



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN AVANZADA DE MATERIALES ZEOLÍTICOS MEDIANTE EL EMPLEO DE NUEVOS AGENTES ORGÁNICOS DIRECTORES DE ESTRUCTURA

TESIS DOCTORAL

AUTOR:

Andrés Sala Gascón

DIRECTORES:

Fernando Rey García

Susana Valencia Valencia

Instituto de Tecnología Química (ITQ)

Valencia, julio de 2022

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad por concederme la Beca BES-2016-078684 que ha permitido la realización de esta tesis doctoral, junto a la ayuda económica proporcionada en los proyectos MAT2015-71842 y RTI2018-101784-B-100. A la Generalitat Valenciana su financiación a través del proyecto PROMETEU/2021/07 y por último a la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y al Instituto de Tecnología Química (ITQ) por proporcionar las instalaciones y equipamiento necesarios para llevar a cabo el trabajo de investigación.

Son muchas las personas que han contribuido en mayor o menor medida a la realización de esta tesis doctoral. Por ello, me gustaría nombrar aquellas que me vienen a la cabeza en el momento de escribir estas líneas, asumiendo que seguramente me olvide de alguien.

En primer lugar, agradecer a Fernando Rey y Susana Valencia la oportunidad de trabajar en el ITQ, así como su confianza y todos los conocimientos que me han transmitido. Cronológicamente, a Amparo Moraleda le debo mis primeras síntesis de zeolitas y a Vicente J. Margarit, todos sus cursos y consejos que me han ayudado a ser mejor químico. Además, me gustaría agradecer a Ángel Cantín su colaboración inicial en esta tesis con el diseño y síntesis de compuestos orgánicos y reconocer la importancia de su trabajo en el desarrollo de nuevas zeolitas. También tengo que agradecer inestimablemente la aportación de Jose Luis Jordá en lo referente a la resolución estructural de zeolitas y la cristalografía. Finalmente, mencionar a mi querido amigo Eduardo Pérez-Botella cuya aportación a este trabajo trasciende más allá de los estudios de adsorción.

Durante el lustro que he trabajado en el ITQ he tenido el placer y la suerte de conocer a muchos compañeros en los que me he apoyado emocionalmente y cuya relevancia en este trabajo ha sido igual o más importante que las

contribuciones técnicas. Entre ellas me gustaría destacar a M^a Pilar Cumplido y Sebastián Llopis. Simplemente, mil gracias por todo lo que hemos compartido. A Marcos García, tengo que agradecerle su vitalidad y alegría junto con alguna que otra tarde ayudándome con las arsenas y reactores de calcinación.

Sin embargo, si hay que agradecerle a alguien esta tesis doctoral es a Eva Andrés Marcos, sin duda el mejor de mis descubrimientos. Mil gracias por el apoyo, la ayuda, la paciencia y por compartir tu vida conmigo.

Mis últimas palabras personales son para toda mi familia y especialmente para mis padres, Pepa y Pedro, cuyo apoyo incondicional, desde el día que les comuniqué mis deseos de subirme al tren de la investigación, me ha empujado a luchar por lo que quiero en esta vida y a seguir adelante a pesar de las dificultades, os quiero.

Andrés Sala Gascón, 23 de mayo de 2022

“Quien se empeñe en pegarle una pedrada a la luna no lo conseguirá, pero terminará sabiendo manejar la honda”

(Proverbio árabe)

RESUMEN

Las zeolitas han destacado por sus aplicaciones en procesos catalíticos y de adsorción/separación de gases de alto impacto industrial. Esto es debido a que presentan propiedades de tamiz molecular como consecuencia de sus estructuras microporosas y, además es posible ajustar sus propiedades catalíticas variando su composición química, presencia de defectos estructurales, tamaño promedio de cristal, etc. Hasta el momento se han reconocido 255 estructuras zeolíticas diferentes, pero la obtención de zeolitas con nuevas estructuras es un aspecto muy relevante dentro de la ciencia de materiales ya que permite ampliar el rango de aplicaciones de estos materiales.

Por ello, el objetivo fundamental de esta tesis doctoral es la obtención de nuevos materiales zeolíticos, empleándose para ello, cationes orgánicos que actuarán como agentes directores de estructura (ADEs) en la cristalización de zeolitas.

Así, se ha estudiado el empleo cationes derivados de biciclopirrolidina como ADEs sintetizados mediante reacciones orgánicas de cicloadición [3+2]. Estos ADEs han sido efectivos en la síntesis de zeolitas, obteniéndose diversos sólidos microporosos cuya preparación había sido descrita anteriormente con otros cationes orgánicos. Sin embargo, uno de los cationes empleados ha dado lugar a la cristalización de una nueva zeolita, denominada ITQ-69, que presenta un sistema tridireccional de canales rectos, de poro pequeño (8 x 8 x 8 R) y ausencia de cavidades. Este material ha sido efectivo en la separación selectiva de propileno de propano en su forma de germanosilicato.

La síntesis de zeolitas quirales, es sin duda el objetivo más ambicioso propuesto. En esta tesis se ha explorado el empleo de derivados de azúcares como parte fundamental en la síntesis de ADEs. En concreto, se ha explorado la isomanida como unidad sintética quiral en la preparación de dicaciones quirales. Cuando la isomanida se combina con la presencia de imidazolios (altamente selectivos hacia la estructura STW) se ha obtenido un material STW en forma de germanosilicato. Este sólido cristaliza formando cristales de tamaño

suficientemente grande como para realizar estudios de difracción de Rayos X en monocristal, y determinar el exceso enantiomérico de distintas preparaciones. En todos los casos, se obtiene cristales S-STW homquirales enantimórficamente puros, constituyendo el primer ejemplo de obtención selectiva quiral de una zeolita reportado hasta la fecha.

En esta parte de la tesis, también se obtuvieron zeolitas con topología STW empleando ADEs no quirales. Algunos de estos sólidos, se evaluaron en la separación de hidrocarburos con diferentes grados de ramificación (zeolita STW puramente silíceo) y en la reducción selectiva de NO con propano (zeolita Al-STW intercambiadas con Cu).

Finalmente, se han estudiado diferentes cationes organofosforados como ADEs. La elevada estabilidad de estos cationes en el medio de síntesis, ha permitido la obtención de una nueva zeolita, ITQ-70, que presenta un elevado grado de defectos de conectividad y una muy baja densidad de red. La estructura de la zeolita ITQ-70 presenta un sistema de supercavidades con ventanas interconectadas de acceso a las mismas (20 x 20 x 18 R) y cristaliza con un grupo de simetría proquiral.

ABSTRACT

Zeolites are well-known for their industrial applications. The presence of pores of molecular dimensions forming a structured channels system confers them the property of performing as a molecular sieve. This characteristic of zeolites, combined with the possibility of modifying their chemical composition, structural defects, average crystal size, etc., provides them with exceptional properties for catalytic and separation processes. Up to now, 255 different zeolitic structures have been compiled. However, obtaining zeolites with new structures remains an important challenge in materials science and broadening their applications.

Therefore, the main objective of this doctoral thesis is the obtention of new zeolitic materials using organic cations as structure-directing agents (SDAs) in the crystallization process.

Thus, the use of bicyclopiperidinium-derived cations as ADEs, synthesized by organic cycloaddition reactions [3+2], has been studied. Several microporous solids whose preparation had been previously described using other organic cations have been obtained by utilizing these bicyclopiperidinium-derived cations as ADEs. In addition, the crystallization of a new zeolite, ITQ-69, has been reached. This structure presents a tridirectional system of straight small pore size channels (8 x 8 x 8 R) and the absence of cavities. ITQ-69, in its germanosilicate form, has been proved to be significantly effective for the separation of propylene from propane.

Obtaining chiral zeolite is undoubtedly one of the most ambitious objectives proposed in the field of zeolite synthesis. In this thesis, sugar derivatives have been specifically considered as starting molecules for the synthesis of chiral ADEs. Particularly, the synthesis of dicationic ADEs starting from isomannide as a chiral synthetic unit has been explored. When isomannide was combined with imidazole (highly selective towards the STW structure), a STW-structure material in the form of germanosilicate was obtained. This solid crystallizes forming sufficiently large crystals to perform single-crystal X-ray diffraction studies and

determine the enantiomeric excess of different preparations. In all cases, enantiomorphically pure homochiral S-STW crystals are obtained, constituting the first reported example of chiral selective synthesis of a zeolite.

Zeolites with STW structure were also obtained using non-chiral ADEs. The properties of these microporous solids were evaluated in the separation of hydrocarbons with different branching, in the form of purely siliceous STW, and in the selective reduction of NO with propane using Cu-exchanged Al-STW zeolites.

Finally, different organophosphorus cations have been studied as ADEs. The high stability of these cations in the zeolites crystallization medium has allowed the isolation of a new zeolite, ITQ-70, which presents a high number of connectivity defects and a very low lattice density. The structure of the ITQ-70 zeolite possesses a super-cavity system with interconnected access windows (20 x 20 x 18) and crystallized with a prochiral symmetry group.

RESUM

Les zeolites han destacat per les seues aplicacions en processos catalítics i processos d'adsorció/separació de gasos d'alt impacte industrial. Açò és degut al fet que presenten propietats de tamís molecular a conseqüència de les seues estructures microporoses i, a més és possible ajustar les seues propietats catalítiques variant la seua composició química, presència de defectes estructurals, grandària del cristall, etc. Fins al moment es reconeixen 255 estructures zeolítiques diferents, però l'obtenció de zeolites amb noves estructures és un aspecte molt rellevant dins de la ciència de materials, ja que permet ampliar el rang d'aplicacions d'aquests materials.

Per tant, l'aspecte fonamental d'aquesta tesi doctoral és l'obtenció de nous materials zeolítics empleant cations orgànics que actuaran com a agents directors d'estructura (ADEs) en la cristal·lització de zeolites.

Així, s'ha explorat l'ús de cations derivats de biciclopirrolidina com ADEs sintetitzats mitjançant reaccions orgàniques de cicloadició [3+2]. Aquests ADEs han sigut efectius en la síntesis de zeolites, obtenint-se diversos sòlids microporosos, la preparació dels quals havia sigut descrita anteriorment amb altres cations orgànics. No obstant, un dels cations empleats ha donat lloc a la cristal·lització d'una nova zeolita, denominada ITQ-69, que presenta un sistema tridireccional de canals rectes, porus xicotets (8 x 8 x 8 R) i absència de cavitats. Aquest material ha sigut efectiu en la separació selectiva de propilè de propà en la seua forma de germanosilicat.

Dins de la síntesi de zeolites, la síntesi de zeolites quirals, és sens dubte un dels objectius més ambiciosos proposats. En aquesta tesi s'ha explorat l'ús de derivats de sucres com a part fonamental en la síntesi de ADEs. En concret, s'ha explorat la isomanida com a unitat sintètica quiral en la preparació de dications quirals. Quan la isomanida es combina amb la presència de imidazolios (altament selectius feia l'estructura STW) s'ha obtingut un material STW en forma de germanosilicato. Aquest sòlid cristal·litza formant cristalls de grandària prou

gran com per a realitzar estudis de difracció de Raigs X en monocristall, i determinar l'excés enantiomèric de diferents preparacions. En tots els casos, s'obté cristalls S-STW homoquirals enantimórficament purs, constituint el primer exemple d'obtenció selectiva quirals d'una zeolita reportat fins a la data.

En aquesta part de la tesi, també es van obtenir zeolites amb topologia STW empleant ADEs no quirals. Alguns dels materials STW es van avaluar les propietats d'aquests sòlids microporosos en la separació d'hidrocarburs amb diferents graus de ramificació amb STW purament silici i en la reducció selectiva de NO amb propà empleant zeolites Al-STW intercanviades amb Cu.

Finalment, s'han estudiat diferents cations organofosforats com ADEs. L'elevada estabilitat d'aquests cations en el mitjà de cristallització de zeolites ha permès aïllar una nova zeolita, ITQ-70, que presenta un elevat grau de defectes de connectivitat i una molt baixa densitat de xarxa. L'estructura de la zeolita ITQ-70 té un sistema compost per supercavitats amb finestres interconnectades d'accés a les mateixes (20 x 20 x 18) i cristallitza amb un grup de simetria proquiral.

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	17
1.1 Zeolitas.....	19
1.1.1 Antecedentes.....	19
1.1.2 Definición y estructura.....	20
1.1.3 Clasificación.....	23
1.1.4 Propiedades de las zeolitas.....	25
1.1.4.1 Capacidad de intercambio iónico.....	25
1.1.4.2 Capacidad de adsorción y área superficial.....	26
1.1.4.3 Propiedades ácido-base.....	27
1.1.5 Aplicaciones de las zeolitas.....	28
1.1.5.1 Intercambiadores iónicos.....	28
1.1.5.2 Adsorción y separación de moléculas.....	29
1.1.5.3 Catálisis.....	30
1.1.5.4 Otras aplicaciones.....	32
1.1.6 Síntesis hidrotermal.....	33
1.1.6.1 Etapas de la cristalización.....	35
1.1.6.2 Variables de síntesis.....	38
1.1.6.2.1 Naturaleza de los reactivos y composición de gel...	38
1.1.6.2.2 Agente mineralizante y pH.....	40
1.1.6.2.3 Incorporación de heteroátomos.....	42
1.1.6.2.4 Agentes directores de estructura (ADEs).....	48
1.1.6.2.5 Siembra.....	50
1.1.6.2.6 Tiempo y temperatura.....	50
1.2 Agentes directores de estructura.....	51
1.2.1 Cationes tetraalquilamonio.....	54
1.2.2 Cationes organofosforados.....	57
1.3 Zeolitas quirales.....	61
<i>Referencias bibliográficas.....</i>	<i>64</i>
Capítulo 2. OBJETIVOS.....	77
Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	79
3.1 Reactivos empleados.....	81
3.2 Agentes directores de estructura.....	83

3.2.1 Cationes derivados de biclicopirrolidina.....	85
3.2.1.1 ADE1 y ADE2.....	86
3.2.1.2 ADE3 y ADE4.....	90
3.2.2 Cationes derivados de isomanida.....	94
3.2.2.1 ADE5.....	96
3.2.2.2 ADE6.....	97
3.2.2.3 ADE7.....	98
3.2.2.4 ADE8.....	99
3.2.2.5 ADE9.....	100
3.2.3 Cationes imidazolio.....	103
3.2.3.1 ADE10.....	103
3.2.3.2 ADE11.....	105
3.2.4 Cationes organofosforados.....	105
3.2.4.1 ADE12.....	106
3.2.4.2 ADE13.....	108
3.2.4.3 ADE14.....	109
3.2.5 Intercambio iónico.....	110
3.3 Zeolitas.....	111
3.3.1 Diseño de experimentos.....	113
3.3.2 Síntesis de zeolitas.....	114
3.3.2.1 Zeolita ITQ-69.....	114
3.3.2.2 Zeolita STW.....	117
3.3.2.3 Zeolita MFI.....	120
3.3.2.4 Zeolita ITQ-70.....	121
3.3.3 Tratamientos post-síntesis.....	122
3.3.3.1 Tratamientos térmicos.....	122
3.3.3.2 Intercambios iónicos.....	125
3.3.3.3 Lavado de las especies fosforadas.....	126
3.3.4 Estudios de aplicabilidad de los materiales sintetizados.....	126
3.3.4.1 Propiedades de adsorción.....	126
3.3.4.2 Apertura de 1,2-epoxialcanos mediante alcoholes....	127
3.3.4.3 Reducción catalítica selectiva de NO con propano.....	128
3.4 Técnicas de caracterización.....	131
3.4.1 Difracción de Rayos X.....	131
3.4.1.1 Difracción de Rayos X en polvo.....	132
3.4.1.2 Difracción de Rayos X de monocristal.....	134
3.4.2 Análisis químico.....	135
3.4.3 Análisis elemental.....	136
3.4.4 Análisis termogravimétrico.....	137

3.4.5 Análisis textural.....	137
3.4.6 Resonancia magnética nuclear.....	140
3.4.6.1 Resonancia magnética nuclear de líquidos.....	141
3.4.6.2 Resonancia magnética nuclear en estado sólido.....	142
3.4.7 Microscopía electrónica.....	146
<i>Referencias bibliográficas.....</i>	148
Capítulo 4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO CATIONES DERIVADOS DE BICICLOPIRROLIDINA COMO ADEs.....	149
4.1 Introducción.....	151
4.2 Planteamiento.....	154
4.3 Resultados generales.....	156
4.3.1 Zeolita ITQ-69.....	159
4.3.1.1 Estudio de condiciones de síntesis empleando ADE1.....	159
4.3.1.2 Caracterización.....	166
4.3.1.3 Estructura.....	173
4.3.1.4 Estudio propiedades de adsorción.....	184
4.4 Conclusiones.....	191
<i>Referencias bibliográficas.....</i>	192
Capítulo 5. SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO CATIONES DERIVADOS DE ISOMANIDA COMO ADEs.....	195
5.1 Introducción.....	197
5.1.1 Procesos enantioselectivos en zeolitas.....	200
5.1.2 Zeolita STW.....	204
5.2 Planteamiento.....	207
5.3 Resultados generales.....	211
5.3.1 Zeolita STW enantiomórficamente pura	217
5.3.1.1 Estudio de condición se de síntesis empleando ADE7.....	217
5.3.1.2 Síntesis de zeolita Si-STW mediante ADEs quirales.....	222
5.3.1.3 Caracterización de zeolitas STW obtenidas con ADE7.....	229
5.3.1.4 Estructura de la zeolita STW. Determinación de la pureza enantiomórfica.....	240
5.3.1.5 Aplicaciones.....	252
5.4 Conclusiones.....	259

<i>Referencias bibliográficas</i>	260
Capítulo 6. SÍNTESIS Y APLICACIONES DE ZEOLITA STW EMPLEANDO CATIONES IMIDAZOLIO	265
6.1 Introducción	267
6.1.1 Reducción catalítica selectiva de NOx.....	268
6.2 Planteamiento	270
6.3 Resultados generales	271
6.3.1 Caracterización de las zeolitas STW.....	282
6.4 Estudio en la reducción catalítica selectiva de NO mediante propano	290
6.5 Zeolita STW para la separación de alcanos lineales monoramificados y diramificados	300
6.6 Conclusiones	301
<i>Referencias bibliográficas</i>	302
Capítulo 7. SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO CATIONES ORGANOFOSFORADOS	305
7.1 Introducción	307
7.2 Planteamiento	310
7.3 Resultados generales	311
7.3.1 Zeolita ITQ-70.....	318
7.3.1.1 Estudio de condiciones de síntesis.....	318
7.3.1.2 Caracterización.....	321
7.3.1.3 Estructura.....	340
7.4 Conclusiones	348
<i>Referencias bibliográficas</i>	349
Capítulo 8. CONCLUSIONES GENERALES	351
Anexos	355

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ZEOLITAS

1.1.1 ANTECEDENTES

El término *zeolita* fue acuñado originalmente por el mineralogista sueco Cronstedt en siglo XVIII, quien describió la capacidad del mineral estilbita para adsorber gran cantidad de agua y desorberla al aumentar la temperatura de forma reversible.^[1] A raíz de este descubrimiento, Cronstedt propuso denominar este mineral como zeolita, nombre que deriva de las palabras griegas $\xi\epsilon\upsilon$ (zeos), que significa hervir y $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$ (lithos), que significa piedra. En el siglo siguiente, sólo unos pocos ejemplos más de esta nueva familia de minerales fueron identificados, aunque su interés se limitó al campo de la geología.

En la década de 1930, el hallazgo de grandes depósitos de minerales zeolíticos naturales de origen sedimentario junto con la propiedad que presentaban como tamices moleculares descrita por McBain,^[2,3] estimuló enormemente el estudio de estos materiales con el objetivo de llegar a emplearlos en aplicaciones industriales.^[4,5] Pocos años más tarde, Barrer y Milton desarrollaron el método de síntesis hidrotermal de zeolitas, que continúa empleándose actualmente en los laboratorios.^[6,7] Esta metodología permitió la obtención de nuevas zeolitas sintéticas, así como algunos análogos sintéticos de zeolitas naturales.

Desde entonces, los materiales zeolíticos han sido desarrollados y aplicados en multitud de procesos. El crecimiento exponencial en el interés en estos materiales por parte de la comunidad científica se ve reflejado en el incremento de publicaciones e incluso en la aparición de revistas especializadas en los mismos.^[8]

1.1.2 DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA

Las zeolitas constituyen una familia de tectosilicatos cuyas estructuras tridimensionales cristalinas, formadas a partir de tetraedros (TO_4), contienen canales y cavidades de dimensiones moleculares. Los tetraedros están conformados por cuatro átomos de oxígeno unidos covalentemente a un átomo central (T), que tradicionalmente suele ser Si y Al. Estos tetraedros, conectados entre sí a través de átomos de oxígeno en los vértices, constituyen las Unidades de Construcción Primarias (PBU “*primary building units*”). Los diferentes modos de conexión entre los PBU conducen a la obtención de las diferentes estructuras zeolíticas (**Fig. 1.1**).

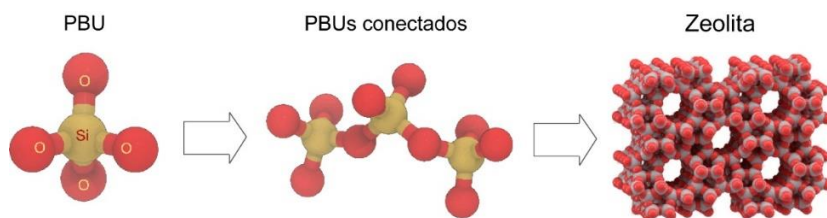


Fig. 1.1. Representación gráfica de la conformación tetraédrica compuesta por silicio y oxígeno; conexión de varios tetraedros mediante los vértices; ejemplo de la estructura de una zeolita. PBU: Unidades de Construcción Primarias.

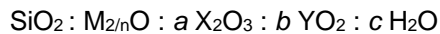
La estructura final de las zeolitas puede describirse a partir de sus unidades o elementos de construcción. Los tetraedros de la estructura o PBUs, mediante diferentes combinaciones, dan lugar a las denominadas unidades de construcción secundarias (SBU “*secondary building units*”), que incluyen un número pequeño de unidades de construcción.

De manera similar, las distintas SBUs se ensamblan en unidades de construcción más complejas o CBUs “*composite building units*”. El análisis de una estructura zeolítica se realiza frecuentemente describiendo estos fragmentos de menor a mayor complejidad. Los CBUs se nombran mediante

asignación de un código de tres letras asociado a la primera estructura zeolítica en la que fueron descritas o también con un código numérico que resume el tipo de anillos presentes en la subestructura, junto con el número de veces que aparecen, indicado como superíndice (**Fig. 1.2**). El número y tipo de *CBUs* que conforman una estructura tiene una estrecha relación con la estructura final de la zeolita.^[9]

La incorporación de otros elementos del sistema periódico (B, P, Zn, Ge, etc.) susceptibles de formar redes tetraédricas de óxidos, formalmente conforman materiales denominados *zeotipos*. Estos engloban una gran variedad de materiales con propiedades similares a las zeolitas pero con diferente composición química, entre los que destacan los aluminofosfatos (AIPOs), silicoaluminofosfatos (SAPOs) y germanatos.

La composición química de las zeolitas, puede resumirse con la fórmula general:



donde, M^{n+} es generalmente un catión alcalino, alcalinotérreo (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , etc.) o un catión orgánico; X corresponde con la incorporación isomórfica de átomos trivalentes, como Al^{3+} o B^{3+} , en la red cristalina. Por último, Y representa la introducción de átomos tetravalentes distintos de Si como Ge^{4+} , Ti^{4+} o Sn^{4+} que reemplazan parcialmente las posiciones de este en la estructura.

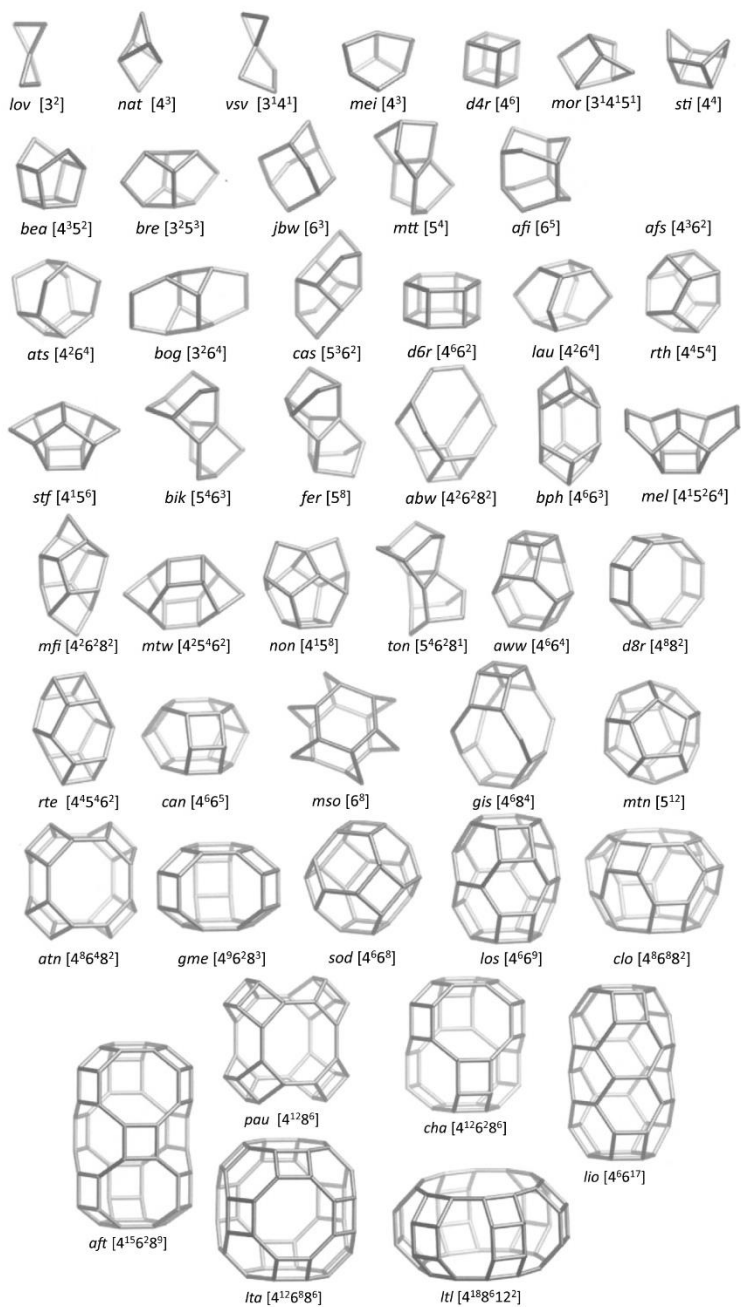


Fig. 1.2. Unidades de construcción compuestas (CBUs) que conforman las estructuras zeolíticas.

La sustitución de Si por elementos trivalentes en la estructura, genera una deficiencia de carga, haciendo necesario la incorporación de cationes en el sistema que compensen las cargas negativas de la red. Estos cationes al igual que las moléculas de H₂O, se localizan en los canales y cavidades de la estructura (**Fig. 1.3**). A pesar de que existen uniones Si-O-Si en zeolitas con elementos trivalentes, no se observan uniones T³⁺-O-T³⁺, ya que un mismo oxígeno, no puede soportar dos cargas negativas. Este hecho se conoce como *La regla de Loewestein* y restringe la presencia de elementos trivalentes a la unión de estos con elementos tetravalentes mediante oxígenos puente.^[10]

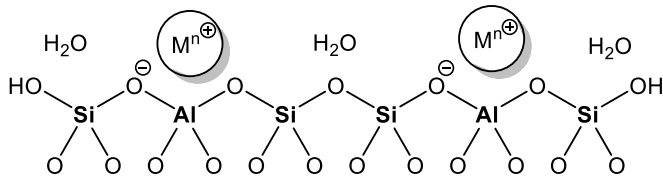


Fig. 1.3. Representación de la red zeolítica en forma de aluminosilicato junto con los cationes M^{n+} que compensan los defectos de carga y moléculas de agua.

1.1.3 CLASIFICACIÓN

En el momento en que se escribe esta tesis doctoral, la *International Zeolite Association* (IZA) recopila un total de 255 estructuras zeolíticas,^[11] aunque si se considera el número de estructuras no resueltas o no reconocidas por la IZA, este número aumenta considerablemente. Cada una de las estructuras que se recogen en la base de datos de la IZA recibe un código de tres letras - relacionada frecuentemente con el centro responsable de su resolución estructural - que las identifica. De esta manera es frecuente que varios materiales con distinta composición compartan una misma estructura y por tanto un mismo código (ZSM-5, silicalita o Bor-C con estructura MFI).

Como se ha comentado, las zeolitas son materiales microporosos que contienen un sistema de poros o cavidades comparable al tamaño de las moléculas. El acceso al interior de los mismos, está limitado por la menor apertura en el camino de difusión. Así, la clasificación típica de las zeolitas se relaciona con el tamaño de los poros, identificado a partir del número de tetraedros que forman el anillo que da acceso a los canales o cavidades de la zeolita (*R* “ring” en inglés). De esta forma pueden diferenciarse zeolitas de poro pequeño, mediano, grande o extra-grande como se muestra en la **Tabla 1.1**. Las zeolitas con ventanas formadas por menos de ocho tetraedros (8R), no permiten el paso de ninguna molécula, excepto el H₂O y se denominan clatrasiles.

