TAMAÑO

Los materiales cristalinos microporosos de tamaño de poro de dimensiones moleculares y uniforme han sido de gran interés científico y tecnológico debido a sus potenciales aplicaciones en el almacenamiento de gases, catálisis heterogénea y separación molecular.

Algunos polímeros orgánicos porosos (POPs) pueden ser solubles en disolventes orgánicos. Sus polímeros conservan la misma porosidad estructural que los POPs originales después de su disolución en disolventes orgánicos comunes y se pueden recristalizar fácilmente.

El grupo de investigación de Cooper sintetizó una nueva clase de “cajas” orgánicas porosas (del inglés Porous Organic Cages, POCs) con cavidades permanentes y accesibles, formadas mediante la reacción de condensación de 1,3,5-triformilbenceno y varias diaminas. Se observó el autoensamblaje caja-caja en los materiales cristalinos formados con porosidad permanente (Figura 5.10).^{80-82,111-115}

El material CC3 es un COF que se sintetiza mediante la condensación [4+6] en una sola etapa entre el 1,3,5-triformilbenceno y la (*R,R*)-1,2-diaminociclohexano o la (*S,S*)-

1,2-diaminociclohexano para dar lugar al material polimérico CC3 a través de conexiones diimina (Figura 5.12). Estas cajas tienen una simetría tetraédrica, y cada caja tiene cuatro ventanas, las moléculas se empaquetan en una disposición de ventana a ventana mediante autoensamblaje lo que da lugar a materiales perfectamente ordenados. Estos compuestos porosos están definidos como moléculas orgánicas tridimensionales que se han utilizado en la adsorción y detección de gases, reconocimiento molecular y separación quiral.^{81,82}

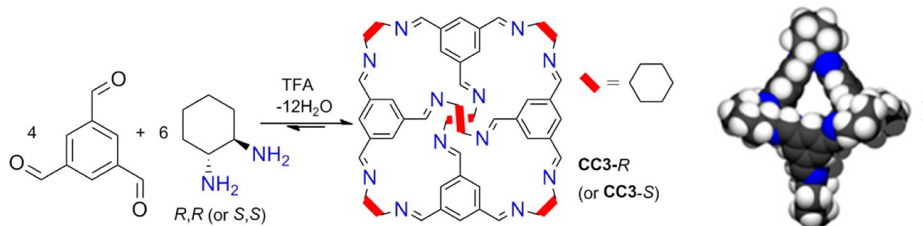


Fig. 5.12. Esquema de síntesis del material CC3.

El material CC3-R se ha utilizado más recientemente en la separación cromatografía GC⁸¹ y HPLC⁸². En particular, el material CC3-R se ha utilizado con éxito en la resolución enantiomérica de una amplia variedad de racematos de moléculas orgánicas con diferentes grupos funcionales como por ejemplo, alcoholes, aminas, ácidos, ... sin la necesidad de llevar a cabo un proceso de derivatización.^{83,118}

Los enantiómeros tienen propiedades físicas y químicas idénticas a excepción de la rotación óptica; y también tienen diferentes

propiedades biológicas y farmacológicas. Por lo tanto, la discriminación quiral es esencial en algunos campos, como por ejemplo en la industria farmacéutica, en la industria alimentaria, y el desarrollo de dispositivos ópticos.^{116,117}

Aunque los resultados obtenidos, relacionados con la separación de moléculas orgánicas, son muy relevantes estos se basan en experimentos de prueba y error. Es decir, un material poroso puede separar una mezcla racémica, pero no otra; y tal éxito o fracaso de la separación generalmente no es fácilmente predecible. Por lo que el desarrollo de una metodología que permita predecir la capacidad de separación de un determinado material sería un reto muy interesante. Además, la separación de enantiómeros sigue siendo hoy en día un desafío importante principalmente en la industria farmacéutica.

En este apartado de esta tesis doctoral, se ha determinado la afinidad del material CC3-R con varias moléculas orgánicas quirales de diferente tamaño, muchas de ellas biomoléculas. También se describe la separación de mezclas racémicas de aminoácidos (aa) y ácidos alfa hidroxilo (ha) así como la utilización de estos materiales como agentes de resolución de enantiómeros utilizando la resonancia magnética nuclear (RMN) como técnica de detección.

5.2.1. CONDICIONES DE SÍNTESIS

La síntesis del material CC3-*R* se realizó en condiciones solvotérmicas, como se ha descrito en el apartado 3.2.3.3 del capítulo 3. Se utilizaron 250 mg (1,54 mmol) de 1,3,5-triformilbenceno, 263,67 mg (2,31mmol) de (1*R*,2*R*) -(-) -1,2-diaminociclohexano, 8,32 ml de 1,4-dioxano y 832 µl de ácido acético 6M. Se introducen todos los reactivos en el orden establecido en el interior de una ampolla de vidrio. Se introduce la ampolla en el ultrasonidos durante 2 minutos y seguidamente se procede al sellado de la ampolla mientras ésta se encuentra a vacío. La ampolla se introduce en un horno a 120°C durante 2 días. A los dos días se ha formado un sólido que se filtra y se lava con 1,4-dioxano, THF y acetona. El sólido lavado se seca a 100 °C en una estufa durante 5 horas. Finalmente, se procede a la caracterización del sólido obtenido.

5.2.2. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL MATERIAL CC3-R

El patrón de difracción de rayos X obtenido para el material CC3-*R* se muestra en la figura 5.13, donde se observa que el diagrama de rayos X coincide perfectamente con los descritos en la literatura.^{80,81} Indicando que el material CC3-*R* se ha obtenido con éxito.

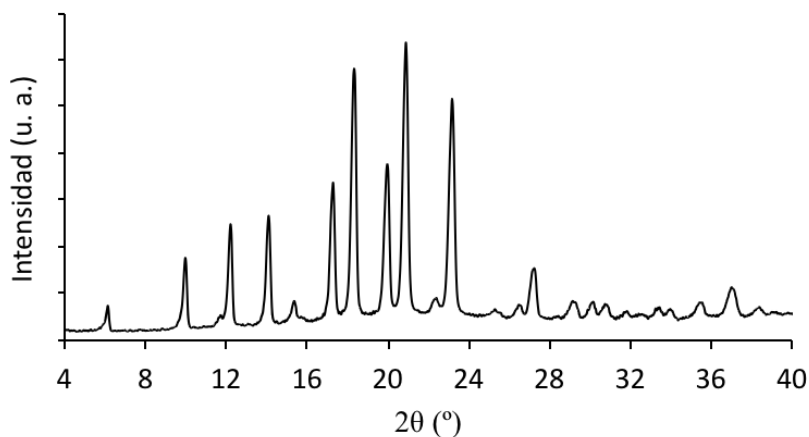


Fig. 5.13. Patrón de difracción de rayos X del material CC3-R sintetizado.

El análisis químico del material cristalino se muestra en la tabla 5.2. Se observa que la relación C/N experimental se ajusta a la relación teórica calculada.

Muestra	%peso C	%peso N	C/N teor.	C/N exp.
CC3-R	73,0	14,24	6,89	6,18

Tabla. 5.2. Resultados obtenidos del análisis químico del material CC3-R.

La morfología y el tamaño del material se estudió mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). En la figura 5.14 se observa que el material obtenido

forma octaedros perfectos de un tamaño aproximado de 4-6 μm .
Con una distribución uniforme de tamaño de cristal.

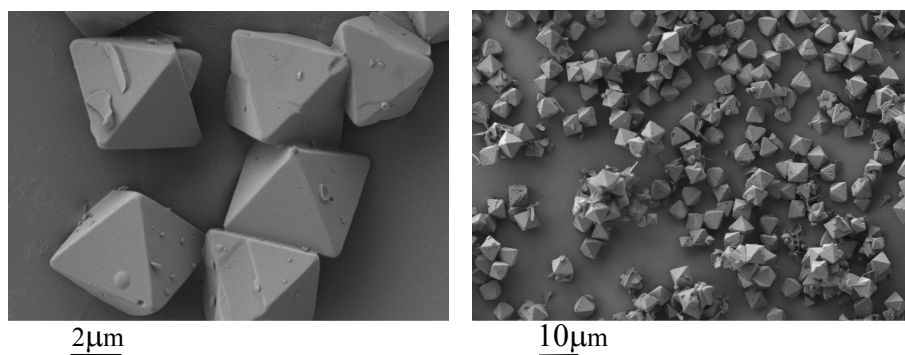


Fig. 5.14. Imágenes FE-SEM de la muestra CC3-R.

El análisis termogravimétrico de la muestra CC3-R sintetizada se muestra en la figura 5.15. En el termograma se observa que la pérdida de peso del material es aproximadamente del 80 % alrededor de 400 $^{\circ}\text{C}$,

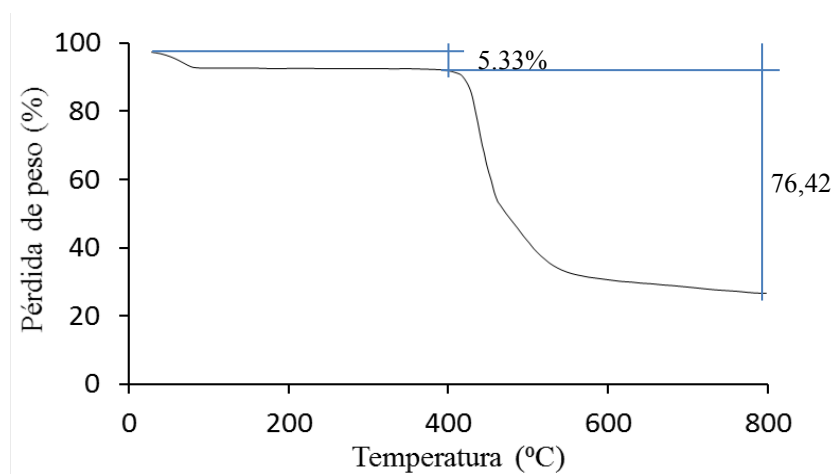


Fig. 5.15. Análisis termogravimétrico de la muestra CC3-R

El material se caracterizó mediante resonancia magnética nuclear de protón (^1H) utilizando CD_2Cl_2 como disolvente para confirmar la formación del material CC3-R. El espectro de ^1H -RMN se muestra en la figura 5.16.

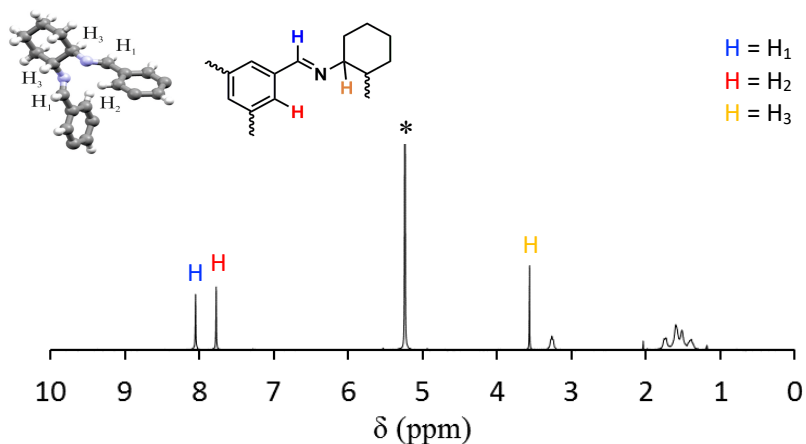


Fig. 5.16. ^1H -RMN espectro para el material CC3-R en disolución utilizando como disolvente CD_2Cl_2 (* señal residual de CHDCl_2).

Sin embargo, el objetivo de esta parte del trabajo es determinar la fortaleza de la interacción entre el material CC3-R con distintos compuestos quirales. Para ello se empleó la espectroscopia de RMN de difusión determinándose los coeficientes de difusión y estimándose los radios hidrodinámicos de las moléculas en disolución.¹¹⁹⁻¹²⁰ Esta técnica se utiliza principalmente para estudiar procesos de agregación en sistemas supramoleculares y polímeros.

Las medidas de difusión se llevaron a cabo empleando la secuencia de pulsos de gradientes basada en espín eco (PGSE

NMR). De esta manera se pudieron determinar los coeficientes de difusión (D) del material CC3-R en disolución. Los experimentos se realizaron en CD_2Cl_2 desde concentraciones de material de 0,25 a 2,5 mM para determinar si tiene lugar la agregación del CC3-R en dicho rango. Los datos de difusión y el radio hidrodinámico para CC3-R se muestran en la tabla 5.3 y se comparan con el radio obtenido de del difractograma de rayos X mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer.¹²¹

Se observa que el radio hidrodinámico del material CC3-R es constante independientemente de la concentración. Esto significa que el material mantiene su estructura en disolución y no se agrega en el rango de concentraciones estudiado.

CC3-R (mM)	D ($10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) ^a	r_H (Å) ^b	r_X [Å] ^c
0.25 mM R	6.6	8.1	8.5
0.75 mM R	6.6	8.1	
2.5 mM R	6.6	8.1	

^a Error experimental en los valores D fue (± 2)%. ^b La viscosidad (η) utilizada en la ecuación de Stokes – Einstein fue $0.410 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Los valores de η se tomaron de <http://www.knovel.com>. ^c Es una estimación, deducida del difractograma de rayos X descrito en la referencia.¹²¹

Tabla 5.3. Datos de difusión para el material CC3-R.

5.2.3. ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA DE RMN DE LAS INTERACCIONES LIGANDO-RECEPTOR (CC3-R)

Para estudiar interacción del material CC3-R con los ligandos orgánicos y así explicar el mecanismo por el cual tiene lugar la separación de moléculas orgánicas y racematos mostrados anteriormente, se realizó un estudio completo por medio de la técnica de RMN que proporciona una visión directa y detallada de las interacciones a nivel molecular entre CC3-R y las moléculas estudiadas.

La RMN proporciona información de las interacciones intermoleculares ligando-receptor a través de parámetros como son: el desplazamiento químico, los tiempos de relajación y los coeficientes de difusión de las diversas especies. En el caso de los receptores de proteínas y la unión a ligandos, se aplican rutinariamente parámetros específicos de RMN para proporcionar información sobre el proceso de interacción entre ambos. Por lo tanto, teniendo en cuenta que el CC3-R es soluble en diclorometano se empleó esta metodología basada en la espectroscopía de RMN para la elucidación de la interacción ligando-receptor que permita conocer la eficiencia de estos materiales en el proceso de separación de moléculas orgánicas.

En primer lugar, se llevó a cabo las medidas de protón ^1H -RMN del material CC3-R y los diferentes moléculas problema a 298 K

con concentraciones entre 1 y 10 mM en CD_2Cl_2 . El disolvente elegido es CD_2Cl_2 porque el material CC3 es completamente soluble en este disolvente. Se han empleado varios compuestos para llevar a cabo este estudio, incluida el 1-fenil-etanol que Cooper y colaboradores utilizaron en su trabajo,⁸¹ y otras biomoléculas derivadas de aminoácidos protegidos en el grupo amino, figura 5.15.

Ya que los aminoácidos libres no son solubles en CD_2Cl_2 se utilizaron los derivados de aminoácidos protegidos sobre el nitrógeno con el grupo *tert*-butiloxicarbonilo, cuya abreviatura es BOC, los cuales están disponibles comercialmente en sus dos formas enantioméricas, como se muestra en la figura 5.17.

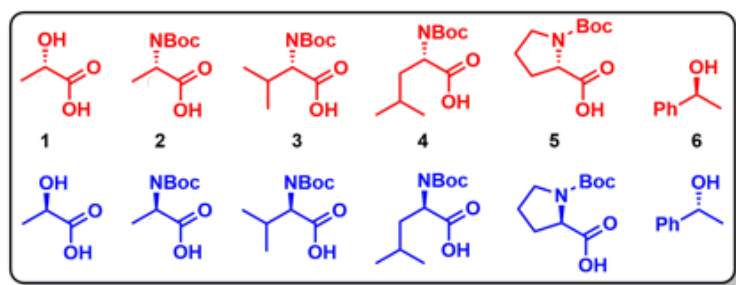


Fig. 5.17. Moléculas seleccionadas en el estudio de la separación enantiomérica empleando CC3-R como adsorbente. (L en rojo y D en azul). Para facilitar la comprensión de la discusión nos referiremos a la enantiomería de la especie adsorbato como L/D y a la del material adsorbente CC3 como R.

Luego, se llevaron a cabo las medidas de las diferentes muestras constituidas por el receptor, CC3-R, y cada una de las moléculas elegidas en diferentes concentraciones.

Tanto el material CC3-R como la serie de compuestos (enantioméricamente puros) se estudiaron a 298 K disueltos en CD_2Cl_2 . Para los ligandos se empleó un rango de concentraciones de 1 a 10 mM y para el receptor (CC3-R) una concentración de 2,5 mM. Se registraron los espectros de ^1H -RMN donde se estudiaron las señales correspondientes al material CC3-R. De hecho, este estudio se centró en 3 señales de protón características del CC3-R como el H_1 (imina), H_2 (aromática) y H_3 (α -NCH), figura 5.18.

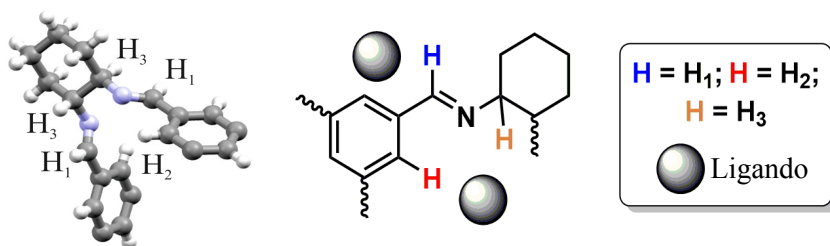


Fig. 5.18 Ilustración de las tres señales elegidas del material CC3R.

Los cambios observados en los desplazamientos químicos de las tres señales del COF seleccionadas se muestran en la columna derecha de la tabla 5.4a. Se observa que el acoplamiento del ácido láctico (compuesto **1** en la figura 5.15) con el material CC3-R (entradas 2–7) produce un desapantallamiento de las tres señales del COF, como lo demuestra el desplazamiento de la señal hacia

ppm mayores. El efecto de desapantallamiento es más pronunciado a medida que aumenta la concentración de ácido láctico.

Entrada	[Ligando] mM	δ ¹ H NMR			$\Delta\delta$ H ₁ /H ₂ /H ₃
		H ₁	H ₂	H ₃	
1	--	8.165	7.891	3.38	--/--/--
2	1mM <i>L-1</i>	8.165	7.891	3.381	0.000/0.000/0.001
3	3mM <i>L-1</i>	8.168	7.907	3.397	0.003/0.016/0.017
4	10mM <i>L-1</i>	8.176	7.935	3.428	0.011/0.044/0.048
5	1mM <i>D-1</i>	8.165	7.893	3.382	0.000/0.002/0.002
6	3mM <i>D-1</i>	8.166	7.900	3.390	0.001/0.011/0.010
7	10mM <i>D-1</i>	8.173	7.926	3.416	0.008/0.035/0.036

Tabla 5.4a. Datos de ¹H-RMN para las tres señales seleccionadas para el material CC3-R con el ácido láctico.

Sin embargo, lo que es más importante, existe una mayor desplazamiento entre el material CC3-R y el enantiómero *S* que con el enantiómero *R*, lo que indica una interacción más fuerte entre el CC3-R y el enantiómero *S* del ácido láctico que con el *R*. Este fenómeno se ilustra claramente en la figura 5.19.

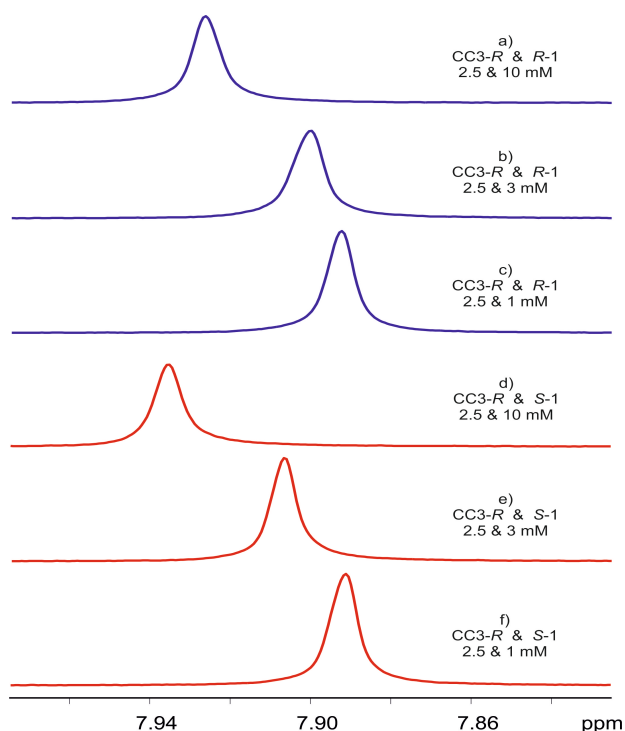


Fig. 5.19 Datos de ^1H -RMN de la señal H_2 del host (CC3-R) con ambos enantiómeros del ligando **1** en varias concentraciones.

Los cambios observados en los desplazamientos químicos de las tres señales del COF seleccionadas con el resto de compuestos se muestran en la columna derecha de la tabla 5.4b.