Tabla 1.1. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poro.

Tamaño de poro	Nº de tetraedros (R)	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Pequeño	8 - 9	3.5 - 5.0	LTA, CHA
Mediano	10	4.0 - 6.0	MFI, FER
Grande	12	5.5 - 7.5	BEA, FAU
Extra-grande	>14	>7.5	CFI, DON

Otra forma de clasificar las zeolitas es según la dimensionalidad del sistema de canales. La disposición espacial del sistema poroso resulta determinante para la difusión de las moléculas en el interior de los canales de la zeolita, pudiendo encontrar zeolitas con canales en ninguna, una, dos o las tres direcciones espaciales. Así, podemos clasificar las zeolitas como adimensionales (AST, NON); monodireccionales (MTW, MRE), bidireccionales (MOR, MWW) o tridireccionales (IRY, LTA), respectivamente.

1.1.4 PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS

La diversidad de estructuras y composiciones que presentan las zeolitas, genera una serie de propiedades de interés para su aplicación en diferentes procesos de relevancia industrial.^[12] A continuación se describen algunas de las propiedades más relevantes de estos materiales microporosos.

1.1.4.1 Capacidad de intercambio iónico

Las zeolitas que contienen elementos trivalentes en la estructura, presentan formalmente carga negativa deslocalizada en la red. La neutralidad del material se obtiene mediante la presencia de cationes de compensación situados en el interior de los canales y cavidades. Estos cationes (generalmente de los grupos I y II) en zeolitas de baja relación Si/Al, están hidratados y poseen una elevada movilidad relativa, por lo que son susceptibles de ser intercambiados por otros cationes que se encuentren en el medio. De esta manera, la capacidad de intercambio es una magnitud que determina la cantidad de equivalentes de un catión que es capaz de retener una zeolita y está directamente relacionada con la presencia de elementos trivalentes, principalmente Al, en la estructura.

Este intercambio entre cationes, depende de factores como temperatura, concentración, topología de la red, cantidad de Al y de la propia naturaleza de los cationes. Además, la estructura no se modifica notablemente durante el proceso de intercambio, lo que diferencia a las zeolitas de otros materiales empleados como intercambiadores iónicos.^[13]

Por otro lado, el tratamiento de zeolitas con tensioactivos catiónicos, como el hexadeciltrimetilamonio (CTABr), conduce a cambios en la carga superficial externa de la zeolita de negativo a positivo.^[14,15] De esta manera, es posible modificar sintéticamente las propiedades de la superficie de las zeolitas y posibilitar su uso como intercambiadores aniónicos.

1.1.4.2 Capacidad de adsorción y área superficial

Las zeolitas presentan generalmente una elevada área superficial debido a su naturaleza microporosa con canales y cavidades. Además, estos canales son uniformes y presentan distribuciones muy estrechas de diámetros con tamaño molecular (3 - 13 Å), permitiendo el acceso al interior del material únicamente a las moléculas con un tamaño inferior o similar al de la ventana, lo que les confiere propiedades de tamiz molecular. De esta manera, las zeolitas pueden emplearse en procesos de adsorción y separación selectivos, llegando a discriminar entre moléculas con diferencias entre sus diámetros cinéticos menores a 0.1 Å.^[16]

Las propiedades de adsorción dependen de la topología de la red y también de la composición química del material. La relación Si/Al de la zeolita está estrechamente relacionada con la hidrofobicidad e hidrofiliidad del material, siendo generalmente más hidrófila cuanto mayor contenido de Al presente la zeolita.^[17] De esta manera, la zeolita puede presentar más o menos selectividad frente a la adsorción de moléculas polares o apolares modificando la relación Si/Al.

La separación de los productos se realiza mediante ciclos de adsorción-desorción, donde se pueden obtener corrientes altamente enriquecidas en uno de los componentes que forman parte de mezclas de distintos compuestos. De forma general, estos procesos de adsorción se clasifican en dos grupos:

- *Separación termodinámica*: Separación selectiva de moléculas que poseen diámetros cinéticos muy diferentes. La estructura de la zeolita permite la entrada o la difusión a través de su estructura únicamente a algunas moléculas en la mezcla excluyendo a las restantes. Este grupo incluye la separación de moléculas con diferente polaridades y diámetros cinéticos similares. La composición química (relación Si/Al) de la zeolita favorece la adsorción selectiva de componentes polares o apolares en mezclas mientras que los componentes restantes se adsorben de manera residual.

- *Separación cinética*: Separación de moléculas que tienen diámetros o polaridades muy similares. Esta separación se basa en que se generan diferentes velocidades de difusión de los compuestos de una mezcla en la estructura de las zeolitas.

1.1.4.3 Propiedades ácido-base

Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de elementos trivalentes en las zeolitas, genera cargas negativas en la red compensadas por especies catiónicas. La presencia de cationes inorgánicos con una relación carga/masa pequeña como el Cs^+ o Rb^+ , produce una interacción débil con la red, que localiza la densidad electrónica sobre los oxígenos de la estructura. De esta manera, modulando el tipo de catión se puede aumentar la basicidad de los oxígenos de la zeolita hasta constituir formalmente *centros básicos de Lewis*.^[18,19]

Los cationes de compensación, además de alcalinos o alcalinotérreos, pueden ser de naturaleza orgánica. El tratamiento térmico oxidativo (calcinación) de las zeolitas con cationes amonio (R_4N^+), da lugar a la formación de protones (H^+) compensando la carga negativa presente en la red cristalina. Para la obtención zeolitas protónicas partiendo de materiales que contengan cationes alcalinos o alcalinotérreos es necesario una etapa de intercambio iónico con sales de amonio previa a la calcinación. Estos protones compensando la carga de la zeolita, constituyen *centros ácidos* tipo *Brønsted* y su número es proporcional a la cantidad de Al en la zeolita. Así, el aumento del contenido en Al del material, genera un aumento de centros ácidos, pero la *fortaleza ácida* de cada centro disminuye. Por el contrario, la disminución del contenido en Al, aunque disminuye la acidez total, genera un aumento de la *fortaleza ácida* individual de cada centro debido a una menor deslocalización de la densidad electrónica en la red.^[20]

Durante la calcinación y activación del material, especialmente en aquellas zeolitas con gran cantidad de Al, es frecuente observar fenómenos de desaluminización parcial debido a la hidrólisis de algunos enlaces Si-O-Al. Este proceso genera especies oxihidróxido de Al localizadas en posiciones extra-red, que dan lugar a la formación de *centros ácidos tipo Lewis* en las zeolitas. La transferencia de Al desde las posiciones tetraédricas de la red a estas especies extra-reticulares suele llevar asociada una pérdida relativa de cristalinidad del material.^[21,22]

1.1.5 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas están compuestas fundamentalmente de silicio. Este elemento representa la cuarta parte de la corteza terrestre en peso y es el segundo elemento más abundante, solo por detrás del oxígeno.^[23] La explotación de yacimientos de zeolitas naturales junto a la producción industrializada de zeolitas sintéticas, supone un coste de producción relativamente bajo que, sumado a la estabilidad o posibilidad de reutilización en los procesos, permite su uso en un gran número de aplicaciones de interés industrial.

A continuación, se resumen las principales aplicaciones de las zeolitas. Estas mantienen una estrecha relación con sus propiedades, el tipo de estructura y su composición química.

1.1.5.1 Intercambiadores iónicos

La gran movilidad que presentan algunos cationes de compensación de carga sobre la superficie ha propiciado que zeolitas con alto contenido en Al, se hayan empleado durante décadas en el tratamiento de todo tipo de aguas, para eliminar cationes y aniones que potencialmente sean peligrosos para seres humanos, animales o plantas.^[24]

El ejemplo clásico es el amplio uso de la zeolita A sódica (Na-LTA), como intercambiador catiónico para disminuir la dureza del agua por intercambio de Ca^{2+} , Mg^{2+} en procesos de purificación de agua o en formulaciones de detergentes.^[25,26] Además de estos cationes, las zeolitas pueden emplearse para la eliminación de metales pesados o radiactivos en aguas residuales de industrias o plantas nucleares como Sr^{2+} o Cs^+ .^[5,27] De manera similar al intercambio de cationes inorgánicos, las zeolitas pueden emplearse también para eliminar especies orgánicas del medio, como por ejemplo los cationes amonio (NH_4^+) presentes en aguas de origen industrial.^[28]

Por último, algunas zeolitas intercambiadas o modificadas con tensioactivos catiónicos se han empleado para eliminar múltiples contaminantes, incluidos algunos aniónicos en el agua como CN^- , SO_4^{2-} o CrO_4^{2-} procedentes de aguas residuales agrícolas o industriales.^[29-31] Incluso algunas zeolitas naturales como la clinoptilolita o la analcima, se emplean en la eliminación de CN^- y F^- . La posibilidad de emplear zeolitas naturales permite, de manera sencilla y económica, el desarrollo de sistemas de potabilización de agua en regiones subdesarrolladas que tienen dificultades para acceder a agua potable.^[32,33]

1.1.5.2 Adsorción y separación de moléculas

La elevada superficie específica, el tamaño regular de dimensiones moleculares que presentan los poros y cavidades y la posibilidad de controlar la polaridad/hidrofilia de las zeolitas convierte a estos materiales en adsorbentes capaces de actuar como tamices moleculares para la adsorción selectiva de moléculas pequeñas en procesos de separación de mezclas. Así, el uso de zeolitas se ha reportado en diferentes procesos de separación y purificación de productos químicos de alto interés industrial y las perspectivas de ampliar sus aplicaciones continúan siendo un campo de interés en la comunidad científica.

Los primeros procesos de adsorción en los que se emplearon las zeolitas fueron los procesos de secado o eliminación de agua en corrientes de

hidrocarburos y aire con zeolitas X y A.^[34,35] Desde entonces, la gama de aplicaciones de secado en diferentes corrientes o líquidos (alcoholes, aminas, HCl(g), etc.) ha crecido notablemente y supone uno de los principales usos.^[36-38] Otra aplicación clásica en procesos de adsorción, es en la separación de los componentes del aire, principalmente O₂ y N₂. Los primeros estudios y patentes se remontan a la década de 1960, cuando se publicaron varios estudios que mostraban el potencial de diferentes zeolitas de poro pequeño (<4Å) intercambiadas con diferentes cationes.^[39,40] Los mayores avances se lograron con zeolita Li-X de baja relación Si/Al,^[41] adsorbente implementado en procesos que se emplea en la actualidad para separar selectivamente N₂ del aire.

Sin olvidarse de los grandes retos a los que se enfrenta la humanidad en las próximas décadas, las zeolitas se están estudiando para su uso en procesos con elevado impacto en la sostenibilidad del desarrollo humano.^[42] Entre ellos destacan la captura del CO₂ en gases de combustión mediante diversas zeolitas sintéticas o naturales,^[43-45] la purificación y almacenaje de metano (ANG “*adsorbed natural gas*”) ^[46,47] para mejorar la seguridad y el transporte de gas natural como vector energético o la separación de hidrocarburos (olefinas de parafinas, hidrocarburos lineales de ramificados, etc...) de manera reversible y a temperatura ambiente, con el correspondiente ahorro energético y económico respecto a procesos criogénicos convencionales.^[48-50] La gran estabilidad, bajo coste y fácil obtención de las zeolitas promueve el desarrollo de zeolitas con nuevas estructuras y/o modificación de las zeolitas conocidas con el fin de superar las limitaciones actuales y optimizar su aplicación en procesos relevantes.

1.1.5.3 Catálisis

La aplicación más importante de las zeolitas es su uso como catalizadores para la industria química y petroquímica debido a la posibilidad de generar centros activos capaces de catalizar reacciones con elevada actividad y selectividad hacia los productos deseados. La elevada superficie, la selectividad

de forma, la estabilidad y la facilidad para generar centros ácidos/básicos convierte a las zeolitas en catalizadores activos en un gran número de reacciones.

La presencia de centros activos en zeolitas, actúa en las diferentes reacciones disminuyendo la energía de activación de los reactivos, mediante la estabilización de los estados de transición. Además, la estructura microporosa es capaz de mejorar la selectividad de la reacción, limitando la adsorción de reactivos y/o la difusión de productos formados en la zeolita, así como la formación de algunos estados de transición en las reacciones que catalizan.^[12] El esquema de la selectividad de forma y su influencia en los procesos catalíticos se muestra en la **Fig.1.4**.

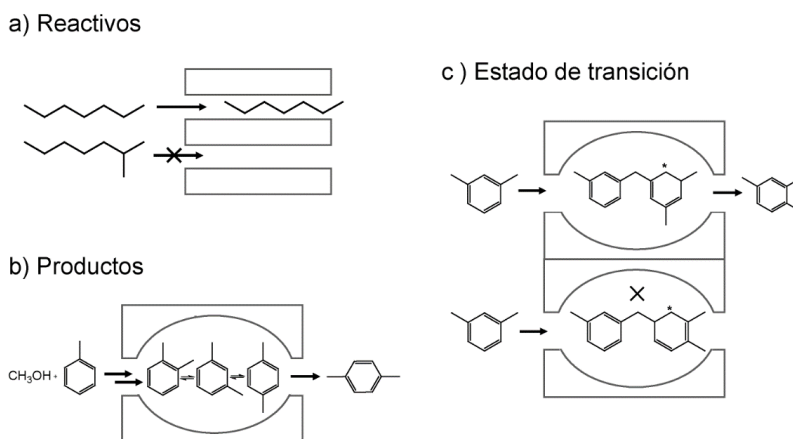


Fig. 1.4. Esquema de la selectividad de forma de las zeolitas frente a a) reactivos b) productos y c) estados de transición durante uso como catalizadores.

Durante décadas, las zeolitas han sido empleadas como catalizadores heterogéneos ácidos en procesos de refino de petróleo, como el craqueo catalítico (FCC "Fluid Catalytic Cracking"), el hidrocrqueo (HDC Hydro-

cracking), el reformado de nafta o el desparafinado “*Dewaxing*”.^[51–56] El uso de las zeolitas se extiende industrialmente a otras aplicaciones de química fina como la obtención de productos cosméticos o aditivos alimentarios mediante reacciones de hidroxilación, alquilación, epoxidación.^[57–59] También se emplean en el procesado de materias primas renovables como la obtención de biocombustibles,^[60] la producción de olefinas ligeras a partir de metanol (*MTO* “*metanol to olefins*”)^[61,62] o la isomerización y tratamiento de azúcares.^[63,64]

Las zeolitas también se han empleado como catalizadores heterogéneos básicos en procesos de química fina aunque en menor medida, por ejemplo en la *reacción de Knoevenagel* para la formación de variedad de productos α,β -insaturados.^[65]

La incorporación de metales de transición en zeolitas en la década 1980 permitió la ampliación de las aplicaciones catalíticas más allá de la catálisis ácido/base.^[66] Destacan heteroátomos como el Ti (ej: TS-1, Ti-Beta, Ti-MCM-41), que permiten el uso de zeolitas en procesos de oxidación selectivos empleando $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ como oxidante.^[66–68] Las reacciones de oxidación catalítica también han sido reportadas mediante el uso de zeolitas con Sn y con Zr (Ej: Sn-Beta y Zr-Beta) junto con varias reacciones redox y eterificaciones de gran interés en el tratamiento de biomasa.^[69–72] Finalmente, heteroátomos como el Zn o Ga (ej: Zn-ZSM-5) se han reportado para disminuir la acidez zeolitas y mejorar la estabilidad y selectividad en procesos de aromatización de hidrocarburos entre otros.^[73,74]

1.1.5.4 Otras aplicaciones

Debido a la gran variedad de nuevas composiciones químicas posibles en las zeolitas, su uso ha comenzado a extenderse a otros campos además de los mencionados como la luminiscencia, la electricidad o el magnetismo.^[75] Además, la biocompatibilidad y estabilidad de las zeolitas, permite su uso en aplicaciones médicas como la disminución de la toxicidad de los agentes de contraste en RMN^[76] (Gd^{+3}) o en la liberación controlada de fármacos.^[77]

Por otro lado, el empleo de zeolitas se ha reportado en diversas aplicaciones medioambientales,^[78] destacando el tratamiento de gases contaminantes como NO_x (*SCR, selective catalytic reduction*),^[79] la conversión de compuestos orgánicos volátiles^[80] (VOCs, por sus siglas en inglés) o en la preparación de sensores químicos.^[81] Además, la incorporación de metales con propiedades biocidas como la Ag, permiten su aplicación directa en el tratamiento para la preservación de alimentos.^[82]

Se puede afirmar que las zeolitas gracias a sus características y su versatilidad, están a la vanguardia en aplicaciones que tratan de paliar los problemas de sostenibilidad global que surgen debido al desarrollo industrial descontrolado y su impacto colateral sobre el medioambiente.

1.1.6 SÍNTESIS HIDROTHERMAL

Como se ha comentado anteriormente, la síntesis de materiales zeolíticos, tal y como se entiende hoy en día, tiene su origen en los trabajos realizados por Barrer y Milton alrededor de la década de 1950. Mientras estudiaba la conversión de minerales conocidos bajo la acción de disoluciones concentradas de sales a altas temperaturas (170 - 270°C), Barrer descubrió varios materiales con propiedades únicas, que representarían las primeras zeolitas sintéticas sin análogo en la naturaleza (ZK-5 con estructura KFI).^[83] Milton por su parte, fue pionero en el uso de condiciones más suaves de cristalización empleando precursores más reactivos, lo que le permitió el descubrimiento de las zeolitas A y X (LTA y FAU, respectivamente).^[7]

De esta manera, la síntesis hidrotermal incluía inicialmente reactivos amorfos que contienen sílice y alúmina. La introducción de hidróxidos alcalinos (NaOH, Ca(OH)₂, etc.) proporciona al medio un pH fuertemente alcalino que servía como agente mineralizante o movilizador. Tras someter la mezcla resultante a temperaturas entre 100 y 200 °C en sistemas sellados durante un

tiempo determinado, las zeolitas se obtenían mediante filtración y posterior lavado con agua en forma de polvo cristalino.

En los años siguientes, se produjeron numerosos avances en la metodología de síntesis de zeolitas destacando el impacto en el desarrollo de nuevos materiales que se produjo en la década de 1960 gracias a la introducción por primera vez de cationes orgánicos en el medio de cristalización de zeolitas. Siguiendo este procedimiento se obtuvo la primera zeolita con un elevado contenido en sílice, la zeolita beta (BEA),^[84] sintetizada mediante el uso de tetraetilamonio (TEA) y posteriormente la zeolita ZSM-5 (MFI) empleando tetrapropilamonio (TPA) como catión orgánico.^[85]

Por último, a Flanigen y Patton se les atribuye la introducción de aniones fluoruro (F⁻) como agente movilizador en la síntesis hidrotermal de zeolitas.^[86] La sustitución de aniones hidroxilo por fluoruro, favoreció el empleo de nuevos cationes orgánicos más complejos, que anteriormente resultaban inestables en condiciones de síntesis debido a la elevada basicidad del medio de cristalización y permitió la obtención de zeolitas con composiciones puramente silíceas y con ausencia de defectos de conectividad en la estructura (polimorfos porosos del cuarzo).^[87]

La síntesis hidrotermal de zeolitas, cuyo esquema general se representa en la **Fig. 1.5**, conlleva las siguientes etapas:

1. Mezcla de los diferentes precursores que contengan los elementos que posteriormente formarán parte de la zeolita (Si, Al, Ge, etc...). La incorporación de los cationes inorgánicos y/u orgánicos (Na⁺, K⁺, TEA⁺, TPA, etc.) se lleva cabo generalmente en forma de hidróxidos (medio fuertemente básico) o fluoruros (medio cercano a pH neutro). Esta mezcla se denomina *gel de síntesis*.
2. El gel se homogeneiza vigorosamente mediante agitación mecánica o magnética y posteriormente se trasvasa a recipientes de teflón. Estos

teflones a su vez, se introducen en camisas de acero llamadas *autoclaves* y se someten a temperaturas entre 100-200°C, a la presión autógena generada en el propio sistema durante un tiempo variable que puede oscilar entre horas o semanas. Este proceso constituye la *etapa de cristalización* de la zeolita.

3. El autoclave se enfría, el sólido se recupera por filtración o centrifugación y se lava con abundante agua hasta pH neutro de las aguas de lavado. El sólido resultante se seca en una estufa durante varias horas y finalmente se obtiene la zeolita en forma de polvo policristalino. Este proceso se denomina *etapa de lavado y filtrado*.

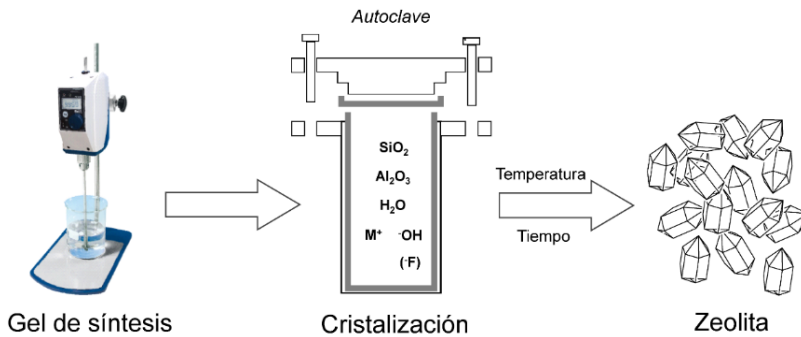


Fig. 1.5. Esquema general de las etapas que componen la síntesis hidrotérmica de zeolitas.

1.1.6.1 Etapas de la cristalización

La cristalización de zeolitas ha sido objeto de estudio durante años. Existen diferentes propuestas de mecanismos y etapas que tienen lugar durante la formación de las zeolitas, siendo común para casi todos los autores el solapamiento de las mismas durante el proceso. Este hecho junto con la gran variedad de estructuras y composiciones, dificulta el estudio de las etapas por separado, aunque las mejoras en las técnicas de caracterización y la optimización de la síntesis hidrotérmica permiten propuestas de mecanismos

generalistas basadas en datos experimentales. El esquema más aceptado de formación de una zeolita, se muestra en el **Fig.1.6.** en forma de curva sigmoideal de cristalización en la que se muestran las principales etapas que constituyen un proceso de cristalización.

Durante la homogenización del gel de síntesis tiene lugar tanto la mezcla física de los reactivos, como la aparición de los primeros núcleos estables pseudocristalinos, a partir de una disolución sobresaturada. En esta primera etapa denominada *etapa de inducción* se forman pequeños oligómeros, con un tamaño y ordenamiento que limita la redisolución de la especie en el medio, pero que no se detecta ordenamiento por técnicas de difracción de RX o electrones. Los cationes juegan un papel estructurador en la organización de estos primeros agregados sólidos.

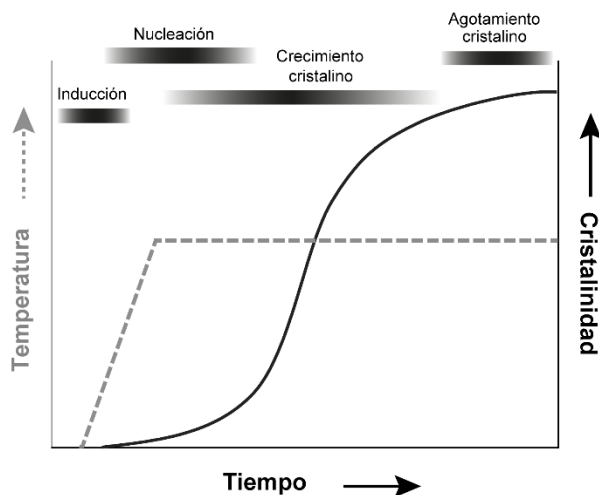


Fig. 1.6. Curva típica de cristalización de una zeolita junto con las principales etapas que la conforman.

El aumento progresivo del tamaño de estos núcleos cuasicristalinos, conlleva un aumento del orden. La etapa en la que las partículas subnanométricas alcanzan un tamaño y un grado de ordenamiento suficiente,

mediante el cual puede propagarse una estructura periódica se denomina *periodo de nucleación*. El tamaño de partícula crítico es indistinguible mediante técnicas de difracción y dependerá de la estructura y de las condiciones experimentales de la síntesis. De nuevo, la esfera de coordinación y el entorno de los cationes es responsable del ordenamiento de los óxidos en la orientación energética más favorable, generando las geometrías preferentes que luego se identificarán en la zeolita final.^[88]

Todo el sistema se encuentra en régimen dinámico, por lo que estas regiones cristalinas se forman y se disuelven continuamente. Sin embargo, la tendencia general llevaría el sistema hacia un grado creciente de ordenamiento. La *etapa de crecimiento cristalino* de la zeolita se llevaría a cabo cuando los núcleos son lo suficientemente estables para no disolverse y comienzan a crecer en tamaño consumiendo los reactivos del gel. Este proceso depende de multitud de factores y todavía no existe un consenso absoluto respecto al mecanismo que mejor pueda describir esta etapa.^[89-91] Los mecanismos más aceptados incluyen el crecimiento mediante la incorporación desde la disolución de unidades de construcción - transportados mediante los cationes - y por otro lado, la propagación del orden local a través del material amorfo, dando lugar a los cristales de la zeolita (**Fig. 1.7**).

La distribución de tamaños de cristal final, dependerá de la competencia entre la velocidad de nucleación y la de crecimiento cristalino. Así, distribuciones estrechas se relacionan con elevadas velocidades de nucleación respecto al crecimiento, mientras que el tamaño de cristal medio será menor cuantos más núcleos cristalinos se formen.

Finalmente, el agotamiento de alguno de los reactivos necesarios, la estabilidad termodinámica del cristal y/o la degradación del agente director de estructura generan la denominada *etapa de agotamiento*, donde se observa una rápida disminución de la velocidad de crecimiento hasta un valor estacionario. Tiempos de cristalización excesivos pueden hacer disminuir la cristalinidad o generar fases con mayor densidad, termodinámicamente más estables.

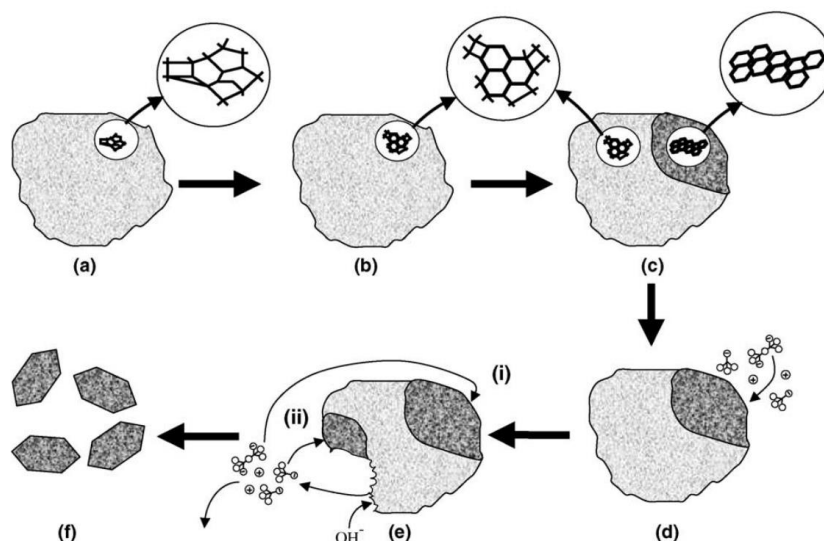


Fig. 1.7. Esquema del mecanismo de cristalización de zeolitas en la síntesis hidrotermal. (a) Amorfo, (b) fase amorfa con zonas cuasiordenadas, (c) etapa de nucleación e inicio del crecimiento cristalino, (d) crecimiento cristalino (e-i) incorporación de unidades desde la disolución (e-ii) incorporación desde zonas próximas, (f) cristales de zeolita. Reproducción de ref:[92]

1.1.6.2 Variables de síntesis

1.1.6.2.1 Naturaleza de los reactivos y composición de gel

Las zeolitas pueden presentar composiciones muy variables, siendo la naturaleza de los reactivos incorporados al gel de síntesis, una de las variables de síntesis más críticas. El uso de diferentes precursores condiciona la estructura del sólido final que se obtiene en la síntesis. Además de la fase obtenida, los reactivos empleados determinan otras propiedades del sólido como el tamaño de cristal, la distribución o localización de heteroátomos, etc.^[93,94] Los principales reactivos y precursores, empleados en la síntesis de zeolitas se mencionan a continuación:

- *Fuente de silicio:* Sílice coloidal en suspensión, sílice amorfa y alcóxidos de silicio son las fuentes más comunes. De manera menos frecuente, se utiliza

haluros de sílice (SiCl_4), fuentes minerales,^[95] otras zeolitas,^[96] o sílice derivada de biomasa.^[97]

- *Fuente de aluminio:* Hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), alcóxidos de aluminio (ej: $\text{Al}(\text{OiPr})_3$) aluminato sódico (NaAlO_2) o aluminio metálico (Al) y otras zeolitas o fuentes minerales que contengan Al.
- *Fuente de heteroátomos:* En el caso de los restantes heteroátomos como Ge, B, Ti, etc., el precursor depende del elemento que se desee introducir en la composición de la zeolita. Así, los más comunes son: Óxido de germanio (GeO_2), mucho más soluble que su análogo silíceo; ácido bórico (H_3BO_4) y alcóxidos de titanio (ej: $\text{Ti}[\text{i-pro}]_4$), respectivamente.
- *Disolvente:* Generalmente se emplea agua, pero se pueden utilizar otros disolventes como alcoholes (MeOH, EtOH, etc...) o aminas (etanolamina, etilendiamina).^[98,99] Se han descrito síntesis en ausencia de disolventes (síntesis ionotérmicas), en las que un líquido iónico actúa como disolvente.^[100] Otra alternativa es la síntesis “dry-gel” donde la cristalización sucede por contacto de se hacen atravesar vapor de agua o vapor de aminas volátiles con los geles secos, evitando la formación de mezclas líquidas.^[101]
- *Agentes directores de estructura (ADEs):* Pueden ser de naturaleza inorgánica: cationes alcalinos o alcalino térreos (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , etc.) o de naturaleza orgánica: principalmente aminas (NR_3) y cationes tetraalquilamonio ($^+\text{NR}_4$). Dentro del grupo de ADEs orgánicos, de manera menos frecuente podemos encontrar un amplio y variado grupo de compuestos como derivados de fósforo, éteres corona, arsonios, sulfonios y complejos metálicos.
- *Agente mineralizante:* Generalmente las síntesis se llevan a cabo en medio alcalino, empleando el anión hidróxido (HO^-) como agente movilizante. La alternativa consiste en la incorporación de aniones fluoruro al medio (F^-) en forma de ácido fluorhídrico (HF_{aq}), fluoruro de amonio (NH_4F) o fluoruro

sódico (NaF), que actuará de forma similar, pero generando pHs finales cercanos a la neutralidad.