Entrada	[Ligando] mM	δ ^1H NMR			$\Delta\delta$ $\text{H}_1/\text{H}_2/\text{H}_3$
		H_1	H_2	H_3	
1	1mM L-2	8.167	7.894	3.385	0.002/0.003/0.005
2	3mM L-2	8.168	7.899	3.391	0.003/0.008/0.011
3	10mM L-2	8.167	7.904	3.400	0.002/0.013/0.020
4	1mM D-2	8.165	7.890	3.379	0.000/0.001/0.001
5	3mM D-2	8.165	7.895	3.385	0.000/0.004/0.005
6	10mM D-2	8.165	7.902	3.396	0.000/0.011/0.016
7	1mM L-3	8.165	7.890	3.379	0.000/-0.001/0.001
8	3mM L-3	8.165	7.896	3.386	0.000/0.005/0.006

9	10mM L-3	8.171	7.918	3.409	0.006/0.027/0.029
10	1mM D-3	8.165	7.891	3.381	0.000/0.000/0.001
11	3mM D-3	8.166	7.894	3.385	0.001/0.003/0.005
12	10mM D-3	8.168	7.910	3.400	0.003/0.019/0.020
13	1mM L-4	8.167	7.894	3.384	0.002/0.003/0.004
14	3mM L-4	8.167	7.897	3.389	0.002/0.006/0.009
15	10mM L-4	8.167	7.899	3.392	0.002/0.008/0.012
16	1mM D-4	8.166	7.891	3.380	0.001/0.000/0.000
17	3mM D-4	8.167	7.895	3.386	0.002/0.004/0.004
18	10mM D-4	8.165	7.897	3.388	0.000/0.006/0.008
19	1mM L-5	8.165	7.890	3.379	0.000/-0.001/0.001
20	3mM L-5	8.165	7.891	3.380	0.000/0.000/0.000
21	10mM L-5	8.166	7.894	3.386	0.001/0.003/0.006
22	1mM D-5	8.166	7.891	3.380	0.001/0.000/0.000
23	3mM D-5	8.166	7.892	3.382	0.001/0.001/0.002
24	10mM D-5	8.165	7.893	3.385	0.000/0.002/0.005
25	10mM S-6	8.162	7.889	3.378	0.003/0.003/0.002
26	10mM R-6	8.162	7.889	3.377	0.003/0.003/0.003

Tabla 5.4b. Datos de $^1\text{H-RMN}$ para las tres señales seleccionadas para el material CC3-R con cada molécula estudiada.

Los ligandos **2** (*N*-Boc-alanina, entradas 1 a 6), **3** (*N*-Boc-valina, entradas 7 a 12) y **4** (*N*-Boc-leucina, entradas 13 a 18) tienen un comportamiento similar al descrito para el ligando **1**. Sin embargo, es menos importante cuando se aumenta el efecto estérico de la cadena alquílica del aminoácido. En este sentido, el efecto es menor para el ligando **5** (*N*-Boc-prolina, entradas 19–24), donde sólo se detectan pequeños cambios en las señales estudiadas para concentraciones de 10 mM, y se muestra el mayor desplazamiento para la serie *L*. Finalmente, el ligando **6** (1-feniletanol, entradas 25 y 26) no tiene efecto en las señales del receptor en el rango de 1 a 10 mM.

Si analizamos los datos según la configuración absoluta del receptor CC3-*R* utilizado, se observa cómo la serie *L* (configuración absoluta *S*) produce un efecto mayor que la serie *D* (configuración absoluta *R*). Sin embargo, el cambio de la señal ^1H -RMN para los experimentos del compuesto **5** con el material CC3-*R* (entradas 26-31) solo se observa para la concentración de adsorbato más alta (10 mM, entradas 28 y 31), mientras que no se observan cambios significativos en las señales de RMN a una concentración más baja. Por lo tanto, podemos concluir que el material CC3-*R* tiene una afinidad más preferente sobre el enantiómero *R* que sobre el *S*. Finalmente, esta afinidad depende del tamaño sustituyente alifático.

Se amplió el estudio de la interacción de las moléculas y el receptor CC3-*R* mediante las técnicas de ^1H , ^{15}N gHMQC y ^1H , ^{13}C gHSQC RMN. Estos experimentos se emplean para estudiar las relaciones estructura-actividad (del inglés Structure Activity Relationship, SAR) en biomoléculas y proteínas. Así, se emplean para detectar la unión de medicamentos con proteínas receptoras y, más importante, para identificar la unidad de la proteína involucrada en el proceso.¹²²⁻¹²⁴ En estos estudios se obtienen los espectros ^1H , ^{13}C gHMQC con y sin ligandos presentes. En general, el etiquetado con ^{13}C de proteínas es más caro que con ^{15}N . Además, los espectros ^1H , ^{13}C gHSQC son más complejos que los espectros ^1H , ^{15}N gHSQC. Por lo tanto, los experimentos de ^1H , ^{13}C gHSQC han sido menos estudiados para probar la

unión de ligandos en proteínas. Sin embargo, en nuestro caso no es un problema, ya que nuestros espectros ligando-receptor son relativamente sencillos. Por lo tanto, ambos experimentos se han utilizado para estudiar la interacción entre el receptor CC3-*R* y las moléculas seleccionadas. Se adquirieron dos espectros, uno de ^1H , ^{15}N gHMQC y otro de ^1H , ^{13}C gHSQC del material CC3-*R* como espectros de referencia. Luego, se prepararon las muestras con cada una de las moléculas seleccionadas (**1-6**). Si la posición de resonancia de un pico se desplaza significativamente en comparación con los espectros de referencia es una indicación de la interacción sustrato-adsorbente (SAR por RMN).

La tabla 5.5. muestra los datos de RMN de carbono 13 de dos señales de CC3-*R* C_1 (imina), C_2 (aromático) y los datos de nitrógeno-15 para la señal N_1 (imina) en presencia de diferentes moléculas a diferentes concentraciones y manteniendo la concentración del CC3-*R* en 2.5 mM. Además, en la columna de la derecha, se muestran los cambios observados en los cambios químicos para las tres señales, dos de carbono y una de nitrógeno, del receptor aislado en relación con la mezcla receptor-ligando correspondiente. El análisis detallado de los datos recopilados en la tabla 3 indica que los cambios en C_1 y C_2 son muy pequeños, lo que sugiere que la interacción entre CC3-*R* y las moléculas seleccionadas no se produce a través de los átomos de carbono del adsorbato, mientras que se observa un mayor desplazamiento

en la señal de N lo que indica que, los átomos de nitrógeno deben estar más involucrados en la interacción CC3-*R*-adsorbato.

Entrada	[ligando] mM	$\delta^{13}\text{C}$ NMR		$\delta^{15}\text{N}$ NMR	$\Delta \delta \text{C}_1/\text{C}_2/\text{N}_3$
		C ₁	C ₂	N ₃	
1	--	158.65	129.03	341.3	--/--/--
2	3mM <i>L-1</i>	159.10	129.20	338.7	0.45/0.17/2.60
3	10mM <i>L-1</i>	159.10	129.40	337.3	0.45/0.37/4.00
4	3mM <i>D-1</i>	159.00	129.13	339.4	0.35/0.10/1.90
5	10mM <i>D-1</i>	159.18	129.48	337.6	0.53/0.45/3.70
6	3mM <i>L-2</i>	158.8	129.20	339.5	0.15/0.17/1.80
7	10mM <i>L-2</i>	158.9	129.30	338.6	0.25/0.27/2.70
8	3mM <i>D-2</i>	158.65	129.09	340.0	0.00/0.06/1.30
9	10mM <i>D-2</i>	158.94	129.33	339.3	0.29/0.30/2.00
10	3mM <i>L-3</i>	158.80	129.15	339.8	0.15/0.12/1.50
11	10mM <i>L-3</i>	159.00	129.30	338.2	0.35/0.27/3.10
12	3mM <i>D-3</i>	158.78	129.11	340.4	0.13/0.08/0.90
13	10mM <i>D-3</i>	159.80	129.13	339.1	0.15/0.10/2.20
14	3mM <i>L-4</i>	158.94	129.13	340.9	0.29/0.10/0.40
25	10mM <i>L-4</i>	159.00	129.32	339.6	0.34/0.29/1.70
16	3mM <i>D-4</i>	158.86	129.06	341.2	0.21/0.03/0.10
17	10mM <i>D-4</i>	158.96	129.27	340.3	0.31/0.24/1.00
18	3mM <i>L-5</i>	158.65	129.09	341.0	0.00/0.06/0.30
19	10mM <i>L-5</i>	158.80	129.20	340.4	0.15/0.17/0.90
20	3mM <i>D-5</i>	158.74	129.03	341.6	0.09/0.00/0.30
21	10mM <i>D-5</i>	158.80	129.11	340.6	0.15/0.08/0.70
22	10mM <i>S-6</i>	158.69	129.06	341.0	0.04/0.03/0.30
23	10mM <i>R-6</i>	158.67	129.04	341.1	0.02/0.01/0.20

Tabla 5.5. Datos de ^{13}C y ^{15}N RMN para los núcleos seleccionados de cada molécula Ligando

De hecho, los cambios en el desplazamiento químico del nitrógeno son bastante significativos en presencia de los compuestos **1–5**, lo que indican que existe una interacción fuerte adsorbato-receptor, en buen acuerdo con los cambios observados en las señales de ^1H -RMN, tabla 5.5. Mientras que, prácticamente

no hay ningún cambio en las señales de RMN cuando es la molécula **6** la que interacciona. Además, los cambios observados para las moléculas **1–4** se ajustan con lo que se observa en los espectros de ^1H -RMN, es decir, se detectan cambios en las señales del CC3-*R* cuando las concentraciones de los ligandos están en el rango de 3 y 10 mM. Además, el efecto es mayor para la serie *L*. Sin embargo, en el ligando **5**, este desplazamiento solo se observa en concentraciones de 10 mM, y en todos los casos un poco más alto para la serie *L*. Este comportamiento confirma que las interacciones CC3-*R*-adsorbato tienen lugar a través del grupo carboxílico y que el efecto estérico de la cadena hidrofóbica disminuye esta interacción.

A continuación, se estudió el efecto de la presencia del receptor CC3-*R* en las señales de las moléculas adsorbidas. La tabla 5.6 resume los datos de ^1H RMN entre el ligando libre y el ligando-CC3-*R*, manteniendo la concentración de CC3-*R* en 2.5 mM y la del ligando entre 3 y 10 mM. Los cambios asociados están de acuerdo con los observados en el estudio de las señales del CC3-*R*. Los principales desplazamientos de las señales de ^1H -RMN son los observados con el ligando **1** (entradas 1 a 5), y especialmente con la serie *L*, en todos los casos las señales están apantalladas. El ligando **2** (entradas 6 a 10) también presenta cambios más significativos para la serie *L* que para la serie *D*, este cambio es de apantallamiento hacia el protón metílico. Sin embargo, para los ligandos **3–5** (entradas 11–23), el

apantallamiento ocurre en todos ellos, y este desplazamiento de las señales es mayor para la serie *L* que para la serie *D*. Todos estos datos se pueden resumir en que:

- (1) El gran efecto estérico del CC3-*R* apantalla las señales de ^1H RMN del compuesto.
- (2) La afinidad del compuesto con el material CC3-*R* está asociado con un mayor apantallamiento de las señales del CC3-*R* en el espectro ^1H RMN.

Por otro lado, las señales de ^1H RMN correspondientes al ligando **6** (entradas 24-26) no muestran ningún cambio significativo, por lo que ni el ligando ni el receptor se ven afectados. Esto refuerza la teoría de que la interacción tiene lugar a través del ácido carboxílico.

Entrada	[ligando] mM	CC3- <i>R</i> mM	δ ^1H NMR		$\Delta\delta$ H ₁ /H ₂
			H ₁	H ₂	
1	<i>L-1</i>	--	4.388	1.488	
2	3mM <i>L-1</i>	2.5	4.3512	1.4863	0.0365/0.0017
3	10mM <i>L-1</i>	2.5	4.311	1.4428	0.077/0.0452
4	3mM <i>D-1</i>	2.5	4.3622	1.4865	0.0258/0.0015
5	10mM <i>D-1</i>	2.5	4.351	1.4718	0.037/0.0165
6	<i>L-2</i>	--	4.2914	1.44	
7	3mM <i>L-2</i>	2.5	4.2861	1.4413	0.0053/-0.0013
8	10mM <i>L-2</i>	2.5	4.2808	1.4474	0.0106/-0.074
9	3mM <i>D-2</i>	2.5	4.2905	1.4420	0.0009/-0.0020
10	10mM <i>D-2</i>	2.5	4.2866	1.4415	0.0048/- 0.0015
11	<i>L-3</i>	--	4.2086	1.0246/0.96	
12	3mM <i>L-3</i>	2.5	4.208	1.0375/0.9709	0.0006/- 0.0129/ -0.0109

Capítulo 5: Síntesis de sólidos porosos orgánicos (POPs)

13	10mM <i>L-3</i>	2.5	4.1815	1.0235/0.9604	0.0271/0.0011/ -0.0004
14	3mM <i>D-3</i>	2.5	4.2080	1.0369/0.9649	0.0006/- 0.0123/ -0.0049
15	10mM <i>D-3</i>	2.5	4.1765	1.0148/0.9461	0.0321/0.0098/ 0.0139
16	<i>L-4</i>	--	4.264	0.9836/0.9757	
17	3mM <i>L-4</i>	2.5	4.278	1.004/ 0.9917	-0.014/- 0.0204/ -0.016
18	10mM <i>L-4</i>	2.5	4.278	1.0098/0.9966	-0.014/- 0.0262/ -0.0209
19	3mM <i>D-4</i>	2.5	4.278	0.9962	-0.014/- 0.0126/ -0.0205
20	10mM <i>D-4</i>	2.5	4.278	1.0036	-0.014/-0.02/ -0.0279
21	<i>L-5</i>	--	4.352	--	
22	10mM <i>L-5</i>	2.5	4.344	--	0.008
23	10mM <i>D-5</i>	2.5	4.350	--	0.002
24	10mM <i>S-6</i>	--	4.902	1.490	
25	10mM <i>S-6</i>	2.5	4.911	1.491	-0.007/-0.001
26	10mM <i>R-6</i>	2.5	4.911	1.490	-0.007/0.000

Tabla 5.6. Datos ^1H RMN para las señales seleccionadas de los ligandos 1–6 en varias concentraciones y el material CC3-R en concentración 2.5 mM

Finalmente, se estudió la interacción del material CC3-R con una muestra racémica de ácido láctico (compuesto 1).

La figura 5.20 muestra los espectros ^1H NMR del CC3-R en presencia del compuesto 1 racémico comparado con sus formas *L*,

R. En el espectro de *CC3-R* expuesto a la mezcla racémica aparecen 4 bandas correspondientes al grupo metilo, mientras que en el *CC3-R* expuesto a los diferentes enantiómeros aparecen únicamente 2 señales. El desplazamiento químico de estas cuatro señales se corresponden dos a dos con las observadas al *CC3-R* en presencia de los isómeros *L* y *R*, respectivamente. Este resultado indica que el *CC3-R* interacciona de forma diferente con cada uno de los racémicos y por tanto podría ser un buen soporte quiral para la separación de mezclas racémicas en cromatografía de gases y líquidos.¹¹⁸ Además, este comportamiento revela un hecho no menos importante y es que el material *CC3-R* puede ser aplicado como agente solvatante quiral (del inglés Chiral Solvate Agent, CSA) de aminoácidos *N*-BOC y α -hidroxiácidos protegidos.

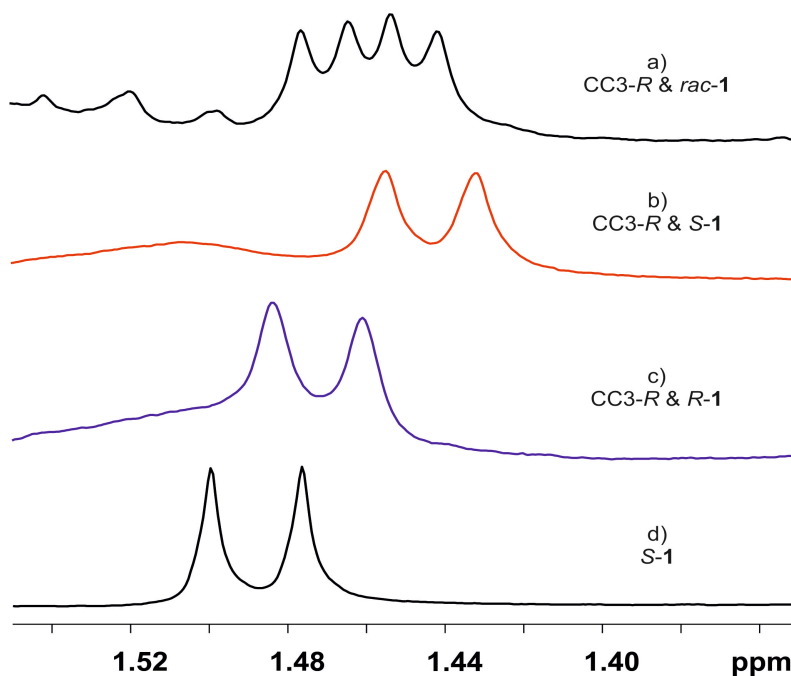


Fig. 5.20 Datos de ^1H -RMN para la correspondiente señal del grupo metilo del ligando **1** (Ác. Láctico) a 3 mM y el CC3-R a 2.5 mM; (a) *rac-1*; (b) *S-1*; (c) *R-1*; y (d) *S-1* aislado.

Se acepta que el coeficiente de difusión y el radio hidrodinámico de cualquier compuesto aumentan a medida que aumenta la interacción de este con la especie receptora. Por lo tanto, los experimentos de difusión son especialmente adecuados para estudiar las interacciones ligando-receptor, como las que ocurren durante los procesos de adsorción que aquí se están estudiando. En este sentido se ha aplicado la secuencia de pulsos de gradientes basada en espín eco (PGSE NMR) para estudiar las propiedades de difusión de las especies molécula-receptor con sus propiedades de difusión. Este tipo de experimentos de difusión se

ha aplicado previamente con éxito para discriminar mezclas de compuestos y para detectar procesos de asociación molecular.¹²⁵⁻¹²⁸ Siendo especialmente valiosa para caracterizar las interacciones moleculares entre moléculas de tamaño pequeño e intermedio. Por lo tanto, la RMN de difusión PGSE también se ha aplicado a las muestras de las moléculas seleccionados con y sin CC3-R presente y la comparación de la constante de difusión correspondiente debería proporcionar información sobre la movilidad de los adsorbentes y por tanto de su afinidad.

Entrada	[moléc.] 3mM	COF 2.5mM	D 10^{-10} m ² /s	r_H Å	Analito-COF/ Analito libre (%)
1	--	X	6.6	8.1	
2	<i>L-1</i>	--	22.3	2.4	
3	<i>L-1</i>	X	13.5	3.9	51.6/48.4
4	<i>D-1</i>	X	14.2	3.7	56.1/43.9
5	<i>L-2</i>	--	14	3.8	
6	<i>L-2</i>	X	12.4	4.3	78.2/21.8
7	<i>D-2</i>	X	12.8	4.2	83.8/16.2
8	<i>L-3</i>	--	13.1	4.1	
9	<i>L-3</i>	X	12.3	4.3	87.7/12.3
10	<i>D-3</i>	X	12.8	4.2	91.4/8.6
11	<i>L-4</i>	--	13.1	4.1	
12	<i>L-4</i>	X	12.2	4.4	86.2/13.8
13	<i>D-4</i>	X	12.4	4.3	89.2/10.8
14	<i>L-5</i>	--	15	3.5	
15	<i>L-5</i>	X	14.5	3.7	94/6
16	<i>D-5</i>	X	14.9	3.6	98.8/1.2
17	<i>S-6</i>	--	22.3	2.4	
18	<i>S-6</i>	X	21.1	2.5	95.5/4.5
19	<i>R-6</i>	X	21.6	2.5	94.9/5.1

Tabla 5.7. Datos de difusión las moléculas seleccionadas 1-7 sin el material CC3-R.

Los datos obtenidos de los experimentos de difusión se muestran en la tabla 5.7. Todos los compuestos se analizaron con una concentración de 3 mM y de 2.5 mM para el receptor. Al igual que en los apartados anteriores, el caso del ácido láctico ha sido el más relevante. Los cambios en los coeficientes de difusión y el radio hidrodinámico son muy claros entre el ligando libre y el ligando interaccionando con el receptor, ligando-CC3-R. De hecho, más del 50% del ácido *L*-láctico interactúa con el material CC3-R. Por otro lado, los cambios en los valores de los coeficientes de difusión y los radios hidrodinámicos para los otros ligandos, **2–6** no son muy significativos, siendo en el mejor de los casos la interacción del 21% de ligando, *L-2*, que interactúa con el CC3-R.

Estudio de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) de las interacciones Ligando-receptor.