Junto a la naturaleza de los reactivos, la composición del gel resulta la variable más importante en la síntesis de las zeolitas. Si bien las zeolitas pueden cristalizar en un rango muy amplio de composiciones de gel, existen ciertas condiciones en las que su formación es más probable. Así, por ejemplo, en medio alcalino, la incorporación de elementos trivalentes dirige hacia la formación de zeolitas de baja densidad de red.^[102] Por otro lado, en medio fluoruro la formación de zeolitas de baja densidad de red se favorece al utilizar geles muy concentrados.^[103]

La concentración del gel también influye notablemente en la selectividad hacia una fase cristalina u otra, siendo posible obtener varias zeolitas con grandes diferencias estructurales (tamaño de poro, dimensionalidad, etc.) empleando el mismo ADE y precursores, únicamente variando la concentración del gel de síntesis $[H_2O]$.^[104]

1.1.6.2.2 Agente mineralizante y pH

Un agente mineralizante es una especie química que incrementa la solubilidad de las especies precursoras de la zeolita, incorporadas en el gel de síntesis. Esto permite en primer lugar que se movilicen y homogenicen las especies silicatos, aluminosilicatos, etc. y durante la etapa de cristalización, catalizan la ruptura y formación de nuevos enlaces T-O-T. Este proceso de polimerización mediante precipitación-disolución da lugar a la formación de las zeolitas.^[105]

Como se ha mencionado, el anión hidróxido (HO^-) se emplea como principal agente mineralizante en la síntesis de zeolitas. Este anión se introduce junto con los cationes y ADEs en forma de hidróxidos (NaOH, KOH, NR_4OH , etc.) y proporciona el medio fuertemente alcalino ($pH > 10$) al medio de cristalización.

En general, un incremento en el pH favorece el crecimiento cristalino, disminuyendo el periodo de inducción debido a la mayor reactividad del medio. Sin embargo, un pH excesivamente alcalino puede inducir excesiva inestabilidad en los núcleos formados, imposibilitando el proceso de cristalización, además de favorecer la descomposición de las especies orgánicas, como veremos más adelante.

Por otro lado, también es posible emplear aniones fluoruro (F^-) como agente mineralizante en lugar de hidróxidos. Estos aniones son capaces de favorecer la solubilidad y movilidad de los silicatos a pH neutro ($pH \sim 7$) mediante la formación de complejos fluorados de Si y Al, de esta manera las condiciones durante la síntesis de zeolitas son menos extremas. Además, controlando las cantidades de NH_4F o HF_{aq} , es posible modificar el pH del gel, variable que condiciona la selectividad de fases en la cristalización de zeolitas.^[106]

La elección del agente mineralizante es muy importante para la síntesis de zeolitas. Además de dirigir la formación de diferentes estructuras, el agente mineralizante puede controlar el contenido de defectos en el sólido final, especialmente en zeolitas con bajo o nulo contenido en elementos trivalentes, modificando así la hidrofobicidad del material.^[104] En el caso de zeolitas obtenidas en medio alcalino, la compensación de carga del material se obtiene mediante la generación de defectos de conectividad en la red ($Si-O^-$) que compensan las cargas positivas introducidas por el ADE. Si la síntesis se lleva a cabo en medio fluoruro, estos aniones se incorporan al sólido y compensan la carga positiva del ADE.^[107] Por ello, esta ruta de síntesis suele favorecer materiales con menor concentración de defectos de conectividad en la red y frecuentemente con mayores tamaños de cristal.

El anión fluoruro (F^-) es capaz de aumentar la coordinación del silicio, formando especies pentacoordinadas (SiO_4F^-). Estas especies, especialmente favorecidas en geles concentrados se localizan preferentemente en pequeñas cajas presentes en la estructura de las zeolitas (SBU: “*d4r*” o *double 4-ring*) con carga formal negativa que compensa la carga del ADE incorporado en el

material.^[103] Además, estas pequeñas subunidades se ven favorecidos en gran medida por la alteración de los ángulos T-O-T en las especies pentacoordinadas frente a las del tetraedro ideal.^[108] En la **Fig. 1.8.** se muestra de forma gráfica un esquema de los posibles entornos descritos para el F⁻ en las zeolitas.

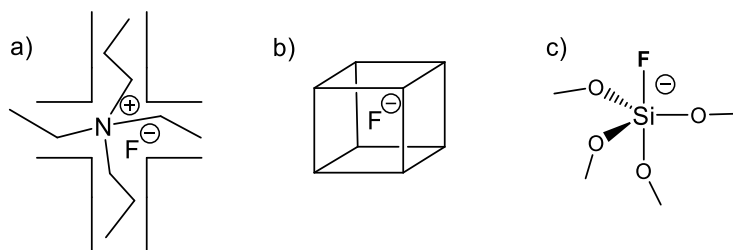


Fig. 1.8. Entornos posibles de flúor, descrito para zeolitas con alto contenido en sílice. a) formado parte un ion junto con el ADE. b) en el centro de pequeñas cajas con “coordinación” hipervalente. c) coordinado a un Si formando especies pentacoordinadas SiO₄F. Adaptacion de ref: [109]

1.1.6.2.3 Incorporación de heteroátomos

La introducción de elementos distintos al Si en las zeolitas, requiere que el estado de oxidación sea compatible con los tetraedros (TO₄) que componen la red. Los heteroátomos forman enlaces con los átomos de Si mediante puentes de oxígeno (T-O-Si) con diferente longitud y ángulos dependiendo de su naturaleza.^[110] De esta manera se pueden estabilizar SBUs diferentes a las obtenidas en zeolitas con composición puramente silíceas. La incorporación de estos heteroátomos resulta una variable de gran importancia para el desarrollo de nuevas estructuras. Una evidencia del papel que pueden jugar en la síntesis, es la posibilidad de obtener diferentes estructuras zeolíticas, manteniendo el mismo ADE, contenido agua, agente movilizante y únicamente modificando los heteroátomos. Los principales elementos incorporados en zeolitas incluyen heteroátomos tetravalentes como Ge⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Zr⁴⁺; trivalentes, Al³⁺, B³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺; e incluso algunos divalentes como Zn²⁺ o Be²⁺.

Aluminio y boro

Anteriormente mencionado, la incorporación de elementos trivalentes en la estructura genera carga negativa en la red, responsable de las propiedades de las zeolitas como la acidez-basicidad y la capacidad de intercambio catiónico. Así, la presencia de Al genera centros ácidos de tipo Bronsted y Lewis en los materiales, permitiendo su uso en multitud de aplicaciones catalíticas.^[57,111,112] El B por su parte introduce en los sólidos, centros ácidos más débiles respecto al Al y por tanto más selectivos en reacciones que demanden menor fuerza ácida.^[113] Adicionalmente, el B puede ser extraído e intercambiado con relativa facilidad por Al u otros elementos mediante tratamientos post-sintéticos.

Estos elementos trivalentes, además de tener un efecto directo sobre las propiedades ácido-base de las zeolitas, también influyen de manera relevante en la selectividad de la fase cristalina final obtenida. Los ángulos B-O-Si ($120-135^\circ$) tienden a ser más cerrados que los ángulos Al-O-Si ($\sim 138^\circ$) y estos a su vez más que los Si-O-Si ($>140^\circ$), permitiendo la obtención de nuevas estructuras en forma de borosilicato y aluminosilicato. Por ejemplo, empleando trimetil-2-adamantamonio como ADE es posible sintetizar SSZ-33 (CON) en forma de borosilicato, mientras que se obtiene SSZ-31 (STO) en geles de composiciones puramente silíceas.^[114] Otro ejemplo representativo del efecto del Al sobre la selectividad de fase es la obtención de BEA, MTW y ZSM-20, empleando tetraetilamonio (TEA) como ADE, variando exclusivamente el contenido de Al en el gel de partida.^[115]

Predecir la fase final que se obtiene con estas sustituciones heteroatómicas, resulta imposible sin el apoyo de estudios empíricos, pero algunas veces es posible racionalizar tendencias observadas en las fases zeolíticas obtenidas, variando la relación heteroatómica. En general, a mayor sustitución de elementos trivalentes, se observan estructuras más abiertas, es decir, con menor densidad de red puesto que el mayor número de cargas negativas introducidas por estos elementos requieren de mayor cantidad de cationes de compensación, que al ser voluminosos fuerzan a la cristalización de

zeolitas con mayor volumen vacío. Esta tendencia se observa en el caso de incorporar Al, mientras que el B tiene mayores dificultades para favorecer zeolitas altamente sustituidas, debido a las mayores diferencias tanto el radio atómico como por su tendencia a formar especies en coordinación trigonal.^[116]

Germanio

La incorporación de germanio en elevadas concentraciones como elemento en la red ha resultado extraordinariamente útil en la obtención de nuevas estructuras zeolíticas. Los primeros ejemplos de zeolitas con Ge se remontan a 1959 con la obtención de zeolitas FAU y LTA como aluminogermanato por parte de Barrer et al.^[117] En la actualidad la IZA incluye 82 estructuras zeolitas que contienen Ge.

La introducción de Ge en la síntesis resulta en una sustitución isomórfica de los átomos de silicio por átomos germanio, sin producir un defecto de carga en la estructura. El mayor radio atómico del Ge respecto al Si (r_{Ge} : 1.37 Å, r_{Si} : 1.32 Å), aumenta la distancia de enlace Ge-O, dando lugar a la formación de ángulos T-O-T más pequeños (Ge-O-Si, 120 - 140°).^[118-120] Así, el empleo de Ge en la síntesis de zeolitas (al igual que la presencia de F⁻ en la síntesis) dirige frecuentemente la formación de estructuras con subunidades muy tensionadas, como las cajas D3R y D4R, debido a su ocupación preferencial en los mismos. La presencia de estas pequeñas unidades, favorece a su vez la formación de zeolitas con baja densidad de red, es decir, con canales y cavidades grandes y extra-grandes.^[121-126]

Por otro lado, la presencia de Ge en coordinación tetraédrica, es susceptible de sufrir procesos de hidrólisis tras la etapa de calcinación, incluso en condiciones ambientales. Esta rápida hidrólisis de los germanosilicatos al exponerse a la humedad ambiental, genera una baja estabilidad relativa respecto a sus análogos silíceos, proporcional a la cantidad de Ge en la estructura. Este hecho junto con el elevado precio del Ge,^[127] son los dos factores limitantes para el uso de estas zeolitas en aplicaciones industriales.

Sin embargo, la localización preferencial del Ge y la baja estabilidad de estos enlaces, se emplea en el proceso ADOR (*Assembly-Disassembly-Organisation-Reassembly*) para el diseño y síntesis de nuevas estructuras.^[118,128] Esta estrategia de síntesis, se basa en la eliminación de unidades ricas en germanio (*d4r*), y en la posterior condensación irreversible de la estructura parcial resultante mediante tratamientos térmicos, pudiendo generar nuevas estructuras (2D o 3D) con menor cantidad de Ge y por tanto, con mayor estabilidad. En la **Fig. 1.9**, se puede ver un ejemplo de síntesis mediante el mencionado proceso ADOR.

La síntesis de zeolitas con Ge suele llevarse a cabo en total ausencia de cationes alcalinos en el gel ya que éstos favorecen la precipitación de germanatos e imposibilitan la incorporación del Ge a la red. Resulta destacable la capacidad del Ge para alcanzar altos grados de sustitución isomórfica en estructuras zeolíticas. Así, se han llegado a describir varios zeotipos compuestos únicamente por GeO_2 : ASU-7 (ASV),^[129] ASU-9 (AST),^[129] FOS-5 (BEC)^[130] e IM-10 (UOZ).^[131] Estos zeotipos, se diferencian de otros germanatos en que contienen en sus estructuras Ge exclusivamente en coordinación tetraédrica. El GeO_2 a diferencia del SiO_2 puede adoptar una variedad de poliedros de coordinación considerados como unidades de construcción propias entre los que se incluyen: GeO_4 (tetraédrico), GeO_5 (bipirámide trigonal o pirámide de base cuadrada) y GeO_6 (octaedros).^[132]

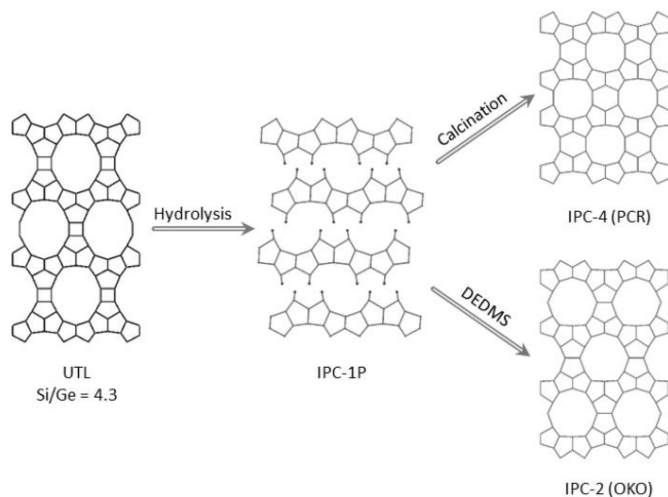


Fig. 1.9. Esquema del mecanismo ADOR propuesto para la obtención de zeolita IPC-4 e IPC-2 a partir de zeolita UTL. Adaptación ref:[133] [DEDMS] = dietoxidimetilsilano.

A pesar de la mencionada baja estabilidad general de las zeolitas con Ge, algunos ejemplos como las zeolitas ITQ-22 (IWW)^[125] y ITQ-24 (IWR)^[134] resultan estables a la exposición a la humedad ambiental tras la calcinación. Además, existen ejemplos de zeolitas con Ge con buen comportamiento catalítico en aplicaciones de alto interés industrial, como las zeolitas ITQ-21^[135] e ITQ-33 (ITT)^[136], las cuales presentan elevadas conversiones y selectividad en reacciones de craqueo catalítico y alquilación de benceno, respectivamente. Por último, cabe destacar la importancia del Ge en la obtención de zeolitas quirales ITQ-37 (ITV) y SU-32 (STW). Ambas estructuras se obtuvieron como germanosilicatos y sus estructuras resultan prometedoras para llevar a cabo potenciales procesos catalíticos enantioselectivos y de separación quiral.^[137,138]

Otros heteroátomos

La adición de Ti o Sn a las zeolitas se ha descrito en la obtención de varias zeolitas en forma de titanosilicatos y estañosilicatos.^[139–141] Debido al gran radio atómico del Ti (1.47Å) y el Sn (1.62Å), la introducción de estos elementos suele

llevarse a cabo en bajas concentraciones en los geles de síntesis. Por lo general, estos materiales tienen elevado interés como catalizadores en procesos de oxidación selectiva o fotocatalíticos.^[68,142,143]

Las diferencias de tamaño respecto al Si, en ocasiones conllevan tiempos largos de cristalización para estos materiales y generan problemas en la distribución uniforme en la estructura o incluso la precipitación de especies extra-red. Además, la presencia de elementos trivalentes en la síntesis como Al, Ga y/o Fe pueden generar competencia con el Ti.^[144] Para mantener el Ti en estado de oxidación (Ti^{4+}), es muy frecuente incorporar pequeñas cantidades de peróxidos de hidrógeno ($H_2O_{2(aq)}$) durante la síntesis hidrotérmal.

Por otra parte, la incorporación de elementos divalentes capaces de presentar coordinación tetraédrica como Be y Zn, generan ángulos T-O-T muy cerrados ($\leq 130^\circ$), favoreciendo la presencia de anillos muy tensionados en la estructura ($3R$) y por tanto zeolitas de baja densidad de red.^[145,146]

1.1.6.2.4 Agentes directores de estructura (ADEs)

El empleo de compuestos o especies químicas capaces de dirigir la formación de zeolitas, ha sido el factor más determinante en la obtención de la gran mayoría de las nuevas estructuras zeolíticas sintéticas. Estos compuestos pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica y se denominan agentes directores de estructura (ADEs).

La estrecha relación entre el ADE y el sistema de poros y cavidades generados tiene lugar en las primeras etapas de la cristalización, donde los ADEs organizan a su alrededor unidades tetraédricas de silicatos, definiendo una geometría particular y proporcionando las primeras unidades de construcción presentes en el material. Frecuentemente se emplean especies catiónicas, encargadas a su vez de compensar las cargas negativas generadas al introducir elementos trivalentes en la síntesis.

Los cationes alcalinos y alcalinotérreos fueron los primeros ADEs utilizados en la síntesis de zeolitas. Estos cationes generan esferas de hidratación en disolución acuosa, donde las moléculas de agua se ordenan alrededor del catión. En condiciones de síntesis, silicatos y aluminosilicatos, se intercambian con estas moléculas de agua, viéndose retenidos el tiempo suficiente como para interactuar y polimerizar siguiendo unos patrones específicos. El uso de cationes inorgánicos, permitió la obtención de las primeras zeolitas y generalmente dirige la cristalización de sólidos con alto contenido en elementos trivalentes.

En el caso de emplear ADEs orgánicos aparecen otras interacciones intermoleculares a tener en cuenta, como la contribución de los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals, influenciando de manera más específica la fase cristalina final obtenida. Esto se ejemplifica en el número de zeolitas obtenidas mediante el uso de K^+ frente a las que se obtiene con el catión orgánico *2,3,4,5,6,7,8,9-octahidro-2,2,5,5,8,8-hexametil-1H-benzotripirrolio* (ver estructura en **Fig. 1.10**) como ADEs: 31 frente a 1, respectivamente.^[11,137] Debido a la importancia de los ADEs orgánicos como variable de síntesis en el diseño y obtención de nuevas estructuras zeolíticas, se dedica más adelante un apartado más amplio, que describe los diferentes tipos de compuestos orgánicos utilizados y sus particularidades.

Los ADEs, además de por su naturaleza orgánica e inorgánica, pueden clasificarse utilizando como criterio el efecto y la interacción sobre la estructura final formada. De esta manera, encontramos los siguientes grupos: ^[147]

- *Especies localizadas en los espacios vacíos.* Estos compuestos contribuyen a estabilizar la estructura zeolítica mediante fuerzas coulómbicas de compensación de carga, pero no presentan ningún tipo de selectividad de forma o de selectividad hacia la fase formada. De esta manera, es posible obtener zeolitas distintas con el mismo catión u obtener la misma con diferentes cationes.

- *Agentes directores de estructura.* Estas especies, además de estabilizar la estructura de la zeolita con interacciones electrostáticas de tipo coulombicas, también interaccionan mediante *fuerzas de Van deer Waals*. Debido a esta interacción, estas moléculas suelen mostrar selectividad hacia una subestructura determinada dentro de un amplio rango de condiciones de síntesis. Sin embargo, no necesariamente dirigen la cristalización de una única zeolita. Este sería el caso del tetrametilamonio (TMA) que dirige la formación de cajas Sod [4⁶6⁸], subunidades presentes en multitud de zeolitas, pero también se utiliza en la obtención de otras zeolitas que presentan ausencia de estos *SBU*s.
- *Verdaderas plantillas "templates".* El compuesto se adapta perfectamente a la cavidad o a los poros de la zeolita e interacciona de tal forma que el material adopta la geometría y la simetría del ADE. La especificidad de la estructura resultante es tal, que solo puede ser obtenida mediante un *template* concreto. En este grupo destacamos los casos de la zeolita ZSM-18 (**Fig. 1.10.**),^[148] MCM-61^[149] y la obtención enriquecida de zeolitas homoquirales, cuya introducción en el gel de un ADE quiral es capaz de favorecer la cristalización selectiva de uno de los enantiomórfos zeolíticos posibles.^[150]

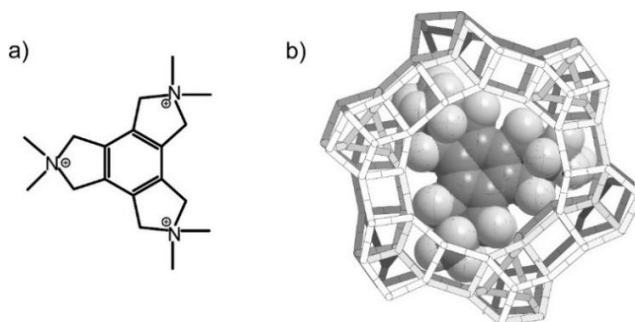


Fig. 1.10. a) Estructura del catión 2,3,4,5,6,7,8,9-octahidro-2,2,5,5,8,8-hexametil-1H-benzotripirrolio empleado como ADE en la obtención de zeolita ZMS-18 y b) estructura de la zeolita ZSM-18 con el catión alojado en el interior.

1.1.6.2.5 Siembra

El empleo de siembra en la síntesis de zeolitas, consiste en la incorporación al gel de una pequeña cantidad de cristales ya formados del material zeolítico que se quiere obtener. Esta práctica suele conllevar una disminución del tiempo de la etapa de inducción que a su vez reduce el tiempo de cristalización.^[151,152]

Por otro lado, esta metodología se emplea también para forzar la cristalización de fases con composiciones poco favorables o que no se obtienen durante la síntesis convencional. Algunos ejemplos, incluirían la introducción de Al en zeolitas con composición puramente silíceas que no se obtienen directamente con precursores de Al en los geles^[153] o la reducción del contenido de Ge para aumentar la estabilidad hidrotérmica post-calcinación.

Además, el uso de siembra en ocasiones se emplea para reducir la cantidad de ADE o incluso para la cristalización de zeolitas en ausencia del mismo, reduciendo el coste de producción y evitando la etapa de calcinación posterior.^[154,155] Debido a este comportamiento y su papel para forzar la obtención de zeolitas con composiciones menos “favorables”, la siembra en ocasiones podría considerarse como una forma de ejercer un efecto director de estructura en la síntesis de zeolitas.^[156]

1.1.6.2.6 Tiempo y temperatura

Las zeolitas se consideran fases metaestables en comparación con los óxidos convencionales. Por tanto, tanto la estabilidad termodinámica como la cinética de cristalización juega un papel importante en la obtención de las zeolitas. La temperatura también afecta a la reacción de polimerización de los silicatos, y por tanto influye de forma crítica en todas las etapas de cristalización de la zeolita.^[157] La temperatura típica de síntesis está comprendida entre 100 y 200°C y no solo afecta a la velocidad de cristalización, sino también al tipo de zeolita que se obtiene, pudiéndose obtener diferentes fases zeolíticas

únicamente variando la temperatura de síntesis. Tiempos cortos o bajas temperaturas, pueden dar lugar a la cristalización incompleta del material, observándose material amorfo mediante difracción de RX. Por el contrario, un exceso de tiempo y/o temperatura puede dar lugar a la transformación de la fase de interés en otras fases termodinámicamente más estables, frecuentemente más densas.^[158] En este proceso tiene un papel destacable la estabilidad de los ADEOs en el medio de síntesis, cuya integridad se ve más comprometida a mayores tiempos y temperatura de síntesis.

La incorporación de Al o Ti en los geles de síntesis, suele asociarse a tiempos largos de síntesis (semanas) mientras que la introducción de Ge reduce la cristalización hasta pocos días o incluso horas. Sin embargo, a pesar de las tendencias generales, el tiempo y la temperatura de cristalización de una estructura zeolítica continúa siendo un parámetro experimental y poco predecible, asociado a la totalidad de parámetros de síntesis como el tipo de precursores, la estructura cristalina del sólido final, etc.

1.2 AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA ORGÁNICOS

Los agentes directores de estructura orgánicos son moléculas orgánicas, generalmente cationes, que se añaden a los geles de síntesis de manera que promueven la formación de estructuras zeolíticas. Como se ha mencionado anteriormente, en 1961 Barrer y Kerr,^[159,160] reportaron el uso de cationes alquilamonio por primera vez en la síntesis hidrotermal de zeolitas. Debido a su menor relación carga/tamaño, los cationes orgánicos (frente a los clásicos cationes inorgánicos) permitieron la obtención de zeolitas con menor contenido en Al y por tanto, mayor estabilidad hidrotermal y centros ácidos Bronsted de mayor fortaleza.^[84,161,162]

De nuevo Kerr, realizó una gran aportación al campo de los ADEs, empleando por primera vez cationes amonio cíclicos en la síntesis de

zeolitas.^[163,164] Estos trabajos fueron pioneros en la obtención de zeolitas sintéticas e iniciaron el desarrollo de nuevos materiales mediante el uso de cationes orgánicos más complejos, en las siguientes décadas.

El estudio de las interacciones entre los ADEs y las redes zeolíticas resulta de gran interés en este campo. El conjunto de las interacciones intermoleculares determina la capacidad de un catión orgánico para dirigir, más o menos específicamente, la síntesis de una zeolita con un sistema de poros y cavidades característico. Ante la gran diversidad de compuestos descritos en bibliografía, encontramos una serie de requisitos comunes a todos ellos. Estas particularidades se tienen en cuenta para el diseño racional de nuevos ADEs.^[8]

- *Relación carga/tamaño:* La síntesis hidrotermal se lleva a cabo empleando agua como disolvente por lo que es necesario que el ADE sea soluble en agua y pueda interactuar con las especies restantes presentes en el gel de síntesis, sin llegar a formar complejos con el disolvente. Cationes demasiado solubles, desfavorecerían la polimerización de los pequeños monómeros de silicatos, debido a su fuerte solvatación, desfavoreciendo el proceso de cristalización de la zeolita. Por otro lado, cationes demasiado grandes pueden ser insolubles en el medio de síntesis. Esto limita la relación C/N de los cationes orgánicos a valores entre 11 y 15 como requisito óptimo,^[115] aunque en la práctica debido a la diferente naturaleza química del catión, el rango óptimo se considera más amplio - relación carbono/carga entre 4 y 18 - siendo moléculas moderadamente hidrófobas las mejores candidatas para ser empleadas como ADEs.
- *Rigidez y volumen:* Moléculas orgánicas que presenten cierta rigidez, por ejemplo, las obtenidas mediante cicloadiciones de Diels-Alder,^[165] suelen ser más selectivas en la cristalización de estructuras zeolíticas. De manera similar, moléculas relativamente voluminosas promueven la cristalización de estas zeolitas debido a su localización en el interior de los poros y las cavidades. La combinación de estas características, se asocia a un ordenamiento de los silicatos alrededor del catión, cuyas interacciones

estéricas o de Van der Waals, serán responsables de la porosidad de las estructuras cristalizadas.

- *Ramificados o alargados*: Esta característica de las moléculas, suele evitar la obtención de materiales adimensionales (OD). Moléculas alargadas y con cierta flexibilidad se relacionan con la obtención de zeolitas con canales de 1D o 2D. Además, al poder adoptar diferentes conformaciones, existe mayor probabilidad de estabilizar diferentes fases cristalinas. Por el contrario, la introducción de ramificaciones en moléculas orgánicas rígidas, puede dirigir a la formación de zeolitas con un sistema de poros 3D (**Fig. 1.11**). Estos últimos orgánicos, suelen presentar envolventes volumétricas relacionadas con la estructura cristalina obtenida.