La interacción de las moléculas ligando **1**, **2** y el ácido benzoico con el CC3-R de composición $N_{12}C_{72}H_{84}$ se investigó por medio de cálculos de teóricos, DFT. Después de la optimización de la geometría completa sin ninguna restricción, el material orgánico mantiene su simetría tetraédrica, así como el tamaño y la forma de sus poros. La interacción del ácido láctico, compuesto **1**, con el modelo CC3-R muestra la presencia de un fuerte enlace de

hidrógeno entre el protón del grupo carboxílico de la molécula adsorbida y el átomo N de la imina del CC3-R. Aunque, en algunos casos, una interacción adicional más débil tiene lugar entre el C=O siendo el átomo de oxígeno del ácido láctico y un átomo vecino de la imina H₁ (ver Figura 5.21). Se encuentra el mismo tipo de interacción para el compuesto **2**, alanina. Para ambas moléculas, se pueden obtener diferentes modelos de interacción dependiendo de la orientación relativa del grupo metilo del ligando con respecto al esqueleto orgánico del receptor, CC3-R.

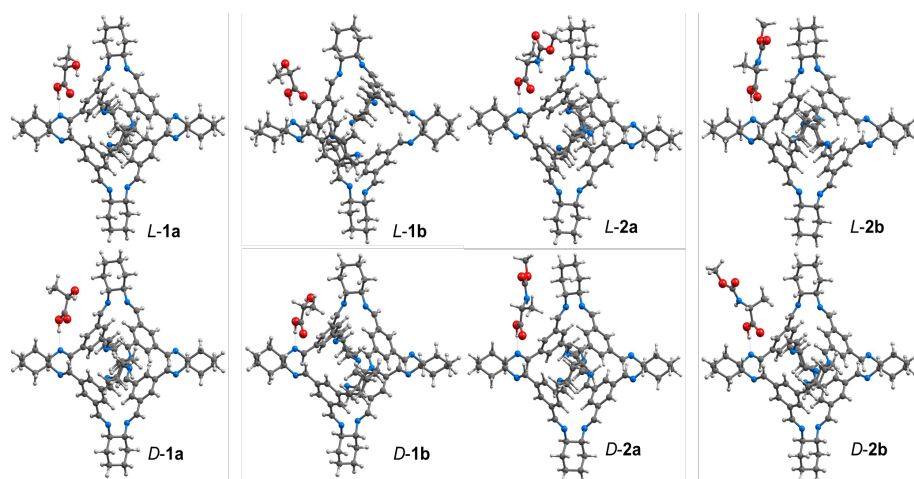


Fig. 5.21 Estructuras DFT para la interacción CC3-R-receptor; L-1 y D-1; L-2 y D-2.

Todas las energías de interacción calculadas varían de -60 a -80 kJ / mol, y la estabilidad relativa de las dos orientaciones más estables para cada enantiómero (llamadas a o b en la figura 5.18 y

la tabla 5.8) difieren como mucho en 15 kJ/mol. También es importante señalar que la interacción del modelo CC3-R con el enantiómero *L* es en todos los sistemas ligeramente más fuerte que con el enantiómero *D*, en perfecto acuerdo con los resultados del estudio de RMN.

Entry	Guest	E_{int} kJ/mol	$r_{\text{H-H1}}$ Å	$r_{\text{H-H2}}$ Å	$r_{\text{H-H3}}$ Å
1	<i>L-1a</i>	-76.9	2.519	3.540	2.838
2	<i>L-1b</i>	-61.6	3.933	4.191	4.669
3	<i>D-1a</i>	-74.8	2.923	3.633	3.414
4	<i>D-1b</i>	-69.3	2.464	3.764	2.671
5	<i>L-2a</i>	-78.9	2.548	3.451	2.837
6	<i>L-2b</i>	-73.0	2.450	3.549	2.836
7	<i>D-2a</i>	-72.7	2.265	3.631	2.512
8	<i>D-2b</i>	-63.7	2.552	3.788	2.654

Tabla 5.8. Datos de DFT para los sistemas receptor-Ligando que se muestran en la figura 5.21

Finalmente, la interacción del ácido benzoico con el modelo del receptor CC3-R por la interacción π entre anillos aromáticos también se consideró y se comparó con el enlace grupo carboxilo-imina descrito anteriormente (figura 5.22). Las energías de interacción calculadas son -44.6 (interacciones π) y -77.4 kJ/mol (COOH-imina), confirmando la interacción preferencial a través del grupo carboxílico.

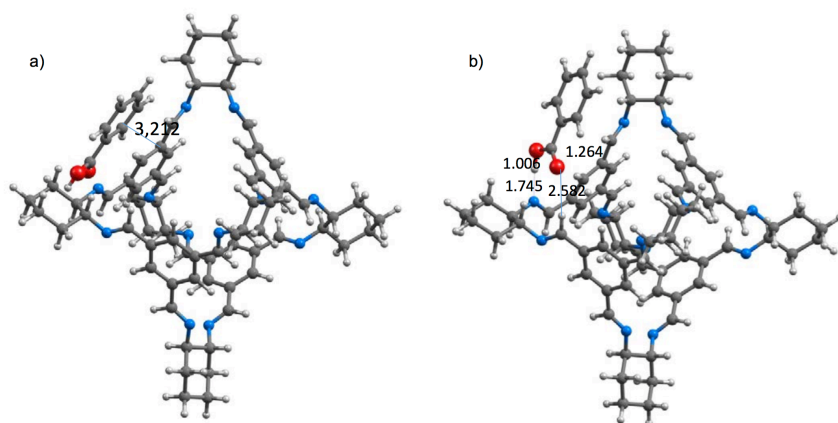


Fig. 5.22 Estructuras DFT para la interacción CC3-R con el ácido benzoico siendo la parte a) la interacción vía π y la b) la interacción mediante el enlace grupo carboxílico-imina.

Por tanto, se observan cambios en los desplazamientos químicos de las de señales en el espectro de ^1H RMN del material CC3-R para los aminoácidos *N*-BOC y especialmente con el α -hidroxiácido. Este efecto implica un mayor desapantallamiento de las señales de CC3-R con aquellos ligandos con más afinidad. Cuando se estudió el alcohol **6**, no se observó ningún cambio en el desplazamiento químico de las señales con respecto a la especie aislada. Este comportamiento evidencia las interacciones entre ligando-receptor a través del grupo carboxílico. Del mismo modo, las señales de RMN de protón de los ligandos en presencia del CC3-R también sufren desplazamientos de las señales con respecto al compuesto libre. El apantallamiento adicional de tales señales está relacionado con una mayor afinidad hacia el CC3-R por parte de la molécula orgánica. Otros grupos funcionales,

como los aminoácidos libres, no pudieron estudiarse porque el material CC3-*R* es solo soluble en CD₂Cl₂, mientras que los aminoácidos libres no son solubles en CD₂Cl₂. En el estudio realizado mediante RMN de carbono las señales de la imina y del aromático del CC3-*R*, se ha demostrado que este núcleo experimenta cambios de magnitud muy pequeños y, por lo tanto, no proporciona gran información como sensor del proceso de interacción. Sin embargo, la ¹⁵N-RMN proporciona una gran cantidad de información y podría considerarse un indicador del grado de interacción ligando-receptor. Además, todo esto ha sido apoyado por los estudios basados en DFT.

5.2.4. CONCLUSIONES

En conclusión, el estudio realizado sobre los sistemas CC3-*R*, por medio de RMN y apoyado por cálculos teóricos, ha permitido dilucidar y comprender las interacciones de estos sistemas con diferentes moléculas quirales.

Además, se ha demostrado que la RMN es una técnica muy útil para identificar dicho mecanismo de acción, y la interacción ligando-CC3, en procesos de separación enantiómeros, de forma análoga a como ha sido empleado en biología.

Y finalmente, se ha determinado que estos materiales pueden usarse como agentes de diferenciación enantiomérica por RMN.

5.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLÍMEROS ORGÁNICOS POROSOS MEDIANTE FORMACIÓN DE LA IMINA

5.3.1. INTRODUCCIÓN

En 2009, Yaghi y colaboradores sintetizaron el primer ejemplo de un COF formado mediante la formación de la imina.⁴³ La formación de enlaces imina se considera un tipo ideal de reacción, ya que es reversible, de bajo coste y, a menudo, de alto rendimiento. Estos COF basados en imina se pueden clasificar en dos grupos separados; la condensación de Schiff de un aldehído con una amina⁴³ (figura 5.20a) o la formación de enlace imina entre la condensación de un aldehído y una hidrazida¹³⁰ (figura 5.23b). Los COF basados en imina son comparables a los COF que contienen boro en términos de cristalinidad, mientras que también conservan la estabilidad en disolventes orgánicos.

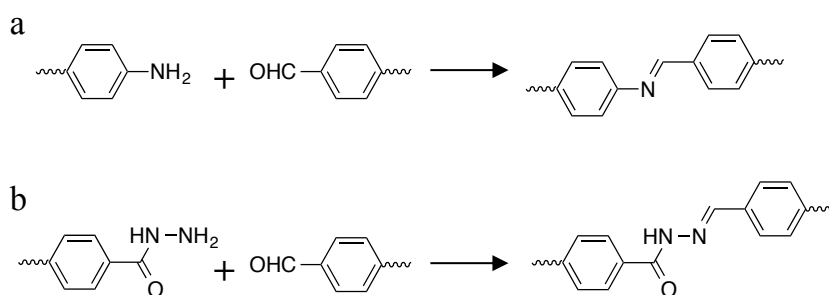


Fig. 5.23 Formación de la imina mediante a) la condensación de Schiff de un aldehído con una amina y b) entre la condensación de un aldehído y una hidrazida

Sin embargo, los COF basados en la formación de la imina, pueden descomponer parcialmente en presencia de agua debido a la reversibilidad del enlace.

En 2013, Banerjee y sus colaboradores encontraron una forma no solo de mejorar la cristalinidad de los COF 2D basados en la formación de la de imina, sino también de aumentar la estabilidad del COF cuando se exponen al agua, incluso en condiciones ácidas y básicas. Esto lo consiguieron funcionalizando las paredes de los canales porosos que forman el material, de este modo mantuvieron la apertura de los poros y la estructura en capas del material, aumentando la estabilidad.¹³¹

El objetivo en este apartado es diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos materiales orgánicos y metal-orgánicos porosos basado en la formación de la imina utilizando monómeros con vértices tetraédricos como aldehídos y como unidad de enlace lineal la diamina quirál (1R,2R)-(+)-1,2- difeniletildiamina para formar estructuras de red tridimensionales extendidas.

5.3.2. CONDICIONES DE SÍNTESIS

5.3.2.1. Síntesis POP-4

La síntesis del POP-4 se llevó a cabo mediante solvotermólisis de una suspensión de $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{p-CHO-OBz})_4\text{py}_4]$ (a) y (1R,2R)-(+)-1,2- difeniletildiamina (b) en una mezcla 10:2 (v/v) de 1,4-

dioxano y ácido acético acuoso 6 M, donde las condiciones de reacción como tiempo y temperatura fueron optimizadas.