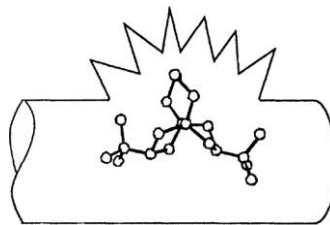


Fig. 1.11. Modelo propuesto para la formación de sistemas interconectados de poros empleado moléculas ramificadas con cierta rigidez. Reproducción de ref:[115]

- *Estabilidad en el medio de síntesis*: La síntesis y cristalización de zeolitas se lleva a cabo en condiciones relativamente severas de reacción: Altas temperaturas (100-200°C), pH alcalino (pH>10), presión autógena, tiempos largos (semanas). Los compuestos orgánicos introducidos en el medio de síntesis deben soportar estas condiciones - al menos el tiempo suficiente para formar la estructura - evitando la degradación en otras moléculas más pequeñas que podrían dirigir la cristalización hacia materiales no deseados. Una vez formada la estructura zeolítica, el ADE ocluido en el interior presenta una mayor estabilidad, frente al que se encuentra en disolución.

La naturaleza química de los compuestos orgánicos empleados como ADE en la síntesis de zeotipos es muy variada. Las especies más comunes son derivados de tetraalquilamonios, aunque entre los compuestos empleados podemos encontrar: tetraalquifosfonios,^[166] tetralaquilarsonios,^[167] tetraalquilsulfonios,^[168,169] complejos de cationes alcalinos con éteres corona^[170-172], compuestos organometálicos,^[173-175] entre otros.

El uso de ADEs complejos ha quedado ampliamente justificado debido al gran número de nuevas zeolitas sintéticas obtenidas, especialmente de poro grande, nuevas composiciones y diferentes morfologías cristalinas. En la actualidad, el desarrollo de nuevos compuestos orgánicos de diferente naturaleza, que puedan potencialmente emplearse como ADEs, sigue siendo objeto de estudio y supone el objetivo principal de la presente tesis doctoral.

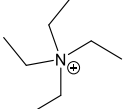
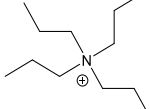
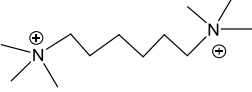
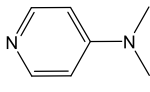
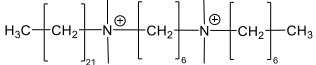
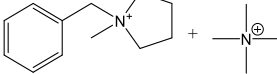
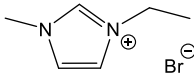
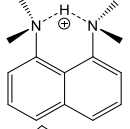
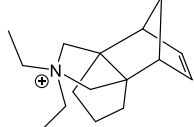
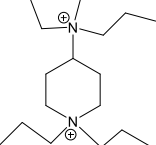

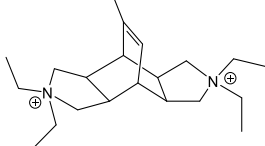
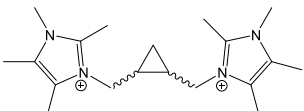
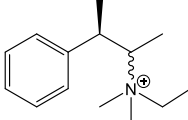
1.2.1 CATIONES TETRAALQUILAMONIO

Los cationes tetraalquilamonio - además de constituir históricamente el primer grupo de compuestos orgánicos empleado en la síntesis de zeolitas, como se ha comentado anteriormente - forman el grupo de ADEs más común y más estudiado. Inicialmente este grupo incluía cationes amonio alifáticos y cíclicos básicos como tetraetilamonio (TEA) o tetrapropilamonio (TPA), pero en la actualidad la lista de estos compuestos nitrogenados se ha ampliado notablemente incluyendo: dicaciones y tricaciones amónicos, “esponjas protónicas”, tensioactivos, líquidos iónicos, aminas, imidazolios o mezclas de varios ellos. En la **Tabla 1.1** se muestra la estructura de algunos ejemplos seleccionados de ADEs nitrogenados (N-ADEs) y las estructuras zeolíticas que cristalizan con su empleo.

Por otro lado, uno de los problemas que surgen al emplear cationes amonio en la síntesis de zeolitas es la baja estabilidad relativa que presentan en condiciones de síntesis. En medio alcalino, los cationes amonio son susceptibles de descomponerse mediante la reacción de Hofmann. Los protones en posición

β al amonio, presentan un carácter ligeramente ácido y pueden reaccionar con una base dando lugar a una olefina y la amina correspondiente.^[176,177]

Tabla 1.1. Ejemplos de ADEs nitrogenados (N-ADEs) junto con las zeolitas obtenidas, mencionadas en la introducción.

N-ADE	Zeolita	N-ADE	Zeolita
	BETA (BEA) ^[84]		ZSM-5 (MFI) ^[85]
	ITQ-13 (ITH) ^[178]		SSZ-51 (SFO) ^[179]
	Nano ZSM-5 (MFI) ^[180]		FER ^[181]
	SIZ-8 (AEI) ^[182]		ITQ-51 (IFO) ^[183]
	SSZ-61 (SSO) ^[184]		SSZ-53 (SFH) ^[185]
	SSZ-36 (ITE) ^[186]		ITQ-37 (ITV) ^[187]
	[*]STW ^[150]		[*]GTM-3 (ITV) ^[188]

[*] zeolitas enantiomórficamente enriquecidas

La reacción de Hofmann, en química orgánica, se clasifica como una reacción de eliminación bimolecular o E2 y se emplea para la obtención de

olefinas. Por el contrario, en la síntesis de zeolitas se produce generalmente de manera indeseada ya que supone la degradación del ADE y una disminución del pH de síntesis. Además de esta degradación, se observan otros tipos de descomposición o modificaciones asociadas a las elevadas temperaturas y presiones generadas durante la síntesis hidrotérmal. En la **Fig. 1.12**, se muestra un esquema de los principales procesos de degradación de los tetralquilamonios durante la síntesis hidrotérmal.

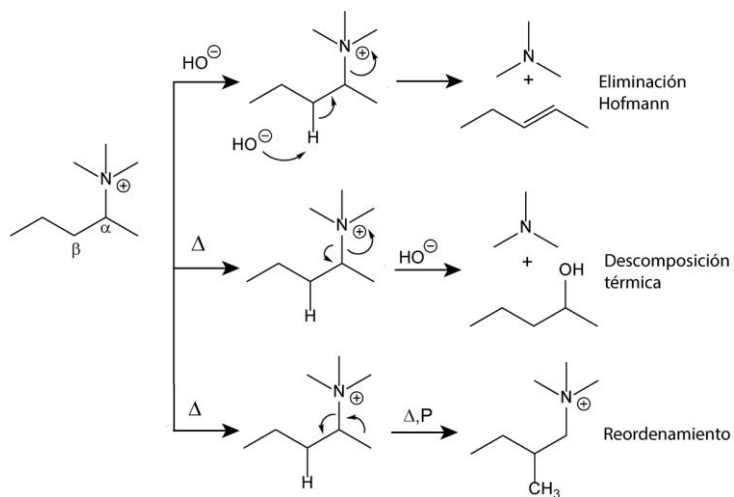


Fig. 1.12. Esquema de las principales reacciones secundarias que sufren los cationes tetralquilamonio en condiciones hidrotérmal de síntesis de zeolitas.

La mayor o menor estabilidad de los cationes depende de muchos factores, entre ellos, la estructura y la distancia entre las cargas si se trata de un policatione. Lamentablemente y, a pesar de la cantidad inmensa de cationes estudiados en la síntesis de zeolitas, todavía no existe ningún modelo ni trabajo reportado capaz de predecir o explicar racionalmente por qué algunos orgánicos toleran semanas en condiciones de síntesis sin descomponerse, mientras que otros se degradan simplemente en el proceso de intercambio aniónico a temperatura ambiente.

1.2.2 CATIONES ORGANOFOSFORADOS

Los cationes organofosforados son compuestos orgánicos bien conocidos desde hace tiempo y se utilizan en numerosos campos como la producción de polímeros orgánicos, líquidos iónicos, retardantes de llama, insecticidas, fungicidas y fuente de iluros en química orgánica, entre otros.^[189] Además, estos cationes constituyen un tipo de ADEs orgánicos empleados en la síntesis de zeolitas, con excepcionales resultados en las últimas décadas ya que han favorecido al desarrollo de nuevas zeolitas.^[166]

Las limitaciones para trabajar con estos cationes suele ser su obtención a partir de fosfinas ya que estas suelen ser tóxicas, muy reactivas e inestables en presencia de H₂O u O₂ atmosférico. Esto es así especialmente para las de menor peso molecular, debido a su elevada presión de vapor. Por ello deben tomarse precauciones de seguridad especiales para trabajar con ellas. Sin embargo, los cationes organofosforados, a diferencia de los cationes amonio, presentan una gran estabilidad hidrotermal y resistencia a la degradación de Hofmann, permitiendo mayores temperaturas y tiempos de cristalización en la síntesis de zeolitas. Además, presentan una química más versátil, pudiendo obtenerse cationes sin equivalencia amónica o incluso P enlazado directamente a N. Estas últimas moléculas presentan una mayor deslocalización de la carga positiva actuando como un catión mucho más blando de compensación de carga en la cristalización de estructuras zeolíticas.^[166] En la **Fig. 1.13.** se muestra la estructura de los cationes organofosforados empleados como ADEs.

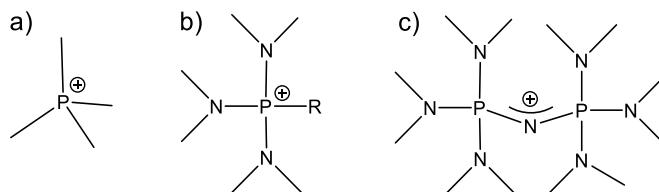
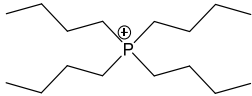
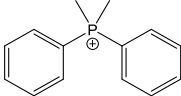
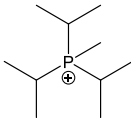
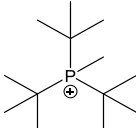
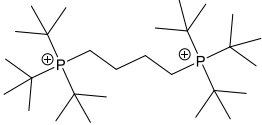
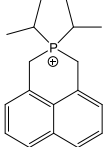
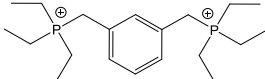
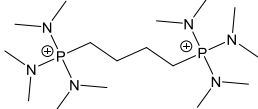
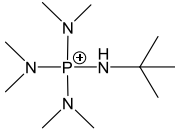
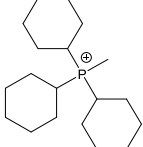


Fig. 1.13. Estructura de los compuestos catiónicos de fósforo empleados como ADES en la síntesis de zeolitas (P-ADEs). a) alquilfosfonios, b) alquil-triamoniosfosfonios, c) fosfacenio

Las primeras referencias al uso de cationes fosforados como ADEs (P-ADE) se remonta a la década de 70s donde en varias patentes se describe el empleo de cationes fosfonio sencillos como el tetraetilfosfonio (TEP) para la síntesis de varias zeolitas cuya obtención se creía exclusiva a la presencia de cationes tretraalquilamonio (MTW^[190], MTT o MFI^[191]).

No fue hasta 2006, cuando se describió la obtención de una nueva estructura, la zeolita ITQ-27 (IWV) mediante el uso de un catión fosfonio.^[192] En los años siguientes una amplia variedad de estructuras se obtuvieron mediante el uso de P-ADEs más complejos. Entre estos nuevos materiales descubiertos, se observa gran diversidad de estructuras y de composiciones químicas, entre los que se encuentran varios germanosilicatos de poro extra-grande (ITQ-40 [IRY],^[193] ITQ-53 [IFT],^[194]), de poro grande (ITQ-26 [IWS]^[195], ITQ-27 [IWV]^[196]), de poro mediano (ITQ-34 [ITR]^[197]), de poro pequeño (ITQ-49 [IRN]^[198]), borosilicatos de poro pequeño (ITQ-58)^[199] o zeolitas con un sistema multiporo (ITQ-52 [IFW]^[200]). En la **Tabla 1.2**, se muestran algunos ejemplos de P-ADEs empleados y las zeolitas a las que dan lugar.

Tabla 1.2. Ejemplos de ADEs Fosforados (P-ADEs) junto con las zeolitas obtenidas, mencionadas en la introducción.

P-ADE	Zeolita	P-ADE	Zeolita
	TS-1 (MFI) ^[201] , ITQ-33 (ITT) ^[202] , ZSM-11 (MEL) ^[203]		ITQ-27 (IWV) ^[196] , ITQ-40 (IRV) ^[193]
	RUB-13 (RTH) ^[204]		ITQ-53 (IFT) ^[194]
	ITQ-49 (IRN) ^[198]		ITQ-21 ^[205]
	ITQ-26 (IWS) ^[195]		ITQ-52 (IFW) ^[200] , ITQ-58 ^[199]
	ITQ-47 (BOG) ^[206]		ZEO-1 ^[207]

Por otro lado, varias estructuras conocidas como las zeolitas Beta, RTH^[204], ITT^[202] o el análogo sintético de la bogsita (ITQ-47^[206] [BOG]) se obtuvieron mediante el empleo de P-ADEs. La introducción post-síntesis de P en zeolitas, para estabilizar el Al de red frente a tratamientos hidrotermales,^[208,209] clásicamente se ha llevado a cabo en zeolitas calcinadas mediante impregnación directa con H₃PO₄, P(OCH₃)₃, NH₄H₂PO₄, etc. Sin embargo, este procedimiento está limitado a zeolitas de poro medio o grande debido a los problemas de difusión de los precursores en a través de la estructura.

Además, durante el proceso, la estructura de la zeolita puede verse comprometida. Por ello una ventaja de la síntesis de zeolitas mediante P-ADEs, es que permite la incorporación de especies fosforadas en la zeolita durante la etapa de síntesis, incluso en zeolitas de poro pequeño, sin llevar a cabo tratamientos post-sintéticos.^[210]

Durante la etapa de calcinación, se elimina de la zeolita los compuestos orgánicos ($\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{NO}_x(\text{g})\uparrow$), pero la mayor parte del P queda depositado sobre la superficie del material en forma de polifosfatos.^[8] El papel de las especies extra-red de fósforo es interaccionar con los centros ácidos disminuyendo su acidez. La naturaleza de estas interacciones *fósforo-zeolita* continúa siendo objeto de investigación siendo los siguientes modelos los de mayor aceptación (**Fig. 1. 14**).

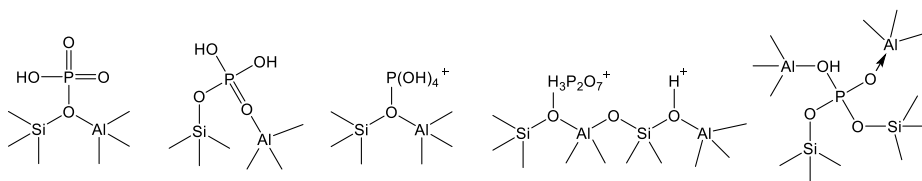


Fig. 1.14. Esquema de los diferentes modelos de interacción fósforo-aluminosilicatos para explicar las propiedades catalíticas observadas.^[166]

Por otro lado, resulta frecuente que las especies de P sobre las zeolitas disminuyan los valores de superficie y volumen de microporo. Para eliminar estas especies, son necesarios tratamientos de hidrogenación a altas temperatura (formación de fosfinas volátiles, seguidos de una etapa extra de calcinación que elimine la parte carbonosa del ADE. De esta forma, se ha descrito la eliminación completa del P en zeolitas sintetizadas a partir de ADEs fosforados.^[199,200] Otros métodos alternativos, incluyen etapas de lavado con alcoholes, agua caliente o sales amónicas.^[209,211]

1.3 ZEOLITAS QUIRALES

El término *quiralidad* fue acuñado por el físico Kelvin como la propiedad de un objeto o sistema de no ser superponible con su imagen especular idealmente realizada (Ver **Fig. 1.15**).^[212] La quiralidad es una característica esencial de la vida y de los procesos biológicos, como la autorreplicación o la síntesis proteica.^[213–215] A pesar de su gran importancia, la generación de quiralidad o la comprensión de su mecanismo en sistemas complejos, como son las enzimas y otras macromoléculas, sigue siendo una de las tareas más desafiantes para la comunidad científica.^[216,217] Durante décadas se han realizado esfuerzos en el diseño racional de nuevos sistemas o materiales quirales que mimeticen la capacidad de las biomoléculas para llevar a cabo reacciones asimétricas complejas.

Los materiales microporosos quirales con poros de dimensiones moleculares, han sido objeto de gran interés debido a sus aplicaciones potenciales en catálisis asimétrica y separaciones quirales.^[217,218] A pesar del gran número de aplicaciones que presentan las zeolitas debido a su estabilidad, variada composición, selectividad de forma, etc. todavía no se han empleado con éxito en procesos quirales.

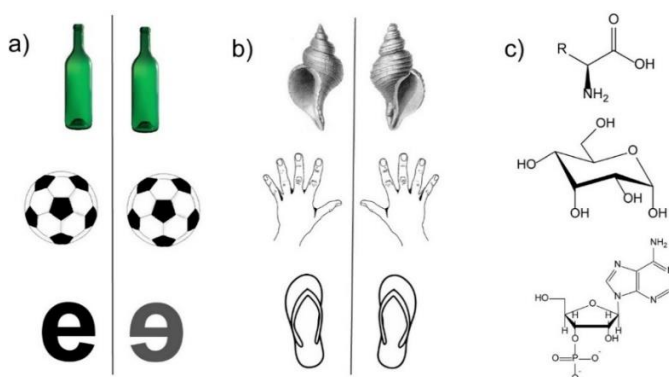


Fig. 1.15. a) Objetos aquirales: superposición de imágenes especulares. b) Objetos quirales: imágenes especulares no superponibles. c) Biomoléculas quirales: aminoácidos, glúcidos y nucleótidos.

El desarrollo de zeolitas homoquirales ha sido uno de los grandes retos sintéticos en el campo de las zeolitas, desde la identificación de un polimorfo quiral (BEA) en la estructura de la zeolita beta ^[219,220]. Tras décadas de investigación, la dificultad inherente en la obtención de dominios polimórficos exclusivos, redirigió la atención de la comunidad científica hacia al desarrollo de nuevas estructuras quirales donde los cristales individuales sean enantiomorfos simples u homoquirales, análogos a la estructura del mineral cuarzo.^[221] Actualmente, el número de zeolitas quirales es muy limitado. La IZA (2022) recopila 255 tipos de estructuras zeolíticas de las que únicamente las que se muestran en la **Tabla 1.3** cristalizan con simetría proquiral.

Tabla 1.3. Zeolitas con estructura proquiral

Código IZA	Zeolita	Grupo espacial	Poros	Composición Química	Ref.
BEA	Polimorfo A	$P4_122,$ $P4_322$	12x12x12	Si-Al	[219,220]
CZP	Zincfosfato quiral	$P6_122,$ $P6_522$	12x8	Zn-P	[55]
GOO	Goosecreekita	$C222_1$	8x8x8	Si-Al	[222]
OSO	OSB-1	$P6_122,$ $P6_422$	14x8x8	Si-Be	[223]
JRY	CoAPO-CJ40	$I2_12_12_1$	10	Al-P-Co	[224]
ITV	ITQ-37	$P4_132,$ $P4_332$	30x30x30	Si-Ge	[223]
STW	SU-32	$P6_122,$ $P6_522$	10x8	Si-Ge-(Al)	[150,225]
LTJ	Linde J	$P4_12_12_1$	8x8	Si-Al	[226]

Como se observa en la tabla anterior, la quiralidad intrínseca de las zeolitas es independiente de los elementos químicos que la conforman. Además, todas las zeolitas proquirales, contienen un grupo puntual de simetría incluido en el grupo **Sohncke**.^[227] Este grupo de 22 operaciones de simetría se aplica a

estructuras tridimensionales no-centrosimétricas^[228] que carecen de ciertos elementos de simetría como reflexión, inversión o rotoinversión (operaciones de simetría de segundo tipo).

Hasta ahora, el uso de ADEs orgánicos quirales es la estrategia más utilizada y efectiva para obtener enriquecimientos enantioméricos parciales en zeolitas. Los avances más relevantes en la materia fueron reportados por Davis et al. en 2017 donde se describe por primera vez la obtención de la zeolita STW enantimórficamente enriquecida empleando un dication quiral como ADE. Por desgracia, el uso de ADEs quirales no dirige necesariamente la formación de zeolitas quirales. Durante décadas, multitud de estructuras conocidas no quirales se han obtenido con estos orgánicos. La búsqueda y desarrollo de moléculas orgánicas que puedan transferir su quiralidad a zeolitas sigue siendo objeto de investigación. La obtención de tamices moleculares quirales reutilizables en procesos enantioméricos justifica el continuo desarrollo de complejas y costosas moléculas potencialmente empleables como ADEs.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stock.* **1756**, 17, 120–130.
- [2] J. W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, **1932**.
- [3] J. W. McBain, *Trans. Faraday Soc.* **1932**, 28, 408–409.
- [4] J. E. Naber, K. P. de Jong, W. H. Stork, H. P. Kuipers, M. F. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 2197–2219.
- [5] F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, A. E. Rollmann, C. Naccache, *Zeolites: Science and Technology*, Nato Advanced Study, **1984**.
- [6] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc* **1948**, 127–132.
- [7] R. M. Milton, *Molecular Sieve Adsorbents*, **1959**, US Patent 2,882,244.
- [8] L. Gomez-Hortiguela, *Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolitic Materials*, Springer, **2018**.
- [9] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**.
- [10] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92–96.
- [11] C. Baerlocher, L. B. McKusker, 'Database of zeolite structures', can be found under <http://www.iza-structure.org/databases/>, **2022**
- [12] J. C. Jansen, M. Stoecker, H. G. Karge, J. Weitkamp, *Advanced Zeolite Science and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [13] R. P. Townsend, E. N. Coker, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, **2001**, pp. 467–524.
- [14] K. Barczyk, W. Mozgawa, M. Król, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, 133, 876–882.
- [15] R. S. Bowman, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 61, 43–56.
- [16] D. M. Ruthven, *Chem-Ingenieur-Technik.* **2011**, 83, 44–52.
- [17] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *Intrazeolite Chemistry*, ACS Symp. Ser., **1983**.
- [18] M. Huang, S. Kaliaguine, A. Auroux, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 97, 311–318.
- [19] J. G. Martinez, J. P. Pariente, *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*, Universidad De Alicante, **2003**.
- [20] R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.* **1972**, 26, 218–225.
- [21] J. W. Ward, *J. Catalysis* **1967**, 9, 225–236.
- [22] T. K. Phung, G. Busca, *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 504, 151–157.
- [23] D. L. Anderson, *Phys. Chem. Earth* **1965**, 6, 1–131.
- [24] S. Wang, Y. Peng, *Chem. Eng. J.* **2010**, 156, 11–24.
- [25] H. G. Smolka, M. J. Schwuger, *Colloid Polym. Sci. Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift für Polym.* **1978**, 256, 270–277.
- [26] M. J. Schwuger, M. Liphard, in *Zeolites as Catal. Sorbents Deterg. Build.*, Elsevier, **1988**, p. 673.

- [27] R. Harjula, J. Lehto, *Nucl. Chem. Waste Manag.* **1986**, 6, 133–137.
- [28] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry, and Use*, Wiley Online Library, **1974**.
- [29] G. M. Haggerty, R. S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 452–458.
- [30] Z. Li, R. S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2407–2412.
- [31] H. Faghihian, *Int. J. Environ. Pollut.* **2004**, 732–739.
- [32] L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, R. García, Y. Chebude, I. Díaz, *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 120, 224–229.
- [33] C. Díaz-Nava, M. T. Olguín, M. Solache-Ríos, *Sep. Sci. Technol.* **2002**, 37, 3109–3128.
- [34] E. M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2191–2211.
- [35] R. A. Anderson, in *Mol. Sieves-II*, ACS Publications, Washington DC, **1977**, pp. 637–649.
- [36] S. Sircar, A. L. Myers, in *Handb. Zeolite Sci. Technol.*, CRC Press, **2003**, p. 53.
- [37] J. P. Ausikaitis, D. R. Garg, *Adsorption Separation Cycle*, **1983**, US Patent 4,373,935.
- [38] W. K. Teo, D. M. Ruthven, *Ind. Eng. Chem. Fundam* **1986**, 25, 129.
- [39] H. W. McRobbie, *Separation of an Oxygen-Nitrogen Mixture*, **1964**, US Patent 3,140,931.
- [40] D. W. McKee, *Separation of an Oxygen-Nitrogen Mixture.*, **1964**, US Patent 3,140,932.
- [41] C. C. Chao, *Process for Separating Nitrogen from Mixtures Thereof with Less Polar Substances*, **1989**, US Patent 4,859,217.
- [42] D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature* **2016**, 532, 435–437.
- [43] S. Sircar, R. Kumar, W. R. Koch, J. VanSloun, *Recovery of Methane from Land Fill Gas*, **1988**, US Patent 4,770,676.
- [44] R. Kumar, *Adsorptive Process for Producing Two Gas Streams from a Gas Mixture*, **1991**, US Patent 5,026,406.
- [45] M. W. Seery, *Bulk Separation of Carbon Dioxide from Methane Using Natural Clinoptilolite*, **1999**, US Patent 5,938,819.
- [46] Z. Song, A. Nambo, K. L. Tate, A. Bao, M. Zhu, J. B. Jasinski, S. J. Zhou, H. S. Meyer, M. A. Carreon, S. Li, M. Yu, *Nano Lett.* **2016**, 16, 3309–3313.
- [47] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos, *Chem. Eng. J.* **2009**, 155, 553–566.
- [48] M. Palomino, A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, S. Valencia, *Chem. Commun.* **2007**, 24, 1233–1235.
- [49] E. Pérez-Botella, A. Misturini, A. Sala, M. Palomino, A. Corma, G. Sastre, S. Valencia, F. Rey, *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 26821–26829.
- [50] P. J. Bereciartua, Á. Cantín, A. Corma, J. L. Jordá, M. Palomino, F. Rey, S. Valencia, E. W. Corcoran, P. Kortunov, P. I. Ravikovitch, A. Burton, C.

- Yoon, Y. Wang, C. Paur, J. Guzman, A. R. Bishop, G. L. Casty, *Science* **2017**, 358, 1068–1071.
- [51] G. Busca, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5366–5410.
- [52] D. S. J. Jones, P. R. Pujadó, *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, **2006**.
- [53] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, A. Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, **2009**.
- [54] J. H. Gary, J. H. Handwerk, M. J. Kaiser, G. Geddes, *Petroleum Refining: Technology and Economics*, CRC Press, **2007**.
- [55] J. C. Bonacci, J. R. Patterson, *Noble Metal Reforming of Naphta*, **1981**, US 4,292,167.
- [56] P. A. Lawrence, R. W. Aitken, R. J. K. Harris, *Improvements Relating to the Production of Lubricating Oils*, **1968**, GB 1,134,015.
- [57] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, in *Zeolites Catal. Synth. React. Appl.*, **2010**.
- [58] M. G. Clerici, *Zeolites for Fine Chemicals Production*, Springer, **2000**.
- [59] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 60, 343–352.
- [60] D. P. Serrano, J. A. Melero, G. Morales, J. Iglesias, P. Pizarro, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2018**, 60, 1–70.
- [61] T. F. Degnan, *Recent Progress in the Development of Zeolitic Catalysts for the Petroleum Refining and Petrochemical Manufacturing Industries*, Elsevier B.V., **2007**.
- [62] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1922–1938.
- [63] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.* **2007**, 247, 307–327.
- [64] J. Dijkmans, D. Gabriëls, M. Dusselier, F. De Clippel, P. Vanelderden, K. Houthoofd, A. Malfliet, Y. Pontikes, B. F. Sels, *Green Chem.* **2013**, 15, 2777–2785.
- [65] Q. L. Wang, Y. D. Ma, B. J. Zou, *Synth. Commun.* **1993**, 23, 4107–4110.
- [66] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides*, **1983**, US 4,410,501.
- [67] A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *J. Catal.* **1995**, 152, 18–24.
- [68] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 3, 2367–2368.
- [69] M. S. Holm, Y. J. Pagán-Torres, S. Saravanamurugan, A. Riisager, J. A. Dumesic, E. Taarning, *Green Chem.* **2012**, 14, 702–706.
- [70] A. Corma, M. Renz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 298–300.
- [71] J. Wang, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *RSC Adv.* **2014**, 4, 13481–13489.
- [72] Z. Yongzhong, C. G-K., S. Jaenicke, *J. Catal.* **2006**, 241, 25–33.
- [73] A. Mehdad, R. F. Lobo, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 3562–3572.