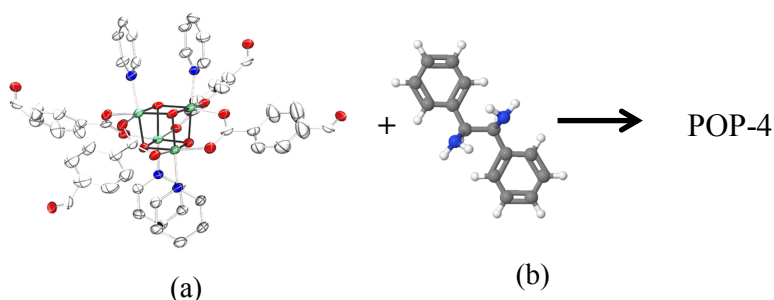


Fig. 5.25 Esquema de síntesis del material POP-4 en 1,4- dioxano y ácido acético 6M, 72 horas a 120 °C en condiciones solvotérmicas.

Se estudiaron diferentes rangos de temperaturas sometiendo a la suspensión de los reactivos de síntesis a temperaturas de 120, 135 y 150 °C, sólo obtuvieron sólidos a 120°C. También variando el tiempo de cristalización desde 1, 4, 10 a 14 días, observándose que el mejor resultado se obtenía a los 4 días. El material obtenido es insoluble en agua y disolventes orgánicos comunes como hexanos, metanol, acetona, diclorometano, cloroformo, tetrahidrofurano y *N, N*-dimetilformamida. El material obtenido es un polímero funcionalizado con cobalto (Co), ya que uno de los monómeros que forma el material llevaba incorporado en su estructura el metal. Por tanto, esta característica se tubo en cuenta a la hora de caracterizar el material.

5.3.3. CARACTERIZACIÓN

5.3.3.1. Material POP-4

A continuación, se llevó a cabo la caracterización del material POP-4 mediante el análisis de las siguientes propiedades como tamaño y morfología del material, cristalinidad, composición, estabilidad térmica y área superficial.

Para comprobar si el material obtenido era cristalino se realizó un diagrama de difracción de rayos X en polvo y se observó que efectivamente el material era cristalino obteniéndose los picos más intensos a ángulos bajos como se muestra en la figura 5.29.

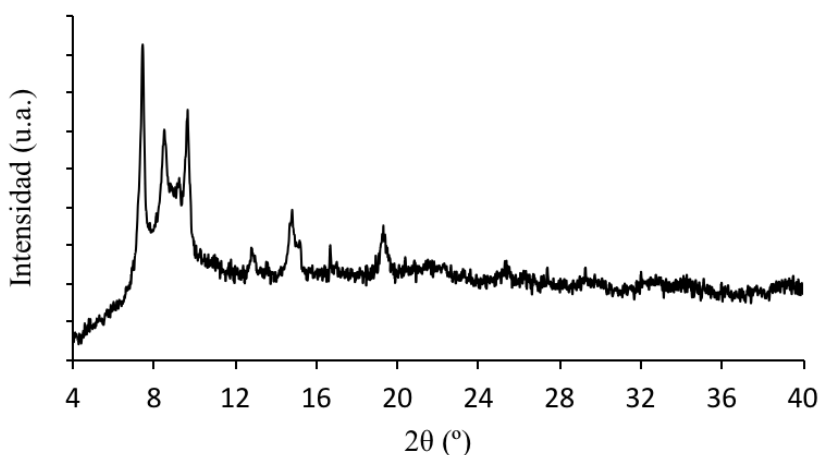


Fig. 5.29. Patrón de difracción de Rayos X para el material POP-4 sintetizado

El análisis químico del material cristalino se muestra a continuación. Se observa que las relaciones C/N y N/Co experimentales son cercanas a los valores teóricos.

Muestra	%peso C	%peso N	%peso Co	C/N teor.	C/N exp.	N/Co teor.	N/Co exp.
POP-4	73	14.24	12.4	5.45	5.98	4.5	4.8

Tabla. 5.11. Resultados obtenidos del análisis químico del material POP-4

La formación de enlaces imina en el POP-4 no se pudo confirmar mediante espectroscopias de ^{13}C RMN ya que la presencia de cobalto (12,4% en peso) en el material hace que ésta sea paramagnética y por tanto impida la aplicación de técnica de RMN en su caracterización.

El análisis termogravimétrico (Tg) en atmósfera de aire se muestra en la figura 5.30. Se observa que material es estable hasta 300 °C, quedando un residuo del 23% tras la calcinación a 400°C probablemente de Co_2O_3 .

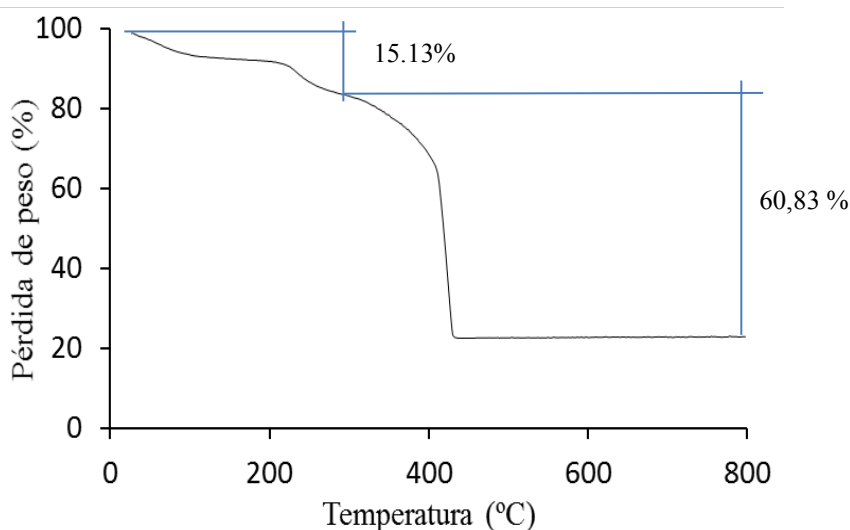


Figura 5.30. Análisis termogravimétrico del material POP-4

La morfología y el tamaño de los cristales se estudió mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). En la figura 5.31 se puede observar que el material está constituido por cristales muy pequeños que forman agregados de un tamaño aproximado de 2-4 μm . También se observa que estos poseen una distribución uniforme del tamaño de cristal.

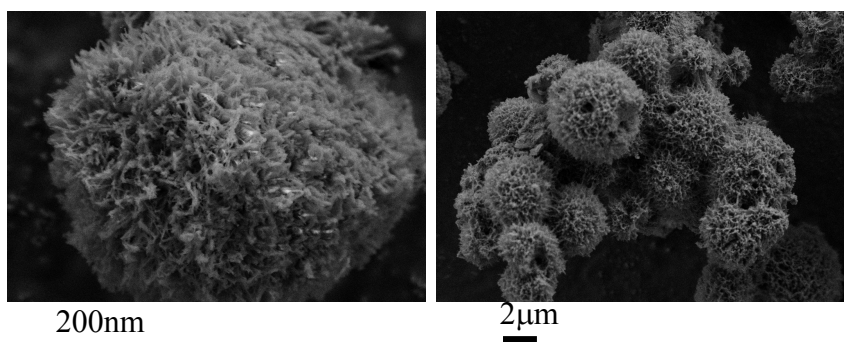


Fig. 5.31 Imágenes FE-SEM del material POP-4 sintetizado

Como la muestra contiene un elevado contenido en Co, alrededor de 12,4% en peso, se estudió la distribución de cobalto mediante EDX obteniéndose un mapa de la distribución de cobalto, figura 5.32. Como puede observarse, la distribución del cobalto en el material es uniforme en todo el sólido.

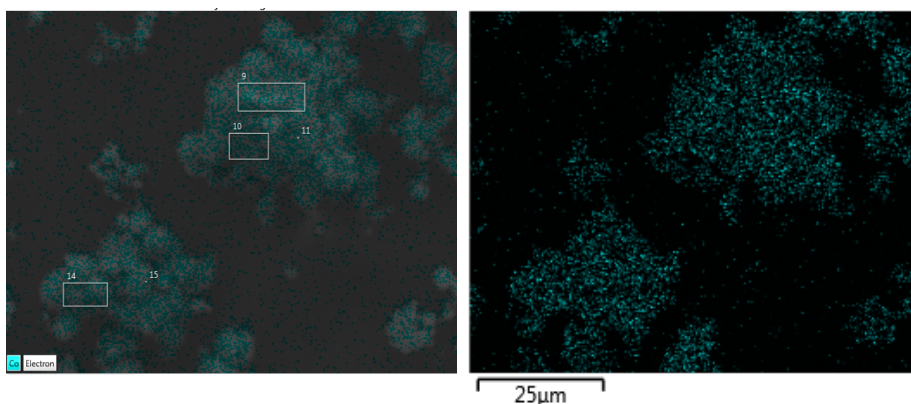


Fig. 5.32 Imágenes de detección de Co en FE-SEM del material POP-4 sintetizado

Los datos obtenidos de las propiedades texturales del material se muestran en la tabla 5.12 donde se observa el área de superficie BET y el área y el volumen de microporo del material. Se puede observar que al realizar la adsorción de nitrógeno a 150°C se obtienen una elevada área superficial y volumen de microporo. Pero cuando se aumenta la temperatura a 250°C se observa una notable disminución de ambos. Esto indica que el material empieza a degradarse una vez se sobrepasan los 150°C de temperatura en el pretratamiento de la muestra.

Muestra	Tratamiento	Área BET (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
POP-4	150°C	552	527	0.26
POP-4	250°C	314	297	0.15

Tabla 5.12. Propiedades texturales del material POP-4

Los resultados obtenidos muestran que el material presenta una alta área superficial y que prácticamente toda esta área corresponde a microporo, lo que indica el carácter microporoso del sólido obtenido.

5.3.4. CONCLUSIONES

Aunque se exploraron diversas condiciones y tiempos de reacción para la síntesis del POP-4 tan solo se obtiene un material poroso y cristalino en un rango muy estrecho de condiciones de síntesis. El material posee una elevada área de superficie BET y alto volumen de microporo. El material exhibe buenas estabilidades térmicas. Mediante Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de Campo (FE-SEM) se pudo estudiar tanto la morfología del material, así como la distribución y cuantificación de cobalto presente en la muestra.