- [74] J. Li, Y. Yu, X. Li, W. Wang, G. Yu, S. Deng, J. Huang, B. Wang, Y. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 172–173, 154–164.
- [75] J. Li, A. Corma, J. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7112–7127.
- [76] K. J. Balkus, I. Bresinska, S. Kowalak, S. W. Young, *MRS Proc.* **1991**, 233, 225–230.
- [77] M. G. Rimoli, M. R. Rabaioli, D. Melisi, A. Curcio, S. Mondello, R. Mirabelli, E. Abignente, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A* **2008**, 87, 156–164.
- [78] Y. Li, L. Li, J. Yu, *Chem* **2017**, 3, 928–949.
- [79] A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7371–7405.
- [80] Y. Meng, H. C. Genuino, C. H. Kuo, H. Huang, S. Y. Chen, L. Zhang, A. Rossi, S. L. Suib, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8594–8605.
- [81] K. Sahner, G. Hagen, D. Schönauer, S. Reiß, R. Moos, *Solid State Ionics* **2008**, 179, 2416–2423.
- [82] J. L. Cerrillo, A. E. Palomares, F. Rey, S. Valencia, M. B. Pérez-Gago, D. Villamón, L. Palou, *Chem. Sel.* **2018**, 3, 4676–4682.
- [83] R. M. Barrer, E. A. D. White, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1267–1278.
- [84] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, *Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite*, **1967**, US patent 3,308,069.
- [85] R. J. Argauer, G. R. Landolt, *Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same*, **1972**, US patent 3,702,886.
- [86] E. M. Flanigen, R. L. Patton, *Silica Polymorph and Process for Preparing Same*, **1978**, US Patent 4,073,865.
- [87] J. L. Guth, H. Kessler, J. M. Higel, J. M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J. M. Chezeau, R. Wey, in *Zeolite Synth.*, ACS Symposium Series, **1989**.
- [88] M. W. Anderson, P. Cubillas, in *ZEOLITES Catal. Synth. React. Appl.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, pp. 1–55.
- [89] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Chem. Soc.* **1956**, 195–208.
- [90] S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4647–4653.
- [91] G. T. Kerr, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1539–1541.
- [92] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 82, 1–78.
- [93] A. A. Ismail, R. M. Mohamed, O. A. Fouad, I. A. Ibrahim, *Cryst. Res. Technol.* **2006**, 41, 145–149.
- [94] M. Salou, F. Kooli, Y. Kiyozumi, F. Mikamizu, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1476–1481.
- [95] E. B. Drag, F. Abo-Lemon, M. Rutkowski, A. Miecznikowski, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1985**, 24, 147–154.
- [96] H. Jon, S. Takahashi, H. Sasaki, Y. Oumi, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 113, 56–63.
- [97] E. P. Ng, J. H. Chow, R. R. Mukti, O. Muraza, T. C. Ling, K. L. Wong, *Mater. Chem. Phys.* **2017**, 201, 78–85.

- [98] D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature* **1985**, 317, 157–158.
- [99] C. M. Braunbarth, P. Behrens, J. Felsche, G. De Van Goor, G. Wildermuth, G. Engelhardt, *Zeolites* **1996**, 16, 207–217.
- [100] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, 430, 1012–1016.
- [101] W. Xu, J. Dong, J. Li, F. Wu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 755–756.
- [102] S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen, T. V. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7558–7567.
- [103] S. I. Zones, R. J. Darton, R. Morris, S. J. Hwang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 652–661.
- [104] M. A. Camblor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.* **1999**, 9, 59–76.
- [105] D. P. Serrano, R. Van Grieken, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2391–2407.
- [106] J. Shin, D. Jo, S. B. Hong, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 1419–1427.
- [107] H. Koller, R. F. Lobo, S. L. Burkett, M. E. Davis, **1995**, 12588–12596.
- [108] M. G. Goesten, R. Hoffmann, F. M. Bickelhaupt, E. J. M. Hensen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, 114, 828–833.
- [109] M. P. Atfield, C. R. A. Catlow, A. A. Sokol, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4708–4713.
- [110] J. L. Guth, H. Kessler, in *Synth. Aluminosilicate Zeolites Relat. Silica-Based Mater.*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**, pp. 1–52.
- [111] A. Corma, *J. Catal.* **2003**, 216, 298–312.
- [112] A. Primo, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7548–7561.
- [113] I. Lezcano-Gonzalez, A. Vidal-Moya, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 6309–6329.
- [114] R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H. X. Li, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, M. E. Davis, *Science* **1993**, 262, 1543–1546.
- [115] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, 21, 47–78.
- [116] A. W. Burton, S. I. Zones, S. Elomari, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**.
- [117] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Chem. Soc.* **1959**.
- [118] M. Opanasenko, M. Shamzhy, Y. Wang, W. Yan, P. Nachtigall, J. Čejka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 19380–19389.
- [119] Y. Li, J. Yu, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 7268–7316.
- [120] J. J. Gutiérrez-Sevillano, S. Calero, S. Hamad, R. Grau-Crespo, F. Rey, S. Valencia, M. Palomino, S. R. G. Balestra, A. R. Ruiz-Salvador, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22, 10036–10043.
- [121] B. W. Boal, M. W. Deem, D. Xie, J. H. Kang, M. E. Davis, S. I. Zones, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 2158–2164.

- [122] J.-L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* **2004**, *304*, 990 LP – 992.
- [123] G. O. Bnmner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146–147.
- [124] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2277–2280.
- [125] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jordá, J. Rius, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 493–497.
- [126] E. Zeolites, J. Jiang, J. L. Jorda, M. J. Diaz-cabanas, J. Yu, A. Corma, **2010**, *33*, 4986–4988.
- [127] S. Media, 'Statista GmbH', can be found under <https://www.statista.com/statistics/301564/us-silicon-price-by-type/>, **2022**.
- [128] P. Eliášová, M. Opanasenko, P. S. Wheatley, M. Shamzhy, M. Mazur, P. Nachtigall, W. J. Roth, R. E. Morris, J. Čejka, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7177–7206.
- [129] H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10569–10570.
- [130] T. Conradsson, M. S. Dadachov, X. D. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 183–191.
- [131] Y. Mathieu, J. L. Paillaud, P. Caullet, N. Bats, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *75*, 13–22.
- [132] A. K. Inge, Open-Framework Germanates. Synthesis, Structure and Characterization, Stockholm University, **2012**.
- [133] P. S. Wheatley, J. Čejka, R. E. Morris, *J. Vis. Exp.* **2016**, *2016*, 2–7.
- [134] R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7820–7821.
- [135] A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, *418*, 514–517.
- [136] A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842–845.
- [137] J. Sun, C. Bonneau, Á. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabãas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature* **2009**, *458*, 1154–1157.
- [138] L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B. L. Lee, M. Kritikos, R. G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 381–385.
- [139] J. Sudhakar Reddy, R. Kumar, *Zeolites* **1992**, *12*, 95–100.
- [140] B. Kraushar, J. H. C. Van Hooff, *Catal. Letters* **1988**, *1*, 81–84.
- [141] A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature* **2001**, *412*, 423–425.
- [142] T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 75–88.
- [143] K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo, T. Takewaki, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8350–8355.
- [144] G. Bellusi, M. G. Clerici, A. Carati, A. Esposito, *Eur. Pat. Appl.*, **1988**,

- 266825.
- [145] K. O. Kongshaug, H. Fjellvåg, K. P. Lillerud, T. E. Gier, G. . Stucky, A. K. Cheetham, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135.
- [146] M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1175–1176.
- [147] M. E. Davis, R. F. Lobo, **1992**, 756–768.
- [148] S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh, *Science* **1990**, 247, 1319–1322.
- [149] D. F. Shantz, A. Burton, R. F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 31, 61–73.
- [150] S. K. Brand, J. E. Schmidt, M. W. Deem, F. Daeyaert, Y. Ma, O. Terasaki, M. Orazov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, 114, 5101–5106.
- [151] J. Gascon, W. Blom, A. van Miltenburg, A. Ferreira, R. Berger, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 115, 585–593.
- [152] G. T. Kerr, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1539–1541.
- [153] P. Vinaches, A. Rojas, A. E. Alencar, E. Rodríguez-Castellón, T. P. Braga, S. B. Pergher, *Appl. Sci.* **2018**, 8, 1634.
- [154] Y. Kamimura, K. Itabashi, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 147, 149–156.
- [155] Y. Wang, X. Wang, Q. Wu, X. Meng, Y. Jin, X. Zhou, F. S. Xiao, *Catal. Today* **2014**, 226, 103–108.
- [156] Y. Ji, Y. Wang, B. Xie, F. S. Xiao, *Comments Inorg. Chem.* **2016**, 36, 1–16.
- [157] S. P. Zhdanov, in *Mol. Sieves-I*, American Chemical Society, **1974**, pp. 20–43.
- [158] E. J. P. Feijen, J. A. Martens, P. A. Jacobs, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, pp. 3–21.
- [159] R. M. Barrer, P. J. Denny, *J. Chem. Soc* **1961**, 971–982.
- [160] G. T. Kerr, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 4675.
- [161] R. J. Argauer, G. R. Landolt, *Cristalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same*, **1972**, USPatent 3,702,886.
- [162] G. T. Kokotailo, P. Chu, S. L. Lawton, W. M. Meier, *Nature* **1978**, 275, 119–120.
- [163] G. T. Kerr, *Science* **1963**, 140, 1412–1412.
- [164] W. M. Meier, G. T. Kokotailo, *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* **1965**, 121, 211–219.
- [165] Y. Nakagawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 323–330.
- [166] F. Rey, J. Simancas, in *Insights into Chem. Org. Struct. Agents Synth. Zeolitic Mater.*, **2017**, pp. 103–138.
- [167] S. Sáez-Ferre, C. W. Lopes, J. Simancas, A. Vidal-Moya, T. Blasco, G. Agostini, G. Mínguez Espallargas, J. L. Jordá, F. Rey, P. Oña-Burgos, *Chem. - A Eur. J.* **2019**, 25, 16390–16396.
- [168] S. T. Evans, Calif, *Preparing a Crystalline Aluminophosphate*

- Composition*, **1996**, US 5,552,132.
- [169] C. Jo, S. Lee, S. J. Cho, R. Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12805–12808.
- [170] T. Chatelain, J. Patarin, E. Fousson, M. Soulard, J. L. Guth, P. Schulz, *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 231–238.
- [171] S. L. Burkett, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 265–282.
- [172] A. Huang, C. Weidenthaler, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *130*, 352–356.
- [173] R. Garcia, E. F. Philp, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, P. A. Cox, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1421–1427.
- [174] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295–298.
- [175] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, *278*, 2080–2085.
- [176] K. P. Vollhardt, N. E. Schore, *Organic Chemistry: Structure and Function*, W.H. Freeman, New York, **2014**.
- [177] L. G. Wade, *Organic Chemistry*, Pearson, Washington DC, **2010**.
- [178] A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S. J. Teat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1156–1159.
- [179] R. E. Morris, A. Burton, L. M. Bull, S. I. Zones, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2844–2851.
- [180] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2009**, *461*, 246–249.
- [181] A. B. Pinar, L. Gomez-Hortiguera, J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5617–5626.
- [182] E. R., Parnham, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc. Am. Chem. Soc* **2006**, *128*, 2204–2205.
- [183] R. Martínez-Franco, J. S. Manuel Moliner Yifeng Yun, W. Wan, X. Zou, A. Corma, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 3749–3754.
- [184] S. Smeets, D. Xie, C. Baerlocher, L. B. Mccusker, W. Wan, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *53*, 10398–10402.
- [185] A. Burton, S. Elomari, C.-Y. Chen, R. C. Medrud, I. Y. Chan, L. M. Bull, C. Kibby, T. V. Harris, S. I. Zones, E. S. Vittoratos, *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 5737–5748.
- [186] P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 263–273.
- [187] J. Sun, C. Bonneau, Á. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabãas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature* **2009**, *458*, 1154–1157.
- [188] R. De Serna, D. Nieto, R. Sainz, B. Bernardo-maestro, Á. Mayoral, C. Márquez-Alvarez, J. Pérez-Pariente, L. Gómez-Hortigüela, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8249-8256.
- [189] D. E. C. Corbride, *Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology*, CRC Press, **2013**.

- [190] T. V. Whittam, *New Zeolithes and Method of Manufacturing the Same*, **1975**, Patent DE 2548695.
- [191] S. A. Butter, W. W. Kaeding, A. T. Jurewicz, *Conversion of Alcohols, Mercaptans, Sulfides, Halides and/or Amines*, **1975**, US Patent 3,894,107.
- [192] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8862–8867.
- [193] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D. L. Dorset, S. L. Soled, K. G. Strohmaier, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 13997–14002.
- [194] Y. Yun, M. Hernández, W. Wan, X. Zou, J. L. Jordá, A. Cantín, F. Rey, A. Corma, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7602–7605.
- [195] D. L. Dorset, K. G. Strohmaier, C. E. Kliewer, A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, C. J. Gilmore, *Chem. Mater* **2008**, *20*, 5325–5331.
- [196] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8862–8867.
- [197] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jorda, F. Rey, G. Sastre, K. . Strohmaier, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16482.
- [198] M. Hernández-Rodríguez, J. L. Jordá, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13232–13235.
- [199] J. Simancas, R. Simancas, P. J. Bereciartua, J. L. Jorda, F. Rey, A. Corma, S. Nicolopoulos, P. Pratim Das, M. Gemmi, E. Mugnaioli, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10116–10119.
- [200] R. Simancas, J. L. Jordá, F. Rey, A. Corma, A. Cantín, I. Peral, C. Popescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3342–3345.
- [201] A. Tuel, Y. B. Taarit, *Zeolites* **1994**, *14*, 272–281.
- [202] M. Moliner, M. J. Díaz-Cabañas, V. Fornés, C. Martínez, A. Corma, *J. Catal.* **2008**, *254*, 101–109.
- [203] X. Zhang, D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K. A. Cychosz, K. V. Agrawal, Y. Wahedi, A. Bhan, S. Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes, M. Tsapatsis, *Science* **2012**, *336*, 1684–1687.
- [204] T. Lemishko, J. Simancas, M. Hernández-Rodríguez, M. Jiménez-Ruiz, G. Sastre, F. Rey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 17244–17252.
- [205] A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, *418*, 514–517.
- [206] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantín, J. L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science* **2010**, *330*, 1219–1222.
- [207] Q. Lin, Z. R. Gao, C. Lin, S. Zhang, J. Chen, Z. Li, X. Liu, W. Fan, J. Li, X. Chen, M. A. Camblor, F. Chen, *Science* **2021**, *374*, 1605–1608.
- [208] G. Caeiro, P. Magnoux, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, S. M. C. Menezes, A. F. Costa, H. S. Cerqueira, *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *314*, 160–171.
- [209] T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.* **2006**, *237*, 267–277.
- [210] Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *223*, 129–139.

- [211] H. E. van der Bij, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7406–7428.
- [212] W. T. Kelvin, *The Molecular Tactics of a Crystal*, The Clarendon Press, Glasgow, **1894**.
- [213] G. L. Rikken, E. Raupach, *Nature* **2000**, *405*, 932–935.
- [214] W. A. Bonner, *Orig. Life Evol. Biosph.* **1995**, *25*, 175–190.
- [215] A. Salam, *J. Mol. Evol.* **1991**, *33*, 105–113.
- [216] T. Lu, W. Yan, R. Xu, *Inorg. Chem. Front.* **2019**.
- [217] J. Zhang, S. Chen, T. Wu, P. Feng, X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12882–12883.
- [218] M. Xue, B. Li, S. Qiu, B. Chen, *Mater. Today* **2016**, *19*, 503–515.
- [219] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. De Gruyter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1988**, *420*, 375–405.
- [220] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, *Nature* **1988**, *332*, 249–251.
- [221] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Reviews Zeolite and Molecular Sieve Synthesis*, **1992**.
- [222] I. Boy, F. Stowasser, G. Schäfer, R. Kniep, *Chem. - A Eur. J.* **2001**, *7*, 834–839.
- [223] A. K. Cheetham, H. Fjellvg, T. E. Gier, K. O. Kongshaug, K. P. Lillerud, G. D. Stucky, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, **2001**, p. 158.
- [224] X. Song, Y. Li, L. Gan, Z. Wang, J. Yu, R. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 314–317.
- [225] L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B.-L. Lee, M. Kritikos, R. G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 381–385.
- [226] R. W. Broach, R. M. Kirchner, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *143*, 398–400.
- [227] L. Sohnckle, *Entwicklung Einer Theorie Der Krystallstruktur 'Desarrollo de Una Teoría de La Estructura Cristalina'*, B. G. Teubner, Leipzig, **1879**.
- [228] S. Parsons, *Tetrahedron Asymmetry* **2017**, *28*, 1304–1313.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente tesis doctoral persigue la obtención de nuevos materiales zeolíticos y el estudio de sus propiedades catalíticas y/o de adsorción.

Para ello, se plantea el diseño y la síntesis de nuevos compuestos orgánicos de diversa naturaleza que se emplearan como agentes directores de estructura (ADEs) en la síntesis de zeolitas.

El objetivo más ambicioso dentro de esta tesis doctoral, es la obtención de materiales microporosos de tipo zeolítico quirales. Para ello, se ha propuesto el empleo de precursores orgánicos derivados de azúcares, que actúan como moléculas plantillas de las estructuras inorgánicas, transfiriendo su quiralidad.

Los hitos intermedios propuestos se listan a continuación:

1. Diseño, síntesis y caracterización de cationes orgánicos no comerciales a partir de aminas y fosfinas.
2. Diseño, síntesis y caracterización de cationes orgánicos quirales a partir de derivados de azúcares.
3. Estudio de las condiciones de síntesis de zeolitas, empleando los ADEs sintetizados y variando los precursores, metodologías y heteroátomos empleados durante la misma.
4. Caracterización físico-química de las zeolitas obtenidas y determinación estructural de las nuevas estructuras zeolíticas.
5. Estudio de la aplicabilidad de los materiales obtenidos en procesos de interés industrial y medioambiental, incluyendo aplicaciones de reconocimiento quiral en el caso de obtener zeolitas quirales.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS EMPLEADOS

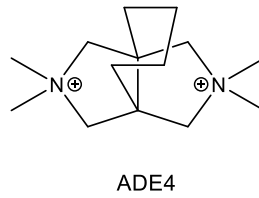
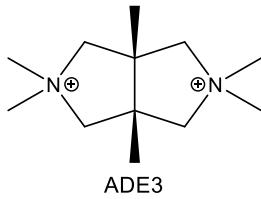
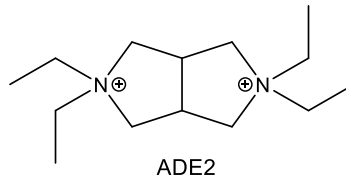
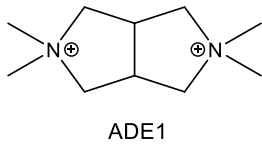
- Acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 98%, Merck
- Acetato de etilo (AcOEt) para análisis, ExpertQ®, Scharlab
- Acetona, EssentQ®, Scharlab
- Acetonitrilo (CH_3CN), Scharlab
- Ácido bórico (H_3BO_4), $\geq 99.5\%$, Merck
- Ácido clorhídrico (HCl), 37%, Scharlab
- Ácido clorhídrico (HCl), 0.1N en agua, Merck
- Ácido fórmico, 98-100%, Merck
- Ácido fluorhídrico (HF), 48% en H_2O , Merck
- Ácido trifluoroacético (TFA), $>99\%$, Merck
- Anhídrido 2,3-dimetilmaleico, 98%, Merck
- Anhídrido trifluorometanosulfónico, 99%, Abcr
- Aluminato sódico, (54% Al_2O_3 , 39% Na_2O), Carlo Erba
- 3,4,5,6-Anhídrido tetrahidroftálico, 95%, Merck
- Base de fosfaceno P1-*t*-But-tris(tetrametileno), 97%, Abcr
- Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr), 98%, Merck.
- Carburo de silicio (SiC), Fisher Scientific
- Carbonato potásico, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Celite®281, Merck
- Cianuro potásico, ACS reagent, $>96\%$. Merck
- Cloroformo (CHCl_3), Analyzed®, Avantor
- Cloruro de *p*-toluensulfonilo, 98%, Merck
- 18-Corona-6, $\geq 99\%$, Merck.
- 1,4:3,6-Dianhidro-D-manitol (Isomanida), 98%, Carbosynth
- 1,4-Dibromobutano, 99%, Merck
- Diclorometano (CH_2Cl_2), Analyzed®, Avantor
- 1,2-Dimetilimidazol, 98%, Abcr
- 2-Etil-4-metilimidazol, 95%, Merck

- Etilamina (70% p/p en H₂O), Merck
- Éter dietílico, para análisis, ExpertQ®, Scharlab
- Hidróxido de aluminio (Al(OH)₃), Merck
- Hidróxido de aluminio (Al(OH)₃), Wako
- Hidróxido de sodio (NaOH), 97%, granulado, Scharlab
- Hidruro de litio aluminio (LiAlH₄), 95%, Merk
- Isopropóxido de aluminio (Al[OCH(CH₃)₂]₃), >98%, Merck.
- Metanol (MeOH), >99%, Merck
- Metilamina, 33% en EtOH, Fluorochem
- N-etilglicina, 98%, Merck
- Nitrato de sodio (NaNO₃), 99%, Fluka
- N-metilglicina (Sarcosina), 98%, Merck
- N-(metoximetil)-N-[(trimetilsilil)metil]bencilamina, 96%, Merk.
- Óxido de germanio IV (GeO₂), 99.999%, Merck
- Paladio/carbón activado (Pd/C), 10%, Merck
- Paraformaldehído, 95%, Merck
- Piridina anhidra, 99.8%, Merck
- Resina de intercambio iónico Amberlite IRN-78, Supelco
- Sílice coloidal (Ludox AS-40), 40% en H₂O, Merck
- Tetraetilortosilicato (TEOS), 98%, Merck
- Tetrahidrofurano (THF), ≥99%, anhidro, SPS
- Tolueno, ExpertQ®, Scharlab
- Trietilfosfina, 99%, Abcr
- Triciclopentilfosfina, 95%, Abcr
- Trimetilamina (33% en EtOH), Abcr
- Yoduro de etilo, 99%, Merck
- Yoduro de metilo, 99%, Merck

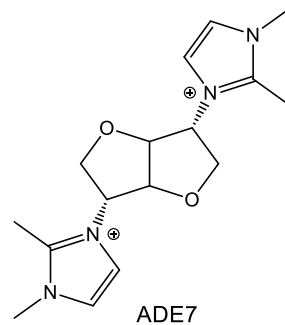
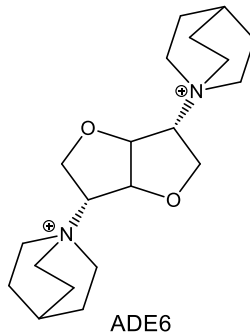
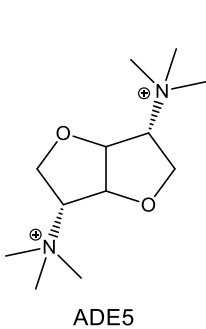
3.2 AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADEs)

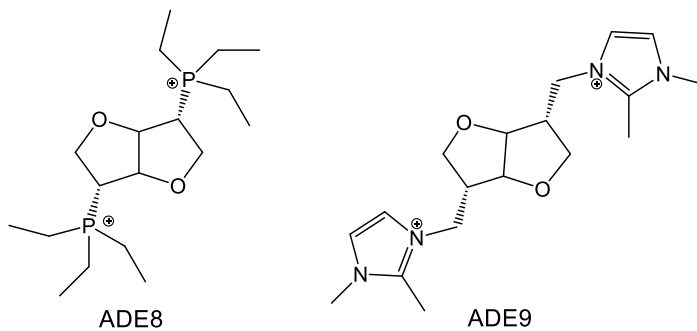
Los agentes directores de estructura utilizados en esta tesis, se pueden clasificar en varios grupos: cationes derivados de biciclopirrolidina, cationes derivados de isomanida, cationes imidazolío y cationes organofosforados, tal y como se muestra en la Fig. 3.1 y Anexo I.

CATIONES DERIVADOS DE BICICLOPIRROLIDINA

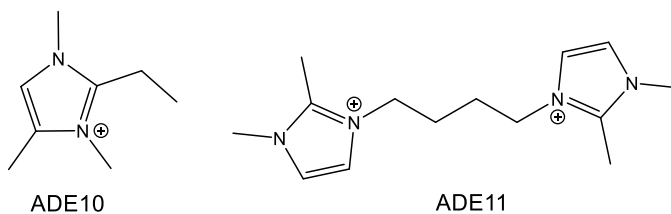


CATIONES DERIVADOS DE ISOMANIDA





CATIONES IMIDAZOLIO



CATIONES ORGAFOSFORADOS

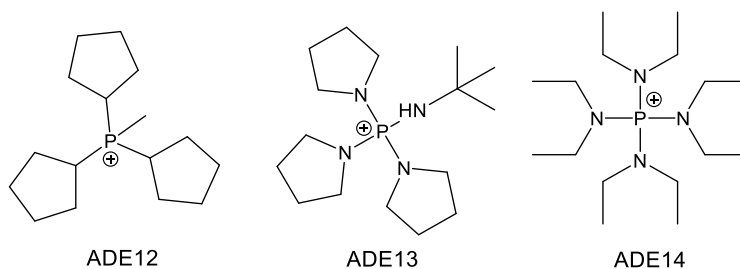


Fig. 3.1. Estructura de los agentes directores de estructura (ADEs) utilizados en el presente trabajo.

Todos los cationes empleados como ADEs han sido sintetizados en el presente trabajo, exceptuando ADE13 y ADE14, obtenidos comercialmente.

La agrupación de los ADEs se ha realizado por criterios naturaleza química y por tanto, de propiedades y metodología de obtención sintética. Algunos de los compuestos presentados no están descritos previamente en la bibliografía, por lo que su obtención ha requerido de un diseño racional de las múltiples etapas hasta obtener una ruta sintética optimizada. La síntesis de zeolitas requiere de grandes cantidades del compuesto orgánico final (decenas de gramos) y este suele ser uno de los factores críticos en la preparación de cationes para su empleo como ADEs.

La síntesis de los cationes empleados en este trabajo, así como su caracterización, se describe detalladamente en los siguientes apartados.

3.2.1 CATIONES DERIVADOS DE BICICLOPIRROLIDINA

La síntesis de los cationes que contienen una biciclopirrolidina como elemento principal en la estructura, se ha llevado a cabo mediante dos rutas sintéticas diferentes. Ambas, contienen como primer y principal etapa una cicloadición [3+2], una o varias etapas de reducción y una alquilación final con un halogenuro de alquilo para obtener el catión en forma de sal de haluro (**Fig. 3.2** y **Fig. 3.5**).

3.2.1.1 ADE1 y ADE2

Los ADEs 1 y 2 se sintetizan de acuerdo al siguiente esquema sintético a partir de N-alquilmaleimida (**Fig. 3.2.**)

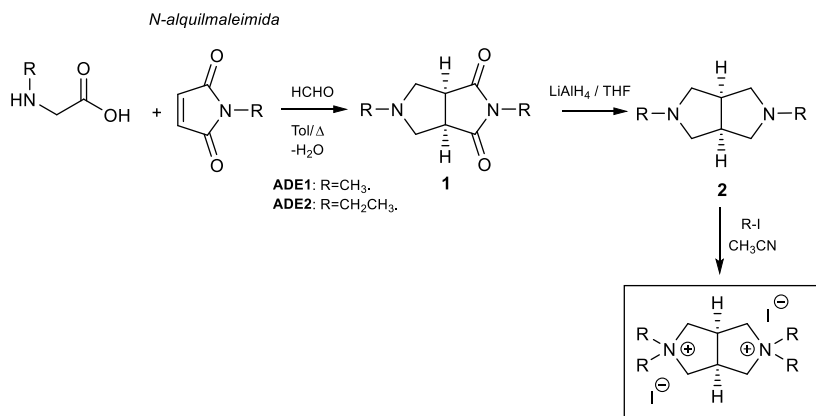


Fig. 3.2. Ruta sintética para la obtención de los cationes orgánicos ADE1 y ADE2, derivados de biciclopirrolidina a partir de la N-alquilmaleimida.

Reacción de cicloadición [3+2]

N-alquilmaleimida (115 mmol), N-metilmaleimida (138 mmol) y paraformaldehído (8.7 g, 288 mmol) se disuelven en tolueno (500 mL). La mezcla se calienta a reflujo y se mantiene 4h acoplado a un sistema de eliminación azeótropa de agua. A continuación, el disolvente se elimina a presión reducida y el residuo se purifica mediante cromatografía flash (EtOAc) para obtener la imida **1** (70 - 78%).

Reducción de la imida

La imida **1** (85 mmol) se adiciona lentamente en atmósfera de N₂ y a 0°C, sobre una suspensión de LiAlH₄ (8.10 g, 212 mmol) en THF anhidro (300 mL). La mezcla de reacción se mantiene 8h a reflujo. A continuación, el crudo de reacción se introduce en un baño de hielo y se adiciona

lentamente agua (8 mL), NaOH_{aq} (6 mL, 15%) y de nuevo agua (5 mL). Después de 30 min bajo fuerte agitación a temperatura ambiente, se adiciona acetato de etilo (AcOEt), y la mezcla se filtra. Finalmente se elimina el disolvente a presión reducida para obtener la correspondiente diamina **2** (75 - 80%).

ADE1: 2,2,5,5-tetrametiloctahidropirrol[3,4]pirrol-2,5-dio

A una disolución de diamina **2** (52 mmol) en CH₃CN (70 mL) se adiciona yoduro de metilo (33 mL, 385 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 72h. A continuación, se adiciona nuevamente la misma cantidad de yoduro de metilo y se mantiene 72h bajo fuerte agitación. Finalmente, la disolución se concentra a presión reducida, se adiciona dietiléter y el precipitado formado se filtra. El producto ADE1 se obtiene como sal de diyoduro (17.21 g, 78%). ¹H-RMN (D₂O, ppm) δ=3.94 (m,4H); 3.78 (m, 2H); 3.52 (m, 4H), 3.25 (s, 6H), 3.12 (s, 6H). ¹³C-RMN (D₂O, ppm) δ=68.34, 52.75, 51.24, 39.75. Análisis elemental calculado C₁₀H₂₂N₂I₂ (%): C 28.3, H 5.2; N 6.6, experimental. C 28.5, H 5.4, N 6.8.

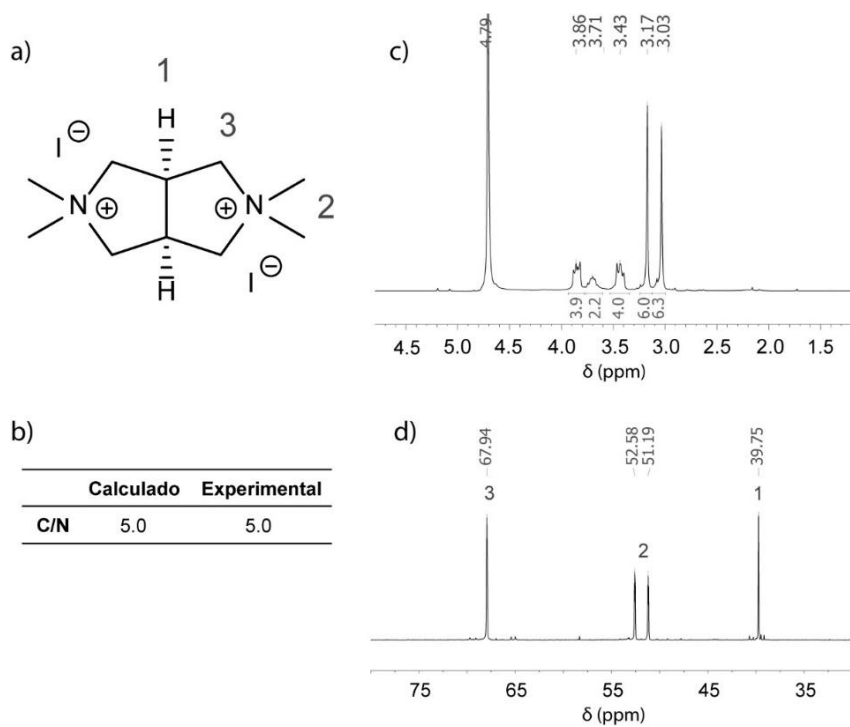


Fig. 3.3. a) Estructura química de ADE1. b) Análisis químico calculado y experimental. Espectros de RMN de c) ^1H y d) ^{13}C empleando D_2O como disolvente.

ADE2: 2,2,5,5-tetraetiloctahidropirrolo[3,4]pirrol-2,5-dio

A una disolución de diamina **2** (52 mmol) en CH₃CN (70mL) se adiciona yoduro de etilo (31 mL, 385 mmol). La mezcla se agita a reflujo durante 72h. Finalmente, la disolución se concentra a presión reducida, se adiciona éter y el precipitado formado se filtra. El producto final ADE2 se obtiene como sal de diyoduro (19.90 g, 80%). ¹H-RMN (D₂O, ppm) δ=4.09 (m,4H); 3.77 (m, 2H); 3.53 (m, 4H), 3.43 (m, 8H), 1.37 (m, 12H). ¹³C-RMN (D₂O, ppm) δ=64.07, 56.31, 52.64, 38.43, 8.47, 7.61. Análisis elemental calculado. C₁₄H₃₀N₂I₂ (%): C 35.0, N 5.8, H 6.3; experimental. C 35.1, N 6.0, H 6.3.

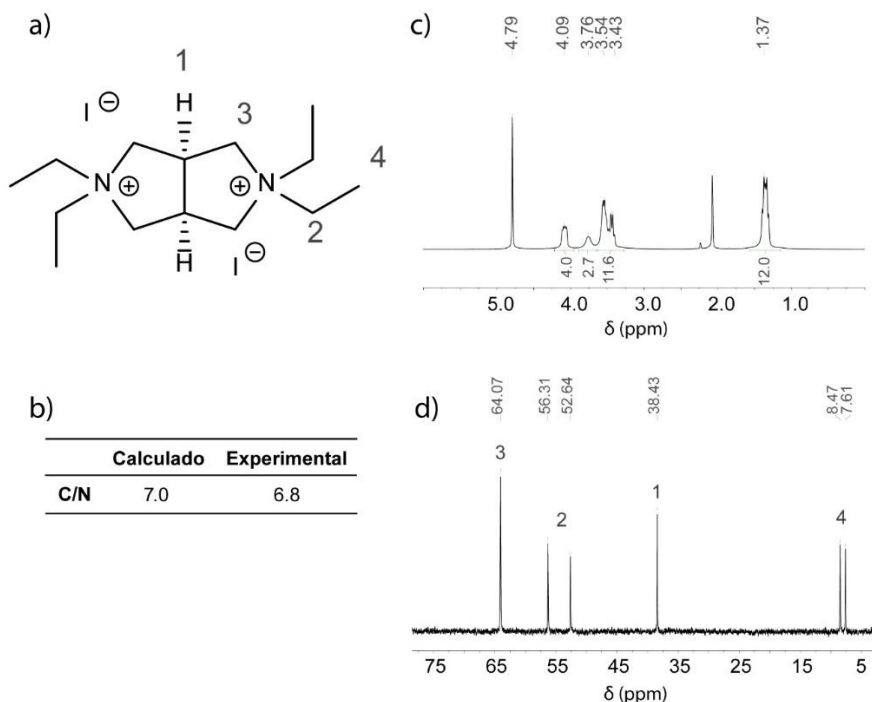


Fig. 3.4. a) Estructura química de ADE2. b) Análisis químico calculado y experimental. Espectros de RMN de c) ¹H y d) ¹³C empleando D₂O como disolvente.

3.2.1.2 ADE3 y ADE4

Los ADEs 3 y 4 se preparan mediante la siguiente ruta de síntesis partiendo de derivados de anhídrido maleico (**Fig. 3.5**).

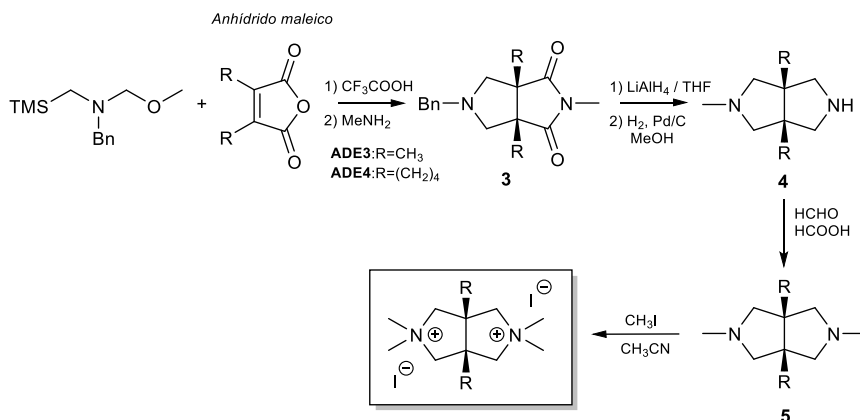


Fig. 3.5. Ruta sintética para la obtención de cationes orgánicas ADE3 y ADE4, derivados de biciclopirrolidina a partir de derivados de anhídrido maleico.

Reacción de cicloadición [3+2]

El correspondiente derivado de anhídrido maleico (1.02 mol) y N-(metoximetil)-N-[(trimetilsilil)metil] bencilamina (244 g, 1.030 mol), se disuelven en CH₂Cl₂ (700 mL). Sobre la mezcla y bajo atmósfera de N₂ se añade gota a gota una disolución de ácido trifluoroacético (TFA) (11.6 g 0.102 mol) en CH₂Cl₂. La mezcla de reacción se agita durante 3h a temperatura ambiente. A continuación, el crudo obtenido se lava con H₂O (400 mL) y el disolvente se elimina a presión reducida. Sin purificación adicional, el precipitado obtenido se disuelve en metilamina (150 mL, 33%) y se mantiene a reflujo durante 72h. Para finalizar el disolvente se elimina a presión reducida obteniéndose la cicloamida **3** (88 - 97 %).

Reducción de la imida y desprotección de la amina

La Imida **3** (100 mmol) se adiciona lentamente sobre una suspensión de LiAlH_4 (16 g, 400 mmol) en THF anhidro (400 mL) en atmósfera de N_2 y a 0°C . La mezcla de reacción se mantiene 8h a reflujo. A continuación, el crudo de reacción se introduce en un baño de hielo y se adiciona lentamente agua (20 mL), NaOH_{aq} (20mL, 15% H_2O) y de nuevo agua (20 mL). Después de 30 min bajo fuerte agitación a temperatura ambiente, se adiciona AcOEt , y la mezcla se filtra. El disolvente se elimina a presión reducida, el producto obtenido, sin purificación, se disuelve en MeOH (50 mL) y se añade Pd/C (5 g). La mezcla resultante se agita en atmósfera de H_2 (30 bar) a temperatura ambiente durante 12h. Finalmente la mezcla se filtra sobre Celite para eliminar el catalizador y el disolvente se elimina a presión reducida para obtener la diamina **4** correspondiente (74 - 85%).

Alquilación selectiva de la amina secundaria

A una mezcla de formaldehído (37%, 34 mL, 350 mmol,) y ácido fórmico (11 mL, 290 mmol) enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente la correspondiente amina **4** (70 mmol). La mezcla de reacción se mantiene a 70°C durante 12h. A continuación, se enfría la mezcla y se lleva el pH hasta 10. Finalmente se extrae varias veces con CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) y el disolvente se elimina a presión reducida para obtener la diamina **5** (90 - 96%).

ADE3: 2,2,3a,5,5,6a-hexametiloctahidropirrolol[3,4]pirrol-2,5-diio

La amina correspondiente 5 (50 mmol) sin purificar, se disuelve en CH₃CN (70mL) y se adiciona yoduro de metilo (13 mL, 210 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 72 h. A continuación, se adiciona nuevamente yoduro de metilo (13 mL, 210 mmol) y se mantiene 72 h bajo fuerte agitación. Finalmente, la disolución se concentra a presión reducida, se adiciona éter y el precipitado formado se filtra. El producto final ADE3 se obtiene como sal de diyoduro (19.50 g, 87%). ¹H-RMN (D₂O, ppm) δ=4.16 (m,4H); 3.95 (m, 4H); 3.42 (m, 12H), 1.59 (s, 9H). ¹³C-RMN (D₂O, ppm) δ=74.43, 59.55, 52.85, 29.02, 19.02. Análisis elemental calculado C₁₂H₂₆N₂I₂ (%): C 31.9 N 6.2 H 5.8; experimental. C 31.6 N 6.1 H 5.8.

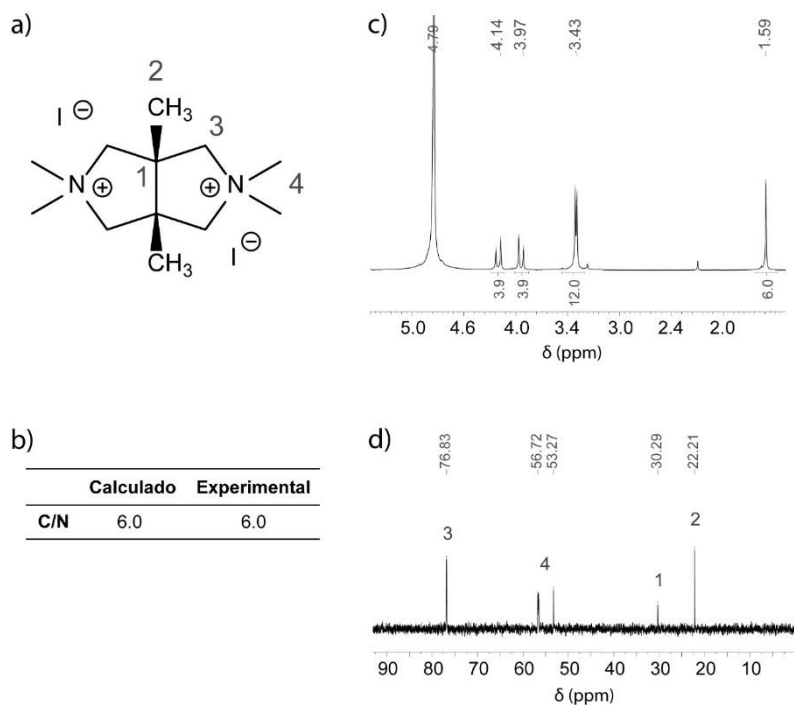


Fig. 3.6. a) Estructura química de ADE3. b) Análisis químico calculado y experimental. Espectros de RMN de c) ¹H y d) ¹³C empleando D₂O como disolvente.

ADE4: 3a,6a-ciclohexil-2,2,5,5-tetrametiloctahidropirrolo[3,4]pirrol-2,5-dio

La amina correspondiente 5 (50 mmol) sin purificar, se disuelve en CH₃CN (70mL) y se adiciona yoduro de metilo (13 mL, 210 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 72 h. A continuación, se adiciona nuevamente yoduro de metilo (13 mL, 210 mmol) y se mantiene 72 h más bajo fuerte agitación. Finalmente, la disolución se concentra a presión reducida, se adiciona éter y el precipitado formado se filtra. El producto final ADE4 se obtiene como sal de diyoduro (19.50 g, 83%). ¹H-RMN (D₂O, ppm) δ=4.11 (m, 8H); 3.52 (s, 12H); 1.91 (m, 4H), 1.65 (m, 4H). ¹³C-RMN (75 MHz, D₂O, ppm) δ=74.43, 59.55, 52.65, 29.02, 19.02. Análisis elemental teor. C₁₄H₂₈N₂I₂ (wt %): C 36.2, N 5.9, H 5.9; exp. C 36.5, N 5.6, H 6.0.

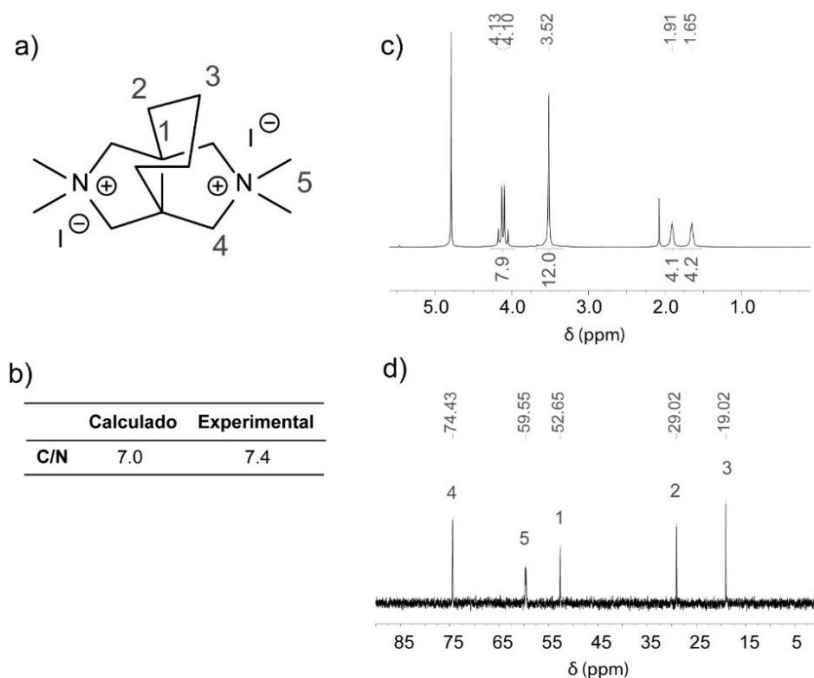


Fig. 3.7. a) Estructura química de ADE4. b) Análisis químico calculado y experimental. Espectros de RMN de c) ¹H y d) ¹³C empleando D₂O como disolvente.

3.2.2 CATIONES DERIVADOS DE ISOMANIDA

La obtención de los cationes derivados de 1,4:3,6-dianhidro-D-manitol, compuesto también conocido como Isomanida, se ha llevado a cabo siguiendo la ruta sintética mostrada en la **Fig. 3.8**. Los compuestos sintetizados, comparten una primera etapa de activación del grupo alcohol para formar **Iso-Ts** o **Iso-Tf** y una segunda etapa consistente en una *sustitución nucleofílica bimolecular* (S_N2). La naturaleza del nucleófilo, en este segundo paso, determina el tipo de activación que requiere la isomanida.

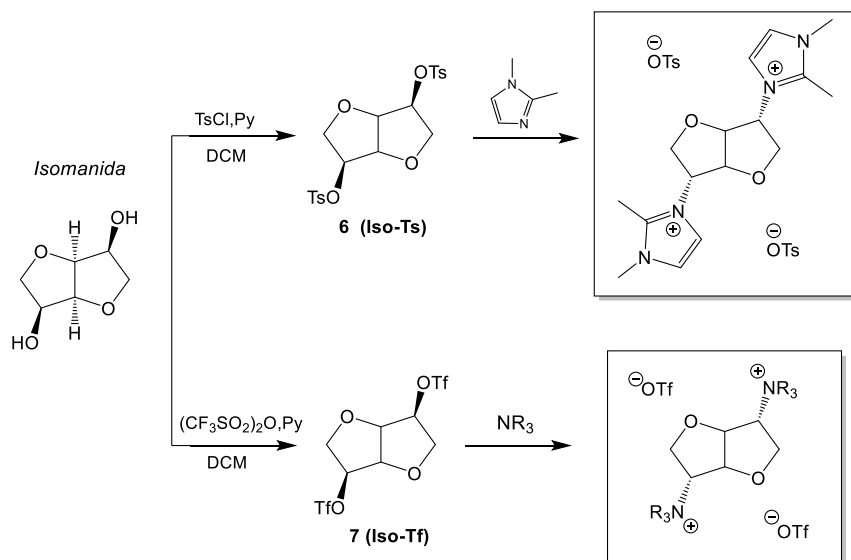


Fig. 3.8. Ruta sintética para la obtención de cationes orgánicos derivados de isomanida (ADEs 5 - 9), en función del nucleófilo empleado.

1,4:3,6-Dianhydro-2,5-di-O-p-tosil-D-manitol (Iso-Ts)

A una disolución de isomanida (50 g, 0.335 mol) en piridina (90 mL, 1.1 mol) y CH₂Cl₂ (250 mL), enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente cloruro de *p*-toluensulfonylo (190 g, 1.0 mol). A continuación, la mezcla de reacción se vierte sobre una mezcla de hielo y agua, se lava varias veces con HCl (1M, 3 x 150 mL) y se extrae con CHCl₃. El disolvente se elimina a presión reducida y el precipitado resultante se recrystaliza (EtOH/CHCl₃) para obtener *Iso-Ts* como cristales blancos (145 g, 96%). ¹H-RMN (CDCl₃, ppm): δ= 7.78 (d, 4H), 7.32 (d, 4H), 4.83 (q, 2H), 4.46 (dd, 2H), 3.89(dd, 2H), 3.72 (dd, 2H), 2.46 (s, 6H). ¹³C-RMN (CDCl₃): δ= 145.38, 133.10, 130.00, 128.02, 80.02, 77.97, 70.16 y 21.68. Análisis elemental teor. C₃₀H₃₈N₄O₈S₂ (%): C 52.7, N 9.7, H 5.9, S 9.9; exp. C 49.1, N 7.8, H 8.1.

1,4:3,6-Dianhydro-2,5-di-O-trifluorometanosulfato-D-manitol (Iso-Tf)

Isomanida (20g, 134mmol) en atmosfera de N₂, se disuelve en piridina anhidra (36 mL, 440mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (100 mL) y se enfría mediante un baño de hielo a 0°C. A continuación, se añade gota a gota durante 1 h anhídrido trifluorometanosulfónico (72 mL, 400mmol). La mezcla de reacción se mantiene 12 h a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se vierte sobre una mezcla de hielo y agua, se lava varias veces con HCl (1M, 3x100mL) y se extrae con CHCl₃. El producto final (*Iso-Tf*) se obtiene mediante recrystalización (EtOH/CHCl₃) en forma de cristales blancos (53.8g, 98%). ¹H-RMN (CDCl₃, ppm): δ= 5.21 (q, 2H), 4.76 (dd, 2H), 4.14(dd, 4H). ¹³C-RMN (CDCl₃): δ=119.34, 84.30, 81.20, 73.14.

3.2.2.1 ADE5: 1,4:3,6-Dianhydro-2,5-di-oxy-bistrimetilamonio

Sobre el compuesto *Iso-Tf* (20g, 49mmol), se adiciona trimetilamina (33% p/p EtOH, 77g, 250mmol). La mezcla se mantiene a 40°C bajo agitación vigorosa durante 48h. A continuación, la mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente. El disolvente y el exceso de amina se eliminan mediante destilación a presión reducida. El producto final ADE5 se obtiene en forma de sólido blanco (22.5g, 87%). ¹H-RMN (D₂O, ppm): δ= 5.40 (s, 2H), 4.42 (d, 4H), 4.26 (q, 2H), 3.27 (s, 18H). ¹³C-RMN (D₂O, ppm): δ=126.03, 121.83, 117.62, 113.27, 82.02, 77.79, 66.45, 52.57.

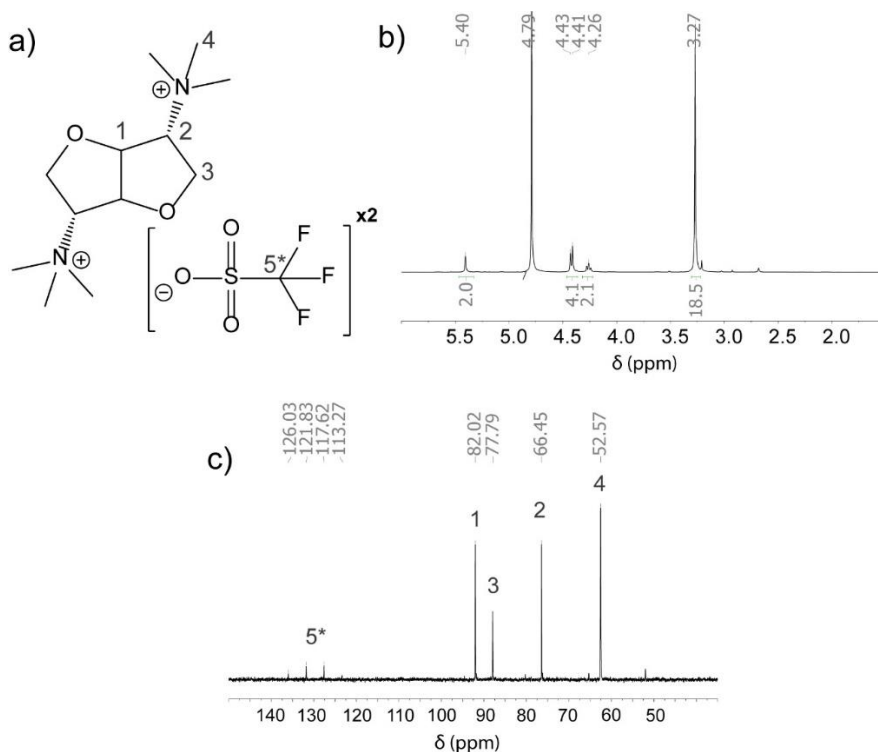


Fig. 3.9. a) Estructura química de ADE5 junto a los espectros de RMN de b) ¹H y c) ¹³C empleando D₂O como disolvente.

3.2.2.2 ADE6: 1,4:3,6-Dianhydro-2,5-di-oxy-bisquinuclidonio

A una disolución de *Iso-Tf* (20g, 49mmol) en CH₃CN (50mL) se adiciona quinuclidina (14g, 123mmol). La mezcla se agita a 50°C durante 72h. a continuación, el disolvente se elimina a presión reducida y el residuo formado se disuelve en CHCl₃ y se extrae con H₂O milliQ (3x50mL). Finalmente, el disolvente se elimina a presión reducida y se obtiene el producto ADE6 como precipitado blanco (17.21 g, 78%). ¹H-RMN (300 MHz, D₂O, ppm) δ=5.35 (s,2H); 4.34 (m, 4H); 4.01 (m, 2H), 3.54 (m, 12H), 2.23 (m, 2H). 2.02 (m, 12H). ¹³C-RMN (75 MHz, D₂O, ppm) δ=81.48, 76.55, 65.72, 54.24, 22.96, 18.93. Análisis elemental teor. C₂₀H₃₀F₆N₂O₈S₂ (%): C 39.7, H 5.0, N 4.6, S 10.6; exp. C 41.0, H 5.39, N 4.6, S 6.3.

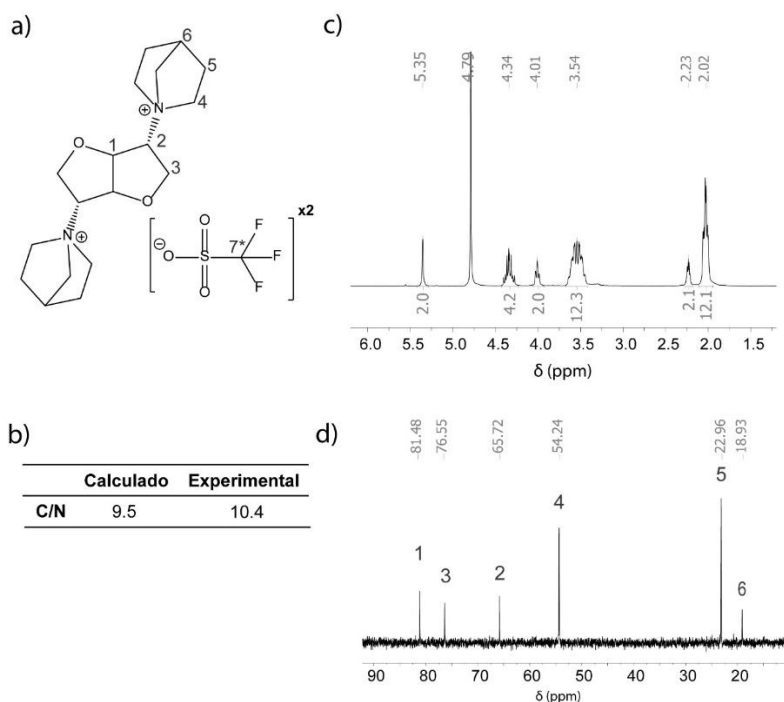


Fig. 3.10. a) Estructura química de ADE6. b) Análisis químico calculado y experimental. Espectros de RMN de c) ¹H y d) ¹³C empleando D₂O como disolvente.

3.2.2.3 ADE7: 1,4:3,6-Dianhydro-2,5-di-oxy-bisimidazol

Sobre el compuesto Iso-Ts (30 g, 66 mmol), se adiciona dimetilimidazol (24 g, 245 mmol). La mezcla se mantiene a 130°C bajo agitación vigorosa durante 48h en atmósfera inerte. A continuación, la mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente y el exceso de imidazol se elimina mediante destilación a presión reducida a 130°C y posteriormente lavando con AcOEt y éter. El producto final ADE7 se obtiene como líquido iónico muy viscoso de color marrón oscuro (32.4g, 76%). ¹H-RMN (300 MHz, D₂O, ppm): δ= 7.67 (d, 4H), 7.33 (d, 4H), 5.19 (q, 2H), 5.04 (dd, 2H), 4.4(m, 4H), 3.81 (s, 6H), 2.68 (s, 6H), 2.40 (s, 6H). ¹³C-RMN (75.5 MHz, D₂O, ppm): δ=129.42, 125.14, 123.57, 117.53, 86.90, 71.57, 62.98, 34.80, 20.55, 9.22. Análisis elemental teor. C₃₀H₃₉N₄O₈S₂ (%): C 55.7, H 5.9, N 8.7, S 9.9; exp: C 55.5, N 8.0, H 5.9 S 9.7.

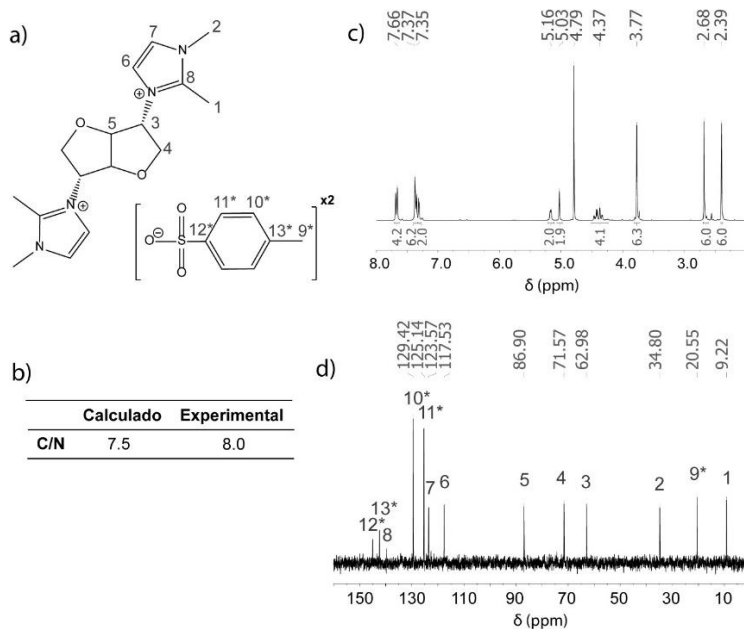


Fig. 3.11. a) Estructura química de ADE7. b) Análisis químico calculado y experimental. Espectros de RMN de c) ¹H y d) ¹³C empleando D₂O como disolvente.