5.4. BIBLIOGRAFIA

1. D.C. Wu, F. Xu, B. Sun, R.W. Fu, H.K. He, K. Matyjaszewski, *Chemical Reviews*, **2012**, 112, 3959
2. S.Y. Ding, W. Wang, *Chemistry Society Reviews*, **2013**, 42, 548
3. Z.H. Xiang, X. Zhou, C.H. Zhou, S. Zhong, X.He, C.P. Qin, D.P. Cao, *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22, 22663
4. R. Dawson, E. Stockel, J.R. Holst, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4, 4239
5. C.D. Wood, B. Tan, A. Trewin, F. Su, M.J. Rosseinsky, D. Bradshaw, Y. Sun, L. Zhou, A. I. Cooper, *Advanced Materials*, **2008**, 20, 1916
6. D. Q. Yuan, W. G. Lu, D. Zhao, H. C. Zhou, *Advanced Materials*, **2011**, 23, 3723
7. Q. Chen, M. Luo, P. Hammershoj, D. Zhou, Y. Han, B. W. Laursen, C. G. Yan, B. H. Han, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 6084
8. Z. Chang, D.S. Zhang, Q. Chen, X. H. Bu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15, 543
9. Y. G. Zhang, S. N. Riduan, *Chemistry Society Reviews*, **2012**, 41, 2083
10. P. Kaur, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *ACS Catalysis*, **2011**, 1, 819
11. S. Dalapati, S. B. Jin, J. Gao, Y. H. Xu, A. Nagai, D. L. Jiang J *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135, 17310
12. X. S. Ding, J. Guo, X. A. Feng, Y. Honsho, J. D. Guo, S. Seki, P. Maitarad, A. Saeki, S. Nagase, D. L. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, 50, 1289

13. S. Chandra, T. Kundu, S. Kandambeth, R. Baba, Y. Rao, Y. Marathe, S. M. Kunjir, R. Banerjee, R., *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 6570
14. J. F. Van Humbeck, M. L. Aubrey, A. Alsbaiee, R. Ameloot, G. W. Coates, W. R. Dichtel, J. R. Long, *Chemical Science*, **2015**, 6, 5499
15. Y. Du, H. S. Yang, J. M. Whiteley, S. Wan, Y. H. Jin, S. H. Lee, W. Zhang, *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55, 1737
16. P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K.J. Msayib, C.E. Tattershall, *Chemical Communications*, **2004**, 230
17. N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chemistry Society Reviews*, **2006**, 35, 675
18. N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds, D. Fritsch, *Chemistry: A European Journal*, **2005**, 11, 2610
19. J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A.Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 46, 8574
20. A. I. Cooper, *Advanced Materials*, **2009**, 21, 1291
21. R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y.Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules*, **2009**, 42, 8809
22. Y. H. Xu, S. B. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. L. Jiang, D. *Chemistry Society Reviews*, **2013**, 42, 8012
23. J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 7710
24. L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. L. Jiang, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 6742
25. J. Schmidt, J. Weber, J. D. Epping, M. Antonietti, A. Thomas, *Advanced Materials*, **2009**, 21, 702

26. T. Ben, H. Ren, S. Q. Ma, D. P. Cao, J. H. Lan, X. F. Jing, W. C. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. L. Qiu, G. S. Zhu, *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48, 9457
27. T. Ben, C. Y. Pei, D. L. Zhang, J. Xu, F. Deng, X. F. Jing, S. L. Qiu, *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4, 3991
28. H. Ren, T. Ben, E. S. Wang, X. F. Jing, M. Xue, B. B. Liu, Y. Cui, S. L. Qiu, G. S. Zhu *Chemical Communications*, **2010**, 46, 291
29. H. Y. Zhao, Z. Jin, H. M. Su, X. F. Jing, X. F. Sun, G. S. Zhu, *Chemical Communications*, **2011**, 47, 6389
30. A. Trewin, A. I. Cooper, *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49, 1533
31. W. G. Lu, D. Q. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Brase, J. Guenther, J. Blumel, R. Krishna, Z. Li, H. C. Zhou, *Chemistry of Materials*, **2010**, 22, 5964
32. S. J. Xu, Y. L. Luo, B. E. Tan, *Macromolecular Rapid Communications*, **2013**, 34, 471
33. J. Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Chemical Communications*, **2006**, 2670
34. A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, **2005**, 310, 1166
35. H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2007**, 316, 268
36. X. Feng, X. S. Ding, D. L. Jiang, *Chemistry Society Reviews*, **2012**, 41, 6010
37. P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 3450
38. P. Kuhn, A. Forget, D. S. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 13333

39. M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, M. Antonietti, *Advanced Materials*, **2008**, 22, 2202
40. X. Zou, H. Ren, G. Zhu, *Chemical Communications*, **2013**, 49, 3925
41. R. Tilford, S. Mugavero, P. Pellechia, *Advanced Materials*, **2008**, 20, 2741
42. E. L. Spitler, J. W. Colson, F. J. Uribe-Romo, A. R. Woll, M. R. Giovino, A. Saldívar, W.R. Dichtel, *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51, 2623
43. F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klock, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 4570
44. J. Weber, A. Thomas, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 6334
45. J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules*, **2009**, 42, 4426
46. S. J. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Advanced Materials*, **2012**, 24, 2357
47. M. Dogru, A. Sonnauer, A. Gavryushin, P. Knochel, T. Bein, *Chemical Communications*, **2011**, 47, 1707
48. N. L. Campbell, R. Clowes, L. K. Ritchie, A. I. Cooper, *Chemistry of Materials*, **2009**, 21, 204
49. Y. H. Jin, B. A. Voss, R. McCaffrey, C. T. Baggett, R. D. Noble, W. Zhang, *Chemical Science*, **2012**, 3, 874
50. S. Chandra, S.Kandambeth, B. P. Biswal, B. Lukose, S. M. Kunjir, M. Chaudhary, R. Babarao, T. Heine, R. Banerjee, *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135, 17853
51. 62. R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A.I. Cooper, *Macromolecules*, **2010**, 43, 8524

52. X. Jing, F. Sun , H. Ren H, Y. Tian, M. Guo, L. Li, G. Zhu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, 165, 92
53. V.A. Davankov, S.V. Rogozhin, M.P. Tsyurupa, *Chemical Abstracts*, **1971**, 75, 6841B
54. M. P. Tsyuryupa, M. A. Papkov, V. A. Davankov, *Polymer Science Series C*, **2009**, 51, 81
55. J. Huang, S. R. Turner, *Polymer Reviews*, **2017**, 58, 1
56. J. M. Lee, M. E. Briggs, T. Hasell , A. I. Cooper, *Advanced Materials*, **2016**, 28, 9804
57. J. Park, K. Kimb, M. Seo, *Chemical Communications*, **2018**, 54,7980
58. R. T. Woodward, L. A. Stevens, R. Dawson, M. Vijayaraghavan, T. Hasell, I. P. Silverwood, A. V. Ewing, T. Ratvijitvech, J. D. Exley, S. Y. Chong, F. Blanc, D. J. Adams, S. G. Kazarian, C. E. Snape, T. C. Drage, A. I. Cooper, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 9028
59. R. Dawson, L. A. Stevens, T. C. Drage, C. E. Snape, M. W. Smith, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 10741
60. S. Dadashi-Silab, H. Bildirir, R. Dawson, A. Thomas, Y. Yagci, *Macromolecules*, **2014**, 47, 4607
61. Y. Liu, X. Fan, X. Jia, X. Chen, A. Zhang, B. Zhang, Q. Zhang, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2018**, 6,210
62. T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**,121, 9621
63. Y. Yuan, F. X. Sun, H. Ren, X. F. Jing, W. Wang, H. P. Ma, H. J. Zhao, G. S. Zhu, *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21, 13498

64. H. Zhao, Z. Jin, H. Su, J. Zhang, X. Yao, H. Zhao, G. Zhu, *Chemical Communication*, **2013**, 49, 2780
65. L. Chen, Y. Yang, D. L. Jiang, *Journal of American Chemical Society*, **2010**, 132, 9138
66. J. X. Jiang, C. Wang, A. Laybourn, T. Hasell, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, J. Xiao, S. J. Higgins, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 50, 1072
67. R. Dawson, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chemical Science*, **2011**, 2, 1173
68. J. X. Jiang, Y. Y. Li, X. F. Wu, J. L. Xiao, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules*, **2013**, 46, 8779
69. N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules*, **2010**, 43 (12), 5163
70. S.W. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. P. Yu, D.J. Liu, *Chemical Communications*, **2010**, 46, 4547
71. T. Ben, S. L. Qiu, *Crystal Engineering Communications*, **2013**, 15, 17
72. Y. Peng, T. Ben, J. Xu, M. Xue, X. F. Jing, F. Deng, S. L. Qiu, S. L. G. S. Zhu, *Dalton Transactions*, **2011**, 40, 2720
73. P. Arab, M. G. Rabbani, A. K. Sekizkardes, T. Islamoglu, H. M. El-Kaderi, *Chemistry Materials*, **2014**, 26, 1385
74. P. M. Budd, N. B. McKeown, B. S. Ghanem, K.J. Msayib, D. Fritsch, L. Starannikova, N. Belov, O. Sanfirova, Y. Yampolskii, V. Shantarovich, *Journal of Membrane Science*, **2008**, 325, 851
75. Z. Yang, R. Guo, R. Malpass-Evans, M. Carta, N.B. McKeown, M. D. Guiver, L. Wu, T. Xu, *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55, 11499
76. E. Madrid, Y. Rong, M. Carta, N. B. McKeown, R. Malpass-Evans, G. A. Attard, T. J. Clarke, S. H. Taylor, Y. T. Long, F. *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53, 10751

77. N. A. Rakow, M. S. Wendland, J. E. Trend, R. J. Poirier, D. M. Paolucci, S. P. Maki, C. S. Lyons, M. J. Swierczek, *Langmuir*, **2010**, 26, 3767
78. J. Roeser, K. Kailasam, A. Thomas, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 1793.
79. S.J. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Advanced Materials*, **2012**, 24, 2357
80. T. Tozawa, T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsa, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nature Materials*, **2009**, 8, 973
81. L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, A. I. Cooper, *Nature Materials*, **2014**, 13, 954
82. A. Kewley, A. Stephenson, L. Chen, M. E. Briggs, T. Hasell, A. I. Cooper, *Chemistry of Materials*, **2015**, 27, 3207
83. J. H. Zhang, S. M. Xie, L. Chen, B. J. Wang, P. G. He, L. M. Yuan, *Analytical Chemistry*, **2015**, 87, 7817
84. S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. L. Jiang, *Angew. Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 47, 8826
85. D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest, *Nature Chemistry*, **2013**, 5, 830
86. Y. B. Zhang, J. Su, H. Furukawa, Y. Yun, F. Gandara, A. Duong, X. Zou, O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135, 16336
87. M. Rose, *Chemcatcher*, **2014**, 6, 1166
88. H. Xu, J. Gao, D. L. Jiang, *Nature Chemistry*, **2015**, 7, 905
89. Z. Xiang, D. Cao, *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 1, 2691
90. R. Dawson, A. Cooper, D. Adams, *Progress in Polymer Science*, **2012**, 37, 530

91. S. Kalidindi, R. Fischer R, *Physica Status Solidi B*, **2013**, 250, 1119
92. R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Polymer International*. **2013**, 62, 345
93. D. Ramimoghdam, E. MacAGray, C.J.Webb, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 16944
94. T. A. Makal, J. R. Li , W. Lu, H. C. Zhou, *Chemistry Society Reviews*, **2013**, 41, 7761
95. W. G. Lu, D. Q. Yuan, J. L. Sculley, D. Zhao, R. Krishna, H. C. Zhou, *Journal of American Chemical Society* , **2011** , 133, 18126
96. J. Liu, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, D. R. Brown, J. Liu, *Chemical Society Reviews*, **2012**,41, 2308
97. K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H Bae, J. R. Long, *Chemical Reviews*, **2012**, 112, 724
98. G. Rochelle, *Science*, **2009**, 325, 1652
99. R. Dawson, T. Ratvijitvech, M. Corker, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Polymer Chemistry*, **2012**, 3, 2034
100. X. M. Liu, Y. H. Xu, D. L. Jiang, *Journal of American Chemical Society*, **2012**, 134, 8738
101. A. Patra, J.-M. Koenen, U. Scherf, *Chemical Communications*, **2011**, 47, 9612
102. C. Gu, N. Huang, J. Gao, F. Xu, Y. Xu, D. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 4850
103. D. Gopalakrishnan, W. R. Dichtel, *Journal of American Chemical Society* , **2013**, 135, 8357
104. S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. L. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 8826

105. C. R. DeBlase, K. E. Silberstein, T. T. Truong, H. D. Abruna, W. R. Dichtel *Journal of American Chemical Society* , **2013**, 135, 16821
106. A. Thomas, P. Kuhn, J. Weber, M. M. Titirici, M. Antonietti, *Macromolecular Rapid Communications*, **2009**, 30, 221
107. D. B. Shinde, H. B. Aiyappa, M. Bhadra, B. P. Biswal, P. Wadge, S. Kandambeth, B. Garai, T. Kundu, S. Kurungot, R. Banerjee, *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4, 2682
108. H. Xu, D. Jiang, *Nature Chemistry*, **2014**, 6, 564
109. M. Dogru, M. Handloser, F. Auras, T. Kunz, D. Medina, A. Hartschuh, P. Knochel, T. Bein, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 2920
110. J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, S. Seki, Stephan Irle, M. Hiramoto, J. Gao, D. Jiang, *Nature Communications*, **2013**, 4, 2736
111. M. J. Bojdys, T. Hasell, N. Severin, K. E. Jelfs, J. P. Rabe, A. I. Cooper, *Chemical Communications*, **2012**, 48, 11948
112. M. E. Briggs, A. G. Slater, N. Lunt, S. Jiang, M. A. Little, R. L. Greenaway, T. Hasell, C. Battilocchio, S. V. Ley, A. I. Cooper, *Chemical Communications*, **2015**, 51, 17390
113. S. Jiang, J. T. A. Jones, T. Hasell, C. E. Blythe, D. J. Adams, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nature Communications*, **2011**, 2, 207
114. M. A. Little, S. Y. Chong, M. Schmidtman, T. Hasell, A. I. Cooper, *Chemical Communications*, **2014**, 50, 9465
115. M. E. Briggs, A. I. Cooper, *Chemistry Materials*, **2017**, 29, 149
116. L. Pu, *Accounts of Chemical Research*, **201**, 45, 150
117. X. Zhang, J. Yin, J. Yoon, *Chemistry Reviews*, **2017**, 114, 4918
118. J. H. Zhang, S. M. Xie, L. Chen, B. J. Wang, P. G. He, L. M. Yuan, *Analytical Chemistry*, **2015**, 87, 7817

119. E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *Journal of Chemical Physics*, **1965**, 42, 288
120. J. E. Tanner, *Journal of Chemical Physics*, **1970**, 52, 2523
121. a) J.I. Langford and A.J.C. Wilson, *Journal of Applied Crystallography*, **1978**, 11, 102 b) P. Valvekens, F. Vermoortele, D. De Vos, *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 3, 1435
122. T. Yamazaki, S. M. Pascal, A. U. Singer, J. D. Forman-Kay, L. E. Kay, *Journal of American Chemical Society*, **1995**, 117, 3556
123. M. -H. Feng, M. Philippopoulos, A. D. MacKerell, C. Lim, *Journal of American Chemical Society*, **1996**, 118, 11265
124. V. I. Polshakov, W. D. Morgan, B. Birdsall, J. Feeney, *Journal of Biomolecular NMR*, **1999**, 14, 115
125. M. Lin, M. J. Shapiro, *Journal of Organic Chemistry*, **1996**, 61, 7617
126. M. Lin, M. J. Shapiro, J. R. Wareing, *Journal of Organic Chemistry*, **1997**, 62, 8930
127. M. Lin, M. J. Shapiro, J. R. Wareing, *Journal of American Chemical Society*, **1997**, 119, 5249
128. (52) K. Bleicher, M. Lin, M. J. Shapiro, J. R. Wareing, *Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63, 8486
129. M. Mayer, B. Meyer, *Angewandte Chemie International Edition*, **1999**, 38, 1784
130. F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi, *Journal of American Chemical Society*, **2011**, 133, 11478
131. S. Kandambeth, D. B. Shinde, M. K. Panda, B. Lukose, T. Heine, R. Banerjee, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 54, 2986

Capítulo 6

CONCLUSIONES GENERALES

First, in this thesis, new organic cations based on phosphorus and arsenic have been developed. These molecules have been characterized and used as structure directing agents in the synthesis of zeolites.

The use of the phosphorus cation ADE1 has directed the synthesis of the ITQ-21 zeolite, being the first time that a phosphorated cation leads to the formation of this structure. In addition, the self-assembly formation of the ADE1 within the synthesized material has been studied through interactions of the π - π type. Suggesting that this self-assembly is ultimately responsible for directing the final structure of the material. It has not been possible to eliminate the organic cation occluded inside the material, which has not allowed to release the microporosity of the material synthesized ITQ-21.

Using the same phosphorus cation, ADE1, the ITQ-34 (ITR) zeolite was synthesized and the zeolite ITQ-33 (ITT) was used as the source of silicon, germanium and aluminium. For the first time, a zeolitic material has been synthesized by transforming one zeolite into another by sharing the same secondary building units (D4R). Since to date, this transformation has only been described for materials that shared double rings of 6 (D6R) as SBUs.

Regarding the arsenic cations, it is the first time that tetralkylarsonium cations have been used as structure

directing agents in the synthesis of zeolites, promoting the MFI zeolite in all cases. This opens a new family of organic cations different from those traditionally used, such as tetralkylammonium and tetralkylphosphonium cations. Due to the high electron density of the arsenic atoms, it has been possible to locate the organic cation inside the zeolitic structure by powder X-ray diffraction without the need for synchrotron radiation. It has been verified that the location of the ADEs used are located in the MFI structure analogously to the one described for the ammonium derivative, which suggests that Van der Waals interactions lead to one structure or another. Finally, it has been demonstrated that the arsenic atoms remain inside the zeolite interacting with the trivalent elements present in the material during the calcination process through the formation of arsenate species. This has been demonstrated by X-ray absorption spectroscopy (XAS) as well as by other spectroscopic and/or analytical techniques.

In the synthesis of porous organic materials, the study of CC3-R systems has been carried out through NMR. This study, supported by theoretical calculations, has made it possible to elucidate and understand the interactions of these systems with different organic molecules and small biomolecules. In addition, it has been demonstrated that NMR is a very useful technique to identify the said mechanism of action, and the ligand-CC3 interaction, in enantiomeric separation processes, as it has been in

biology. Finally, it has been determined that such materials can be used as enantiomeric resolution agents by NMR.

ANEXOS

ANEXO I: Datos cristalográficos de la molécula ADE5

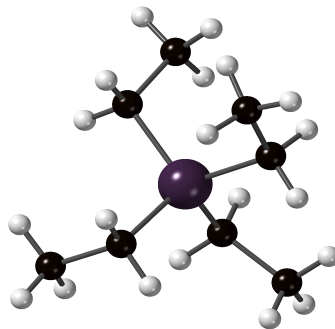
- Parámetros de celda

	ADE 5
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₄₆ As ₂ I ₂ O ₃
Color del cristal	Red
Tamaño del cristal (mm)	0.15 × 0.13 × 0.11
Sistema del cristal	Tetragonal
Grupo espacial, Z	<i>P4₂/m</i> , 2
<i>a</i> (Å)	12.7079(3)
<i>b</i> (Å)	12.7079(3)
<i>c</i> (Å)	8.5134(3)
<i>V</i> (Å ³)	1374.84(8)
Densidad (Mg.m ⁻³)	1.667
Longitud de onda(Å)	0.71073
Temperatura (K)	120
μ(Mo-Kα) (mm ⁻¹)	4.686
Rango 2θ (°)	6.592 to 57.368
Reflejo recolectado	22770
Reflejo Independiente (<i>R</i> _{int})	1890 (0.0374)

Reflejo usado en el refinamiento, n	1890
Parámetros L.S., p	100
Nº de restricciones, r	0
$R1(F)^a I > 2.0\sigma(I)$	0.0239
$wR2(F^2)^b$ todos los datos	0.0632
$S(F^2)^c$ todos los datos	1.315

[a] $RI(F) = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$; [b] $wR2(F^2) = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w F_o^4]^{1/2}$; [c] $S(F^2) = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n + r - p)]^{1/2}$

- Estructura de la molécula ADE5



Nota: Se omite el anión para facilitar la visualización.

- Coordenadas atómicas del catión ADE5

Átomo	x/a	y/b	z/c	Ocup.
I ₁	0.02532(17)	0.02823(18)	0.01807(15)	1
As ₁	0.0206(2)	0.0175(2)	0.0160(2)	1
C ₁₁	0.036(4)	0.016(3)	0.021(3)	1/2
C ₁₂	0.083(7)	0.023(4)	0.037(4)	1/2
C ₂₁	0.016(3)	0.040(4)	0.019(3)	1/2
C ₂₂	0.031(4)	0.063(6)	0.023(4)	1/2
C ₃₁	0.022(3)	0.026(3)	0.022(4)	1/2
C ₃₂	0.041(5)	0.033(4)	0.035(4)	1/2
C ₄₁	0.028(4)	0.021(3)	0.020(3)	1/2
C ₄₂	0.028(4)	0.035(4)	0.029(4)	1/2
O _{1W}	0.054(2)	0.054(2)	0.028(3)	1
O _{2W}	0.044(3)	0.045(3)	0.060(4)	1/2