3.2.2.4 ADE8: 1,4:3,6-Dianhydro-2,5-di-oxy-bistrietilfosfonio

Iso-Tf (7 g, 17 mmol) se disuelve en tolueno anhidro (20 mL) y se enfría a 0°C mediante un baño de hielo. A continuación, en atmosfera de N₂ se adiciona gota a gota trietilfosfina (5 g, 42 mmol) disuelta en tolueno (5 mL). La mezcla se mantiene a 100°C bajo agitación vigorosa durante 72 h. A continuación, la mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente y se observa la formación de dos fases. Manteniendo las condiciones anhidras, el exceso de tolueno se decanta, se lava nuevamente con tolueno anhidro (3 x 15 mL), AcOEt (20 mL), éter dietílico (20 mL) y se seca a presión reducida. El producto final ADE8 se obtiene en forma de sólido de color blanco (10.6 g). ¹H- RMN (D₂O, ppm): δ= 5.16 (m, 2H), 4.47 (m, 2H), 4.15 (m, 2H), 2.38 (m, 12H), 1.30 (t, 18H) ¹³C-RMN (D₂O, ppm): δ=82.20, 66.78, 37.26, 36.61, 11.26, 10.62, 4.86. ³¹P-RMN (D₂O, ppm): δ=39.28.

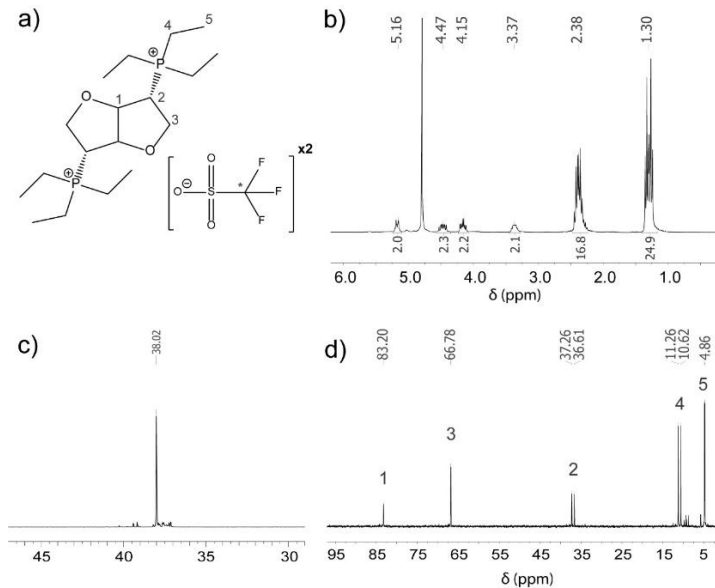


Fig. 3.12. a) Estructura química de ADE8 junto a los espectros de RMN de b) ¹H, c) ³¹P y d) ¹³C empleando, D₂O como disolvente. El compuesto ADE8 presenta trazas de trietilfosfonio

3.2.2.5 ADE9: 1,4:3,6-Dianhydro-2,5-di-oxy-bis[metilimidazol]

En el catión ADE9 se introduce un grupo metileno (-CH₂-) entre el nucleófilo empleado y la isomanida. Para llevar a cabo esta “separación”, se requiere de múltiples etapas sintéticas resumidas en la **Fig. 3.13**.

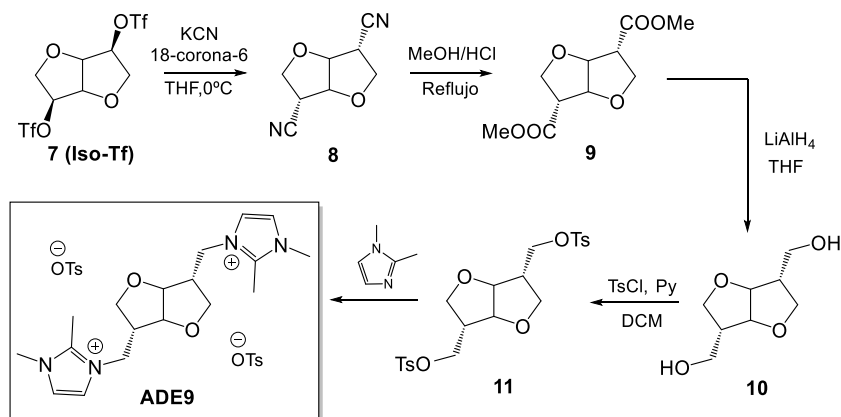


Fig. 3.13. Ruta sintética empleada para la obtención del catión orgánico ADE9, derivado de isomanida.

Compuesto Iso-CN (8)

Una mezcla de cianuro potásico (3.5 g, 54 mmol), 18-corona-6 (14.3 g, 54 mmol) y THF (50mL) se enfría a 0°C en un baño de hielo. A continuación, se adiciona gota a gota una disolución de *Iso-Tf* (10.0 g, 24.4 mmol) en THF (25mL). La mezcla de reacción se mantiene en agitación 3h a 0°C. A continuación, el contenido se vierte sobre hielo y se extrae CHCl₃. El disolvente se elimina a presión reducida y el residuo, se purifica mediante cromatografía flash (AcOEt/Hexano) para obtener el compuesto **8** como sólido blanco (6.12 g, 76%).

Compuesto Iso-COOMe (9)

El compuesto **8** (6.0g, 37mmol), se disuelve en una mezcla MeOH/HCl_{37%} (1:1 vol, 40mL). La mezcla de reacción se mantiene 3h a reflujo. En esta etapa hay que tener las debidas precauciones ya que se produce HCN. A continuación, se enfría y se extrae con CHCl₃ (3 x 40mL). Finalmente, el disolvente se elimina a presión reducida, obteniéndose el compuesto **9** como un aceite incoloro (7.2 g, 85%).

Compuesto Iso-CH₂OH (10)

El compuesto **9** (7.0 g, 30 mmol) se adiciona lentamente sobre una suspensión de LiAlH₄ (6.4 g, 160 mmol) en THF anhidro (30 mL) bajo atmosfera de N₂ y a 0°C. La mezcla de reacción se mantiene 12h a reflujo. A continuación, el crudo de reacción se introduce en un baño de hielo y se adiciona lentamente agua (8 mL), NaOH_{aq} (6 mL, 15%) y de nuevo agua (5 mL). Después de 30 min bajo fuerte agitación a temperatura ambiente, la mezcla se diluye con AcOEt, se filtra y se concentra a presión reducida. El producto **10** se obtiene en forma de líquido incoloro (3.9 g, 75%).

Compuesto Iso-CH₂-OTs (11)

A una disolución del compuesto **10** (3.6 g, 20 mmol) en piridina (55 mL) y CH₂Cl₂ (20 mL), enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente cloruro de *p*-toluensulfonilo (11.2g, 60 mmol). La mezcla de reacción se mantiene 12h en agitación a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se vierte sobre una mezcla de hielo y agua, se lava varias veces con HCl (1M, 20 mL) y se extrae con CHCl₃. El disolvente se elimina a presión reducida y el precipitado resultante se recristaliza (EtOH/CHCl₃) para obtener el compuesto **11** como cristales blancos (9.1 g, 94%)

ADE9: 1,4:3,6-Dianhydro-2,5-di-oxy-bis[dimetilimidazol]

Sobre el compuesto 11 (4 g, 8.3 mmol), se adiciona dimetilimidazol (2.4 g, 25 mmol). La mezcla se mantiene a 130°C durante 48 h en atmósfera inerte con agitación vigorosa. A continuación, la mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente y el exceso de imidazol se elimina mediante destilación e presión reducida a 130°C y posteriormente lavando con AcOEt y éter. El producto final ADE9 se obtiene como líquido iónico viscoso de color marrón oscuro (5.3 g). ^1H - RMN (D_2O , ppm): δ = 7.62 (d, 4H), 7.34 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 4.60 (s, 2H), 4.05 (m, 6H), 3.72 (s, 6H), 2.54 (s, 6H), 2.31 (s, 6H). ^{13}C - RMN (DEPT-135, D_2O , ppm): δ =129.43, 125.07, 122.65, 120.75, 84.79, 68.73, 47.82, 45.93, 34.69, 20.04, 8.85.

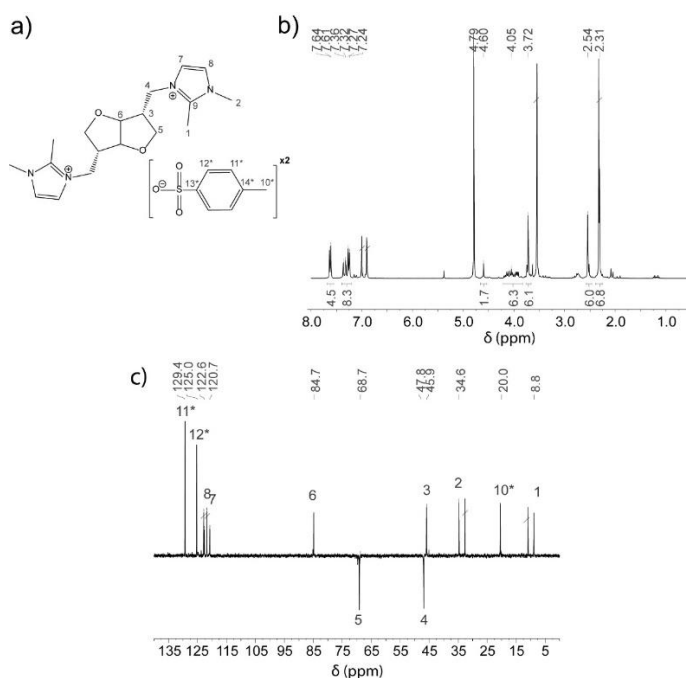


Fig. 3.14. Estructura de ADE9. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C -DEPT empleando D_2O como disolvente y análisis químico calculado y experimental. [1]presencia de dimetilimidazol, como impureza en el sólido final, marcado con una pequeña línea transversal sobre las mismas.

3.2.3 CATIONES IMIDAZOLIO

Los compuestos imidazolio sintetizados en este apartado corresponden con el monocatión *2-etil-1,3,4-trimetilimidazolio (2E134TMI)* descrito por Cambor y col.^[1], al que denominaremos ADE10 por claridad y una variante dicatiónica del mismo que introduce una cadena alifática de cuatro carbonos a modo de espaciador entre los dos imidazolios.

3.2.3.1 ADE10: *2-etil-1,3,4-trimetilimidazolio*

En un balón de fondo redondo provisto de agitación magnética, se disuelve 2-etil-4-metilimidazol (10 g, 86.3 mmol) en CHCl_3 (100 mL). A continuación, se adiciona K_2CO_3 hexahidratado (19.5 g, 120 mmol) y la mezcla se lleva hasta 0°C con la ayuda de un baño de hielo. Una vez enfriada se adiciona lentamente sobre la mezcla yoduro de metilo (13 mL, 208 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 72 h. A continuación, se adiciona nuevamente yoduro de metilo (13 mL, 208 mmol) y se mantiene 72 h bajo fuerte agitación. Finalmente, la mezcla se filtra y el filtrado se concentra a presión reducida, se adiciona éter y el nuevo precipitado formado se filtra. El producto final ADE10 se obtiene como sal de yoduro de color blanca (22.7 g, 97%). $^1\text{H-RMN}$ (D_2O , ppm): $\delta = 7.06$ (s, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.03 (m, 2H), 2.28 (s, 3H), 1.26 (m, 3H). $^{13}\text{C-RMN}$ (D_2O , ppm): $\delta = 147.26$, 130.13, 118.73, 34.10, 31.20, 26.75, 9.94, 8.31. Análisis elemental teor. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$ (%): C 36.14, H 5.76, N 10.53; exp. C 34.33, N 9.62, H 8.2. La presencia de K^+ como impureza ha sido descartada mediante análisis por ICP.

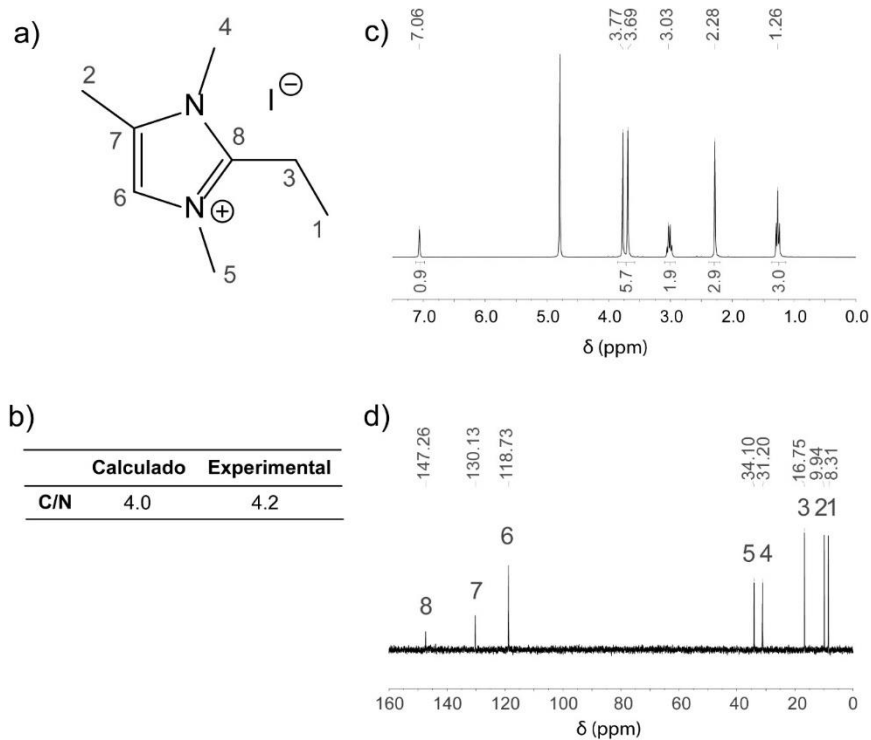


Fig. 3.15. a) Estructura química de ADE10. b) Análisis químico calculado y experimental. Espectros de RMN de c) ^1H y d) ^{13}C empleando D_2O como disolvente.

3.2.3.2 ADE11: 1-bis(2,3-dimetilimidazolio)butano

En un balón de fondo redondo provisto de agitación magnética, una mezcla de 1,4-dibromobutano (8mL, 67mmol), 2,3-dimetilimidazol (18g, 168mmol) y CH₃CN (20mL). La mezcla de reacción se mantiene bajo fuerte agitación a 70°C durante 48h. Finalmente, la disolución se concentra a presión reducida, se adiciona éter y el precipitado formado se filtra. El producto final ADE11 se obtiene como sal blanca de dibromuro (27.3g, 99%). ¹H-RMN (D₂O, ppm) δ=7.35 (d, 4H); 4.18 (m, 4H); 3.78 (s, 6H), 2.60 (s, 6H); 1.89 (m, 4H) ¹³C-RMN (D₂O, ppm) δ=144.2, 122.5, 120.3, 47.4, 34.4, 25.9, 8.9. Análisis elemental teor. C₁₄H₂₄N₄Br₂ (%): C 41.2, N 13.7, H 5.9; exp. C 39.4, N 12.6, H 7.9.

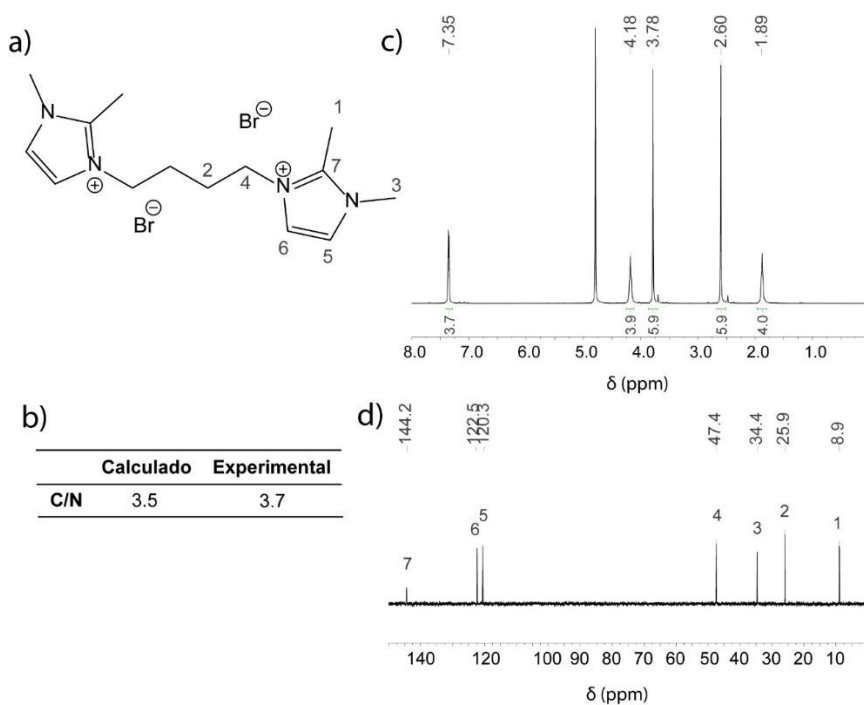


Fig. 3.16. a) Estructura química de ADE11. b) Análisis químico calculado y experimental. Espectros de RMN de c) ¹H y d) ¹³C empleando D₂O como disolvente.

3.2.4 CATIONES ORGANOFOSFORADOS

Los cationes organofosforados se obtienen mediante alquilación de la correspondiente fosfina terciaria con un haluro de alquilo (ADE12) o de forma comercial en los casos de ADE13 y ADE14. Los compuestos comerciales se caracterizan por resonancia magnética nuclear y análisis químico al igual que los restantes cationes.

3.2.4.1 ADE12: *Triciclopentilmetilfosfonio*

A una disolución de triciclopentilfosfina (95%, 5 g, 20 mmol) en CH_3CN , enfriada en un baño de hielo y en atmósfera de N_2 , se añade gota a gota yoduro de metilo (4 mL, 64 mmol). La mezcla de reacción se mantiene en agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 días. La disolución se concentra y se añade éter dietílico para precipitar el producto en forma de sal de color blanco. El producto ADE12 se recupera mediante filtración y secado a presión reducida (7.37 g, 97%) ^1H -RMN (D_2O , ppm): δ = 2.67 (m, 3H), 2.08 (m, 6H), 1.72 (m, 21H). ^{13}C -RMN (DEPT 135, D_2O , ppm): δ =36.52, 35.87, 33.14, 31.63, 31.49. ^{31}P -RMN (D_2O , ppm): δ = 39.28. Debido al solapamiento de algunas señales en los espectros de RMN, se han realizado experimentos bidimensionales con objetivo de identificar y asignar correctamente las mismas (**Fig. 3.18**).

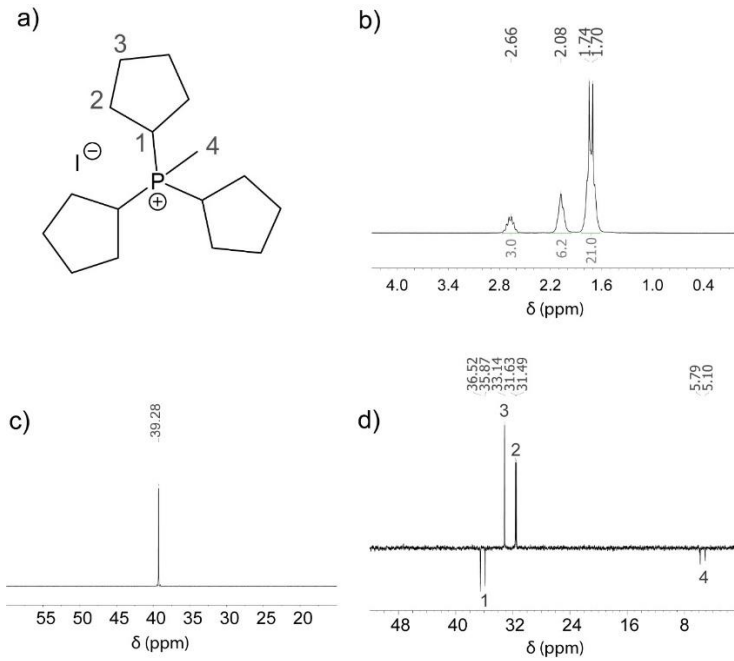


Fig. 3.17. a) Estructura química de ADE12. b) Análisis químico calculado y experimental. Espectros de RMN de c) ^{31}P , d) ^1H y e) ^{13}C -DEPT empleando D_2O como disolvente.

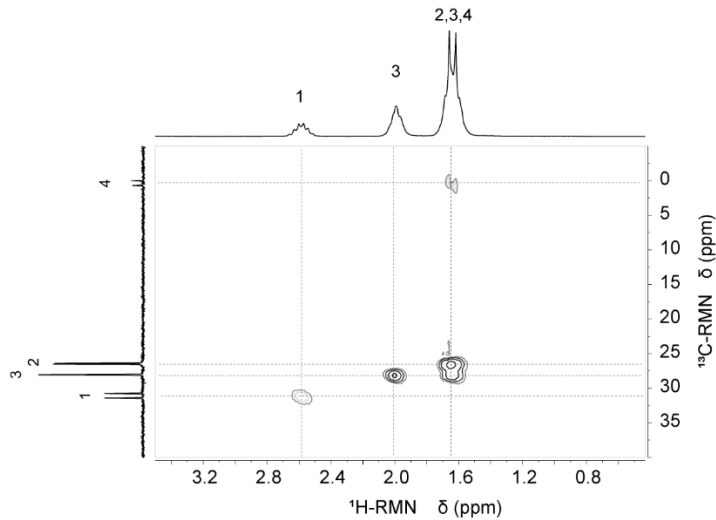


Fig. 3.18. Espectro HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) de RMN ^1H - ^{13}C del compuesto ADE12 empleando D_2O como disolvente.

3.2.4.2 ADE13: Tris(ciclopentilamino)tert-butilfosfonio

Sobre la base de fosfaceno P1-*t*-But-tris(tetrametileno), se adicionan varias gotas de D₂O y se mantiene en agitación hasta la total disolución del compuesto. Los análisis por RMN, presentan las resonancias esperadas para el compuesto ADE13, no observándose impureza apreciable. Además, la presencia de cationes alcalinos ha sido descartada mediante análisis por ICP. ¹H-RMN (D₂O, ppm): δ= 3.13(m, 12H), 1.81 (t, 24H) 1.21 (s, 9H). ¹³C-RMN (D₂O, ppm): δ= 51.58, 47.19, 30.66, 25.76. ³¹P-RMN (D₂O, ppm): δ= 21.51 Análisis elemental teor. C₁₆H₃₅N₄PO (wt %): C 58.12, N 16.95, H 10.68; exp. C 54.73, N 14.32, H 14.9.

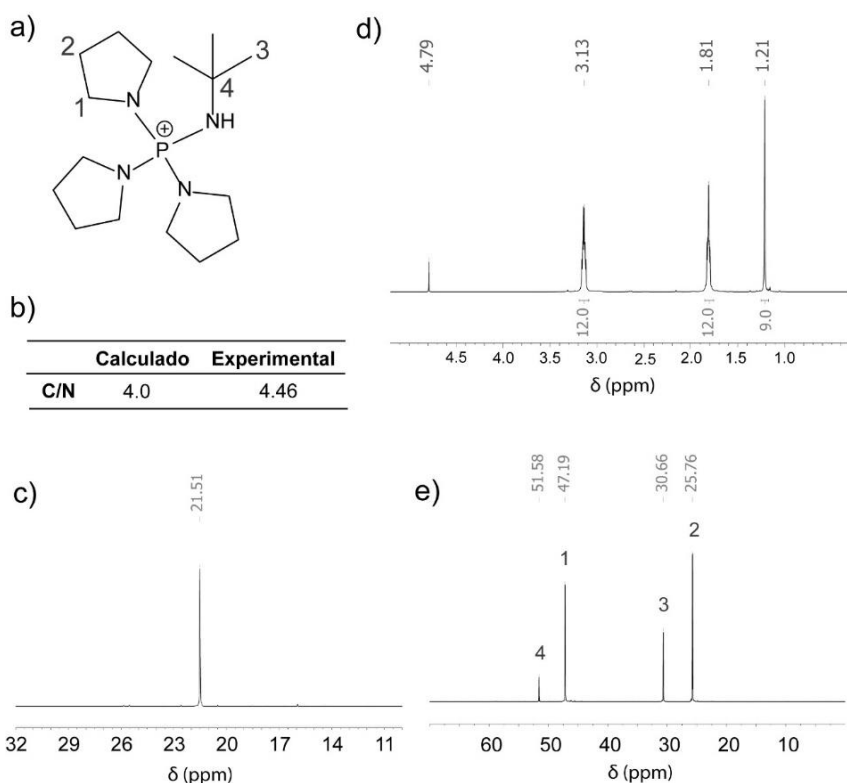


Fig. 3.19. Estructura de ADE13. Espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P empleando D₂O como disolvente y análisis químico calculado y experimental.

3.2.4.3 ADE14: Tetrakis(dietilamino)fosfonio

La sal de bromuro de tetrakis(dietilamino)fosfonio (ADE14) disuelto en D₂O presenta las resonancias esperadas para el compuesto, no observándose impurezas. Además, la presencia de cationes alcalinos ha sido descartada mediante análisis por ICP. ¹H-RMN (D₂O, ppm): δ= 3.12 (m, 16H), 1.14 (t, 24H). ¹³C-RMN (D₂O, ppm): δ= 40.22, 12.63. ³¹P-RMN (D₂O, ppm): δ= 43.57. Análisis elemental teor. C₁₆H₄₀N₄PBr (wt %): C 48.12, N 14.03, H 10.10; exp. C 35.9, N 10.5, H 15.9.

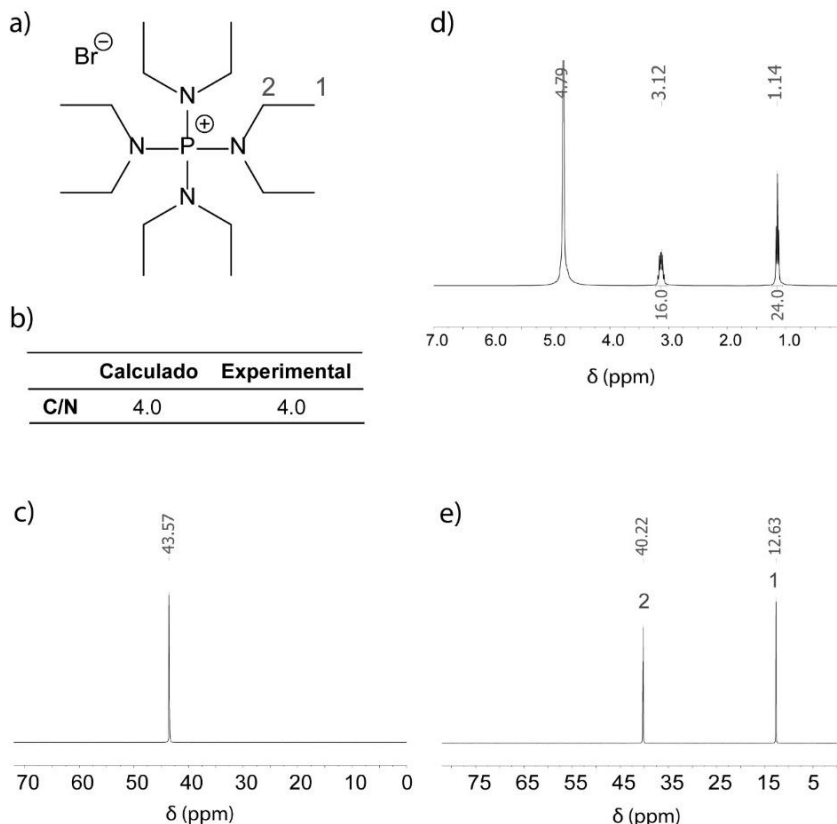


Fig. 3.20. a) Estructura química de ADE14. b) Análisis químico calculado y experimental. Espectros de RMN de c) ³¹P, d) ¹H y e) ¹³C empleando D₂O como disolvente.

3.2.5 INTERCAMBIO IÓNICO

Todos los agentes directores de estructura, obtenidos en forma de sal iónica, fueron empleados en la síntesis hidrotérmal de zeolitas en su forma hidróxido (HO^-). Los diversos aniones presentes en los compuestos preparados (X^- , TsO^- , etc.) se sustituyen por aniones HO^- mediante intercambio con resina Amberlite IRN-78 según el siguiente procedimiento:

En una columna cromatográfica, se introduce resina de intercambio aniónico Amberlite (capacidad de intercambio: 1.1 meq./1mL) y se lava con agua destilada hasta pH neutro de las aguas madres. A continuación, se disuelve la sal del catión orgánico a intercambiar en una cantidad adecuada de agua (aprox. 1g sólido/ 10g agua). La disolución se vierte sobre la columna y el producto se hace pasar tres veces más a través de la columna, evitando el secado de la resina. Finalmente, se recoge el producto y se valora con HCl (0.1N) usando fenolftaleína como indicador para obtener la concentración de aniones hidróxido (HO^-) en la disolución. Si la concentración fuera $\leq 0.2 \text{ M}$, la disolución se concentra a presión reducida con la ayuda de un rotavapor ($0.4 \text{ M} \leq [\text{HO}^-]_{\text{óptima}} \leq 1.2 \text{ M}$). El rendimiento del intercambio, se calcula respecto a los moles de catión orgánico introducidos en la columna y típicamente supera el 85%.

El catión ADE13 se obtiene a partir del fosfaceno comercial correspondiente, sin necesidad de intercambio. Los fosfacenos poseen una elevada basicidad y se protonan espontáneamente en disolución acuosa por lo que no requieren una etapa de intercambio iónico (**Fig. 3.21**).

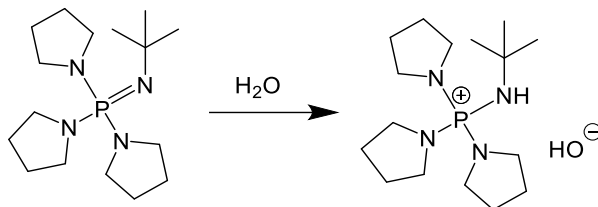


Fig. 3.21. Protonación de la base de fosfaceno en agua para obtener ADE7.

3.3 ZEOLITAS

Los experimentos de síntesis de materiales zeolíticos se han llevado a cabo empleando los cationes descritos en el apartado anterior como agentes directores de estructura (ADEs). El procedimiento general consiste en la preparación de un gel de síntesis cuya composición molar se detalla en los siguientes apartados. Los componentes de este gel incluyen siempre un precursor de sílice (SiO_2), un ADE y agua.

Generalmente, el precursor de SiO_2 utilizado en este trabajo fue tetraetilortosilicato (TEOS), por lo que la etapa de preparación del gel incluye un proceso de hidrólisis del precursor, demandante de un pequeño exceso de agua y de varias horas para asegurarnos que la reacción ha tenido lugar en su totalidad. El etanol producido se elimina por evaporación siguiendo el siguiente esquema (**Fig. 3.22**).

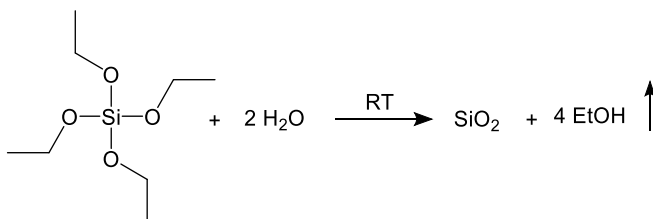


Fig. 3.22. Reacción de hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) a temperatura ambiente (RT).

Además, el exceso de agua generalmente aportado por la disolución acuosa del ADE se elimina también por evaporación de la mezcla de síntesis. La incorporación de ADEs en su forma hidróxido ($\text{ADE}(\text{OH})_x$) introduce estos aniones en el gel, actuando como agente movilizante de las especies inorgánicas. Este caso constituye las síntesis en medio básico. Por el contrario, la incorporación de aniones fluoruro (F^-) mediante la adición al gel de HF_{aq} o NH_4F constituye las síntesis en medio fluoruro. Estas especies, se adicionan tras ajustar el contenido de agua requerido y en último lugar debido a la frecuente solidificación de los geles y la dificultad para homogenizarlos posteriormente. La cantidad de aniones F^- en este trabajo siempre será equivalente a los moles de HO^- presentes en el gel, obteniéndose un pH en el medio de síntesis entre 7 - 9 en todos los geles. Además, no se utilizan metales alcalinos (Na^+ , K^+ , Cs^+ , etc.) descritos clásicamente como agentes directores de estructura inorgánicos, buscando la máxima interacción del catión orgánico con los precursores inorgánicos. Por último, varias de las síntesis incorporan heteroátomos como Al, Ge o B, añadidos al gel de síntesis mediante diferentes tipos de precursores, generalmente: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, GeO_2 y H_3BO_4 .

Los geles de síntesis fueron preparados en vasos de precipitados de polipropileno bajo agitación mecánica o en pequeños recipientes de teflón bajo agitación magnética, dependiendo principalmente de la cantidad de gel que se desea preparar. Posteriormente, la mezcla se trasvasa a recipientes de teflón que, a su vez, se introducen en autoclaves de acero inoxidable. A continuación, los autoclaves se calientan a temperaturas que oscilan entre 135 y 200°C, en la presión autógena del sistema, durante un tiempo determinado (1 - 40 días) en estufas provistas de una gradilla móvil que permite la rotación de los autoclaves (60 r.p.m).

Transcurrido el tiempo de cristalización, los autoclaves se enfrían y se abren, se mide el pH del interior y el sólido resultante se recupera

mediante filtración, lavado con abundante agua destilada y secado en estufa durante varias horas a 100°C. Todos los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante difracción de RX, realizándose una caracterización más exhaustiva únicamente en los materiales de mayor interés.

Tras cada síntesis, los teflones se lavan con agua y jabón, y posteriormente con una disolución de HF_{aq} (20%). Este lavado pretende eliminar posibles restos de compuestos inorgánicos que potencialmente pudieran actuar como siembra en futuras síntesis. Finalmente se sumergen 24 h en agua destilada para eliminar los aniones fluoruro (F⁻), y se secan con la ayuda de acetona.

3.3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Debido a la dificultad para obtener grandes cantidades de ADEs orgánicos, se seleccionan una serie de experimentos representativos comunes, a partir de los cuales, se determina la potencialidad del compuesto orgánico para dirigir la cristalización hacia zeolitas de interés. Si se observa la cristalización de una fase cristalina desconocida o de una zeolita potencialmente “interesante” se prepara cantidad mayor del compuesto orgánico y se realiza un estudio de condiciones y composiciones más amplio.

Para los casos en los que se dispone de poca cantidad de ADE, se realiza la preparación de los geles en pequeños recipientes de teflón en lugar de vasos de polipropileno como se ha comentado en el apartado anterior. Esta metodología de alta productividad, permite disminuir la preparación de zeolitas hasta cantidades inferiores a 100 mg de sólido final, con la consiguiente reducción de la cantidad de ADE necesario, pero

suficiente para caracterizar el material por difracción de RX y análisis químico.

Las condiciones de síntesis mínimas empleadas para cada ADE se resumen en la **Tabla 3.1**. El criterio de selección se basa en composiciones típicas reportadas durante la última década para la cristalización de nuevas estructuras zeolíticas.

Tabla 3.1. Composiciones de gel estándar seleccionadas para el estudio preliminar de un nuevo ADE.

Composición	SiO ₂	Si/Ge 1 - 5	Si/Al 15 - 100	Si/B 15 - 50
Temperatura (°C)	175	150	150 - 175	150 - 175
Medio	HO ⁻ , F ⁻	F ⁻	F ⁻	F ⁻
Tiempo (d)	7 - 14	1 - 7	10 - 25	10 - 25

Composición del gel: SiO₂ : x GeO₂ : y T^{III}₂O₃ : ^[1]0.25 ADE(OH)₂ : 0.5 HF : 5 -10 H₂O; siendo x e y los valores correspondientes a las relaciones mostradas en la tabla. [1] Para ADEs monocatiónicos: ADE(OH) = 0.5 eq. T^{III} = Al o B.

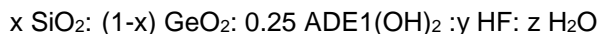
3.3.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Los apartados siguientes contienen los procedimientos detallados de síntesis de los principales materiales de interés obtenidos y estudiados durante el desarrollo de la presente tesis doctoral.

3.3.2.1 Zeolita ITQ-69

La nueva zeolita ITQ-69 se ha obtenido utilizando ADE1 como agente director de estructura mediante síntesis hidrotérmal. La zeolita se obtiene en un amplio rango de composiciones en forma

de germanosilicato, tanto en medio básico como en medio fluoruro, empleando geles de síntesis con las siguientes composiciones:



donde x varía entre 0 y 0.85, y es igual 0 para las síntesis en medio básico y 0.5 para las de medio fluoruro y z varía entre 3 y 10. A continuación, se describen varios ejemplos típicos de síntesis de la zeolita ITQ-69, tanto en medio básico como en medio fluoruro. Ambas con relación molar Si/Ge = 1 en el gel.

- *Ejemplo de síntesis de zeolita ITQ-69 en medio fluoruro utilizado ADE1 (exp. 4.8)*

En un vaso de polipropileno, se mezcla una disolución acuosa 0.15 M de ADE1(OH)₂ (4 mmol), TEOS (1.7 g, 8 mmol) y GeO₂ (837 mg, 8 mmol). La mezcla se mantiene bajo fuerte agitación mecánica hasta la hidrólisis total del TEOS (12h). Tras la evaporación del etanol formado, se añade HF_{aq} (50%, 320 mg, 8 mmol) y la cantidad de agua se ajusta mediante evaporación o adición hasta que la mezcla alcance la siguiente composición final expresada en relaciones molares:

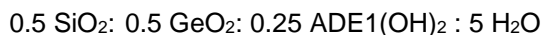


El gel se trasvasa a recipientes de teflón de 15 mL y estos se introducen en autoclaves de acero. Los autoclaves se mantiene a 150 °C en agitación durante 21 días. El material se recupera por filtración, lavado

con agua destilada (3 L x autoclave) y secado a 100 °C durante 6 h, obteniéndose zeolita ITQ-69 como sólido blanco (691 mg, 45%^[1]).

- *Ejemplo de síntesis de zeolita ITQ-69 en medio básico utilizado ADE1 (exp. 4.27)*

En un vaso de polipropileno, se mezcla una disolución acuosa de 0.14 M de ADE1(OH)₂ (4mmol), TEOS (1.7 g, 8 mmol) y GeO₂ (837 mg, 8 mmol). La mezcla se mantiene bajo fuerte agitación mecánica hasta la hidrólisis total del TEOS (12h). Tras la evaporación del etanol formado, se ajusta la cantidad de agua mediante evaporación o adición hasta que la mezcla alcance la siguiente composición final expresada en relaciones molares:

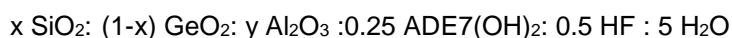


El gel se trasvasa a recipientes de teflón de 15 mL y estos se introducen en autoclaves de acero. Los autoclaves se mantienen a 175 °C en agitación durante 12 días. El material se recupera por filtración, lavado con agua destilada (3L x autoclave) y secado a 100°C durante 6 h, obteniéndose zeolita ITQ-69 como sólido blanco (906 mg, 59%).

^[1] El rendimiento de las síntesis de zeolitas se calcula a partir de la suma de los óxidos inorgánicos, teniendo en cuenta la incorporación correspondiente de orgánico.

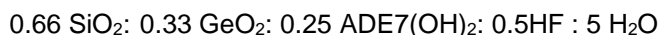
3.3.2.2 Zeolita STW

La zeolita STW se ha obtenido empleando ADE7, ADE9, ADE10 y ADE11 como agentes directores de estructura mediante síntesis hidrotermal. En todos los casos se obtiene como germanosilicato y germanoaluminosilicato en medio fluoruro. Además el uso particular del dicatión quirral ADE7, dirige hacia la cristalización de STW enantiomórficamente pura (S-STW). Por otro lado, el empleo de ADE10 y ADE11 permite obtener la zeolita STW con composición puramente silícea y como aluminosilicato. Las composiciones generales de los geles de síntesis empleados, fueron las siguientes:



- *Ejemplo de síntesis de STW enantiomórficamente pura (S-STW), en forma de germanosilicato en medio fluoruro utilizando ADE7 (exp. 5.4)*

En un vaso de polipropileno, se mezcla una disolución acuosa 0.11 M de ADE7(OH)₂ (5 mmol), TEOS (2.77g, 13.33 mmol) y GeO₂ (0.70g, 6.66 mmol). La mezcla se mantiene bajo fuerte agitación mecánica hasta la hidrólisis total del TEOS (12h). Tras la evaporación del etanol formado, se añade HF_{aq} (50%, 400 mg, 10 mmol) y la cantidad de agua se ajusta mediante evaporación o adición hasta que la mezcla alcance la siguiente composición final expresada en relaciones molares:



El gel se trasvasa a recipientes de teflón de 15 mL y estos se introducen en autoclaves de acero. El autoclave se mantiene a 175 °C en agitación durante 7 días. El material se recupera por filtración, lavado con agua destilada (2L x autoclave) y secado a 100 °C durante 6 h, obteniéndose zeolita STW como sólido de color marrón claro (1.15g, 66%).

- Ejemplo de síntesis de zeolita STW racémica en forma de germanosilicato en medio fluoruro utilizando ADE10 (exp. 6.4)

En un vaso de polipropileno, se mezcla una disolución acuosa 0.43 M de ADE10(OH) (20 mmol), TEOS (5.54g, 26.67 mmol) y GeO₂ (1.40g, 13.32 mmol). La mezcla se mantiene bajo fuerte agitación mecánica hasta la hidrólisis total del TEOS (12h). Tras la evaporación del etanol formado, se añade HF_{aq} (800 mg, 20mmol, 50%) y la cantidad de agua se ajusta mediante evaporación o adición hasta que la mezcla alcance la siguiente composición final expresada en relaciones molares:

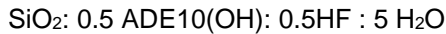


El gel se trasvasa a recipientes de teflón de 15 mL y estos se introducen en autoclaves de acero. Los autoclaves se mantienen a 175 °C en agitación durante 7 días. El material se recupera por filtración, lavado con agua destilada (2 L x autoclave) y secado a 100°C durante 6 h, obteniéndose zeolita STW como sólido de color marrón claro (3.5 g, 61%).

- Ejemplo de síntesis de zeolita STW en forma de silicato (Si-STW) en medio fluoruro utilizado ADE10 (exp. 6.1)

En un vaso de polipropileno, se mezcla una disolución 0.43 M de ADE10(OH) (30 mmol) y TEOS (12.5 g, 60 mmol). La mezcla se mantiene bajo fuerte agitación mecánica hasta la hidrólisis total del TEOS (12h).

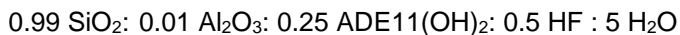
Tras la evaporación del etanol formado, se añade HF_{aq} (1.2 g, 30 mmol) y se agita manualmente durante 15 min. Finalmente, la cantidad de agua se ajusta mediante evaporación o adición hasta que la mezcla alcance la siguiente composición final expresada en relaciones molares:



El gel se trasvasa a recipientes de teflón de 15 mL y estos se introducen en autoclaves de acero. Los autoclaves se mantienen a 175 °C en agitación durante 7 días. El material se recupera por filtración, lavado con agua destilada (3L x autoclave) y secado a 100 °C durante 2 h, obteniéndose zeolita Si-STW como sólido blanco (3.8g, 91%).

- *Ejemplo de síntesis de zeolita STW en forma de aluminosilicato con relación Si/Al = 50 (STW50) en medio fluoruro utilizado ADE11 (exp. 6.21)*

En un vaso de polipropileno, se mezcla una disolución 0.21 M de ADE11(OH)₂ (25 mmol), TEOS (20.42 g, 98 mmol) y Al(OH)₃ (157 mg, 1.96 mmol, 64% Al₂O₃). La mezcla se mantiene bajo fuerte agitación mecánica hasta la hidrólisis total del TEOS (12h). Tras la evaporación del etanol formado, se añade HF_{aq} (2 g, 50 mmol, 50%) y se agita manualmente durante 15 min. A continuación, se añade Si-STW sin calcinar (353 mg, 6% del SiO₂) a modo de siembra y la cantidad de agua se ajusta mediante evaporación o adición hasta que la mezcla alcance la siguiente composición final expresada en relaciones molares:



El gel se trasvasa a recipientes de teflón de 15 mL y estos se introducen en autoclaves de acero. Los autoclaves se mantienen a 150 °C en agitación durante 12 días. El material se recupera por filtración, lavado

con agua destilada (3L x autoclave) y secado a 100 °C durante 2 h, obteniéndose zeolita STW como sólido blanco (4.85 g, 67%). El sólido se calcinó a 550°C durante 5 horas y el análisis químico mediante ICP determinó que la zeolita posee relación molar Si/Al = 46.

3.3.2.3 Zeolita MFI (ZSM-5)

La zeolita ZSM-5 de relación Si/Al alrededor de 50 se preparó siguiendo una receta basada en las síntesis que se recopilan en la IZA (*Verified Syntheses of Zeolitic Materials*) con ligeras modificaciones.^[2]

- *Ejemplo de síntesis de zeolita MFI en forma de aluminosilicato con relación Si/Al=50 (MFI50) en medio básico utilizado TPABr*

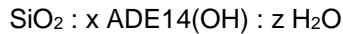
En un vaso de polipropileno, se disuelve NaOH (0.26 g, 6.5 mmol), bromuro de tetrapropilamonio (TPABr, 0.88 g ,3.31 mmol) y aluminato sódico (54% Al₂O₃, 39% Na₂O, 0.26 mmol Al₂O₃ , 0.62 mmol Na₂O). A continuación, se adiciona sílice coloidal (Ludox AS-40, 33 mmol) y la mezcla se mantiene bajo fuerte agitación mecánica 30min. La composición molar del gel de síntesis fue la siguiente:



El gel se trasvasa a recipientes de teflón de 15 mL y estos se introducen en autoclaves de acero. Los autoclaves se mantienen a 175 °C en agitación durante 3 días. El material se recupera por filtración, lavado con agua desionizada (3L x autoclave) y posterior secado a 100°C durante 3 h, obteniéndose zeolita MFI como sólido blanco (2.1 g, 80%). El sólido se calcinó a 550°C durante 3 horas y el análisis químico mediante ICP determinó que la zeolita posee relaciones molares Si/Al=48 y Na/Al=0.87.

3.3.2.4 Zeolita ITQ-70

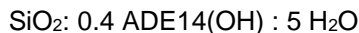
La nueva zeolita ITQ-70 se ha obtenido utilizando ADE14 como agente director de estructura mediante síntesis hidrotérmica. La zeolita se obtiene en forma puramente silíceica en medio básico empleando geles de síntesis con la siguiente composición:



donde x varía entre 0.4 - 0.5 y z varía entre 5 - 10. A continuación, se detalla el procedimiento de síntesis de la zeolita ITQ-70.

- *Ejemplo de síntesis de zeolita ITQ-70 en medio básico utilizado ADE14 (exp. 7.11)*

En un recipiente de teflón con forma de plato y un volumen de 4 mL, se mezcla una disolución acuosa 0.65M de ADE14(OH) (1.2 mmol) y sílice coloidal (Ludox AS-40, 0.45 g, 3 mmol). La mezcla se mantiene bajo agitación magnética con la ayuda de un pequeño imán en el interior al menos 12 h. Finalmente, la cantidad de agua se ajusta mediante evaporación o adición hasta que la mezcla alcance la siguiente composición final expresada en relaciones molares:



El gel se trasvasa a un recipiente de teflón de 15 mL y este se introduce en un autoclave de acero. El autoclave se mantiene a 150°C en agitación durante 15 días. El material se recupera por filtración, lavado con agua destilada (1 L) y secado a 100 °C durante 6 h, obteniéndose zeolita ITQ-70 como sólido blanco (177 mg, 82%)

3.3.3 TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS

3.3.3.1 Tratamientos Térmicos

Una vez obtenidos los materiales zeolíticos, se han llevado a cabo diversos tratamientos térmicos con el fin de eliminar los ADEs ocluidos en el interior de los materiales sintetizados. De esta manera, se libera la microporosidad de las zeolitas y se pueden realizar estudios de aplicabilidad sobre las mismas. Además, en el presente trabajo se obtienen zeolitas nuevas, por lo que los tratamientos térmicos se han empleado para estudiar la estabilidad estructural de las mismas durante el proceso de eliminación del ADE. A continuación, se describen varios de los métodos de eliminación del ADE utilizados.

Calcinación en aire

Las zeolitas se colocan en crisoles de alúmina y se introducen en una mufla, donde se aumenta la temperatura hasta alcanzar un valor suficiente para que se produzca la descomposición total del ADE. El programa de temperaturas dependerá del tipo de material y de los resultados obtenidos en los análisis de termogravimetría (TG) donde se determinan los valores de T1 y T2, según el siguiente esquema de la **Fig. 3.23**.

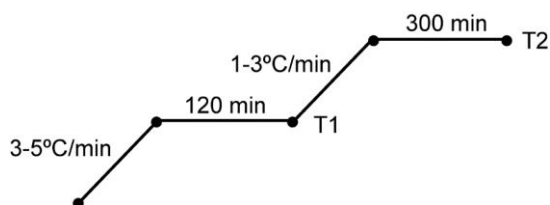


Fig. 3.23. Programa térmico empleado para la calcinación de zeolitas en aire donde T1 y T2 se definen a partir de los análisis termogravimétricos (TG)

El valor de T1 empleado en el programa de la figura anterior, corresponde con una temperatura superior a la de deshidratación de los materiales, pero inferior a aquella en la que se produce la pérdida de peso mayoritaria. Si se observan varias pérdidas de peso importantes, este valor correspondería con la primera pérdida de peso relevante observada en el análisis termogravimétrico. Por otro lado, el valor de T2 se fija a una temperatura ligeramente superior a la de la pérdida de peso final.

Las zeolitas que contienen Ge son susceptibles de sufrir procesos de hidrólisis tras la etapa de calcinación al interactuar con el agua de la humedad ambiente. Por ello, la calcinación de estos y otros materiales potencialmente sensibles a la humedad atmosférica, se lleva a cabo en un reactor cilíndrico de cuarzo con un sistema de llaves en ambos extremos que permite evitar el contacto de la muestra con el ambiente. Una vez calcinado el material, con un programa similar al de la **Fig. 3.23**. y bajo flujo constante de aire seco (40 mL/min), se enfría hasta temperatura ambiente en atmósfera de N₂ y la muestra se recupera del reactor dentro de una caja seca. El trasvase de la muestra a los tubos portamuestras para caracterizar propiedades texturales, así como toda la manipulación de estos materiales, se realiza en el interior de la caja seca.

Calcinación en presencia de vapor de agua

Para estudiar la actividad de algunos de los catalizadores preparados a partir de las zeolitas obtenidas, estos, se someten a un proceso de envejecimiento acelerado mediante calcinación en presencia de vapor de agua en mufla. Este tratamiento simularía un uso continuado del mismo durante cientos de horas y consiste en poner en contacto el material con vapor de agua a altas temperaturas, para posteriormente analizarlo y comparar su actividad con el catalizador calcinado de forma convencional. En la **Fig. 3.24**, se muestra el programa de temperaturas y

el momento en el que se introduce agua líquida para alcanzar un 100% de vapor de agua en el interior de la mufla.

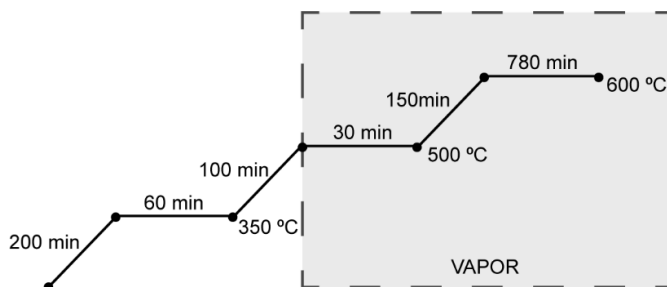


Fig. 3.24. Programa estándar de temperaturas y humedad empleado en el tratamiento de envejecimiento de catalizadores.

Tratamiento térmico en hidrógeno

Algunas de las zeolitas preparadas con ADE que contenían P, fueron tratadas a altas temperaturas en presencia de H_2 para descomponer las especies de P presentes en los materiales sin formar especies fosfato. Los materiales se introdujeron en un reactor cilíndrico de cuarzo por el que se hace pasar un flujo de H_2 diluido en N_2 y mediante un horno se aplica un programa de temperaturas similar al de la **Fig. 3.23**. Este procedimiento de eliminación del ADE degrada las especies de P a fosfinas volátiles (PR_3), compuestos muy tóxicos e inflamables, por lo que resulta importante colocar a la salida del reactor una trampa con una disolución de $Cu(OAc)_2$.

3.3.3.2 Intercambios iónicos

La introducción de metales en zeolitas se ha llevado a cabo haciendo uso de sus propiedades como intercambiadores iónicos. El procedimiento empleado para incorporar cobre en los catalizadores consta de una primera etapa de lavado con una disolución de nitrato de sódico (0.1M, 200mL/g zeolita) a temperatura ambiente durante 2h para obtener la forma sódica (Na-zeolita). Una vez filtrado y secado, los sólidos se suspenden en una disolución previamente preparada de acetato de cobre (0.006M), durante 24h a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, el pH se aumenta hasta pH=6 con la ayuda de NH₄OH (0.01M). Finalmente, los catalizadores se filtran, se lavan con abundante agua destilada y se secan en estufa a 100°C durante 6 h. El proceso se resume en el siguiente esquema (**Fig. 3.25**).

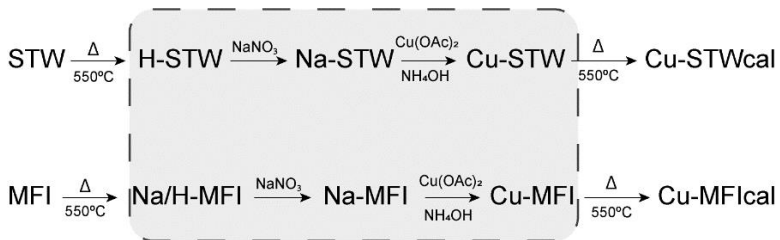


Fig. 3.25. Esquema de preparación de catalizadores donde se resalta las etapas de intercambio iónico para incorporar cobre en zeolitas STW y MFI.

El 100% de intercambio atómico se considera cuando la relación molar en el sólido final es Cu/Al = 0.5. El análisis por ICP de los sólidos en su forma sódica y el grado de intercambio deseado, determina el volumen de adición de acetato de cobre durante la etapa de intercambio. El sólido final, se calcina nuevamente para descomponer restos de orgánico y así obtener el catalizador listo para su estudio en catálisis.

3.3.3.3 Lavado de las especies fosforadas

Para la eliminación de especies fosforadas en zeolitas de poro medio o grande, se han descrito etapas de lavado tras la calcinación, que incluyen compuestos como alcoholes, agua caliente, acetato amónico ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$), fluoruro de amonio (NH_4F), etc.

En este trabajo se ha empleado una disolución 2M de acetato amónico en isopropanol/ H_2O (3:1 v/v), bajo agitación magnética durante 3h a 50°C (150 mL/g de zeolita) para la eliminación de P en la zeolita ITQ-70. El material final, se recupera por filtración, lavado con agua destilada y secado durante 5 h en una estufa a 100°C

3.3.4 ESTUDIOS DE APLICABILIDAD DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

3.3.4.1 Estudio de propiedades de adsorción

Las isotermas y las cinéticas de adsorción de gases y vapores, se han determinado mediante una termobalanza Hiden Isochema (*IGA, Intelligent Gravimetric Analyzer*). El equipo se compone de una balanza de precisión ($\pm 0.1 \mu\text{g}$) en el interior de una cámara con presión modulable desde ultra-vacío hasta 2000 kPa. La temperatura del sistema puede modificarse con un baño termostatzado ($10 - 60^\circ\text{C}$) y con la presencia de un horno eléctrico que permite alcanzar temperaturas de hasta 600°C . Este horno se emplea generalmente en el proceso de desgasificación de las muestras aunque también se han llevado procesos de calcinación *in situ* en muestras sensibles a la humedad mediante la dosificación de mezclas O_2/He .

El equipo dispone de un sistema de controladores de flujo másico que permiten introducir gas en el sistema para presurizar presiones fijadas en el programa de medida para cada experimento. Además, el equipo está dotado de llaves y una bomba de vacío para la limpieza de las líneas, lo que permite cambiar de adsorbato sin extraer la muestra del equipo. El proceso de desgasificación de las muestras se realiza a 400 °C y una presión de 10^{-6} kPa durante varias horas. Las isotermas y cinéticas de adsorción se midieron a temperaturas comprendidas entre 10 - 60°C y presiones variables en función del hidrocarburo o compuesto a adsorber.

3.3.4.2 Apertura catalítica de 1,2-epoxialcanos mediante alcoholes

Los ensayos catalíticos de apertura de epóxidos se llevan a cabo en fase líquida en discontinuo en reactores de vidrio de 10 mL, provistos con un sistema de muestreo de líquidos que permite la extracción de muestras mediante jeringa Hamilton. Debido a la sensibilidad de las zeolitas empleadas, las reacciones se preparan en el interior de una caja seca y todos los reactivos se adquieren anhidros y desgasificados. Una vez preparados, los reactores se colocan en un sistema de multiagitación magnética termostatada, fuera de la caja seca. Todos los experimentos catalíticos mostrados en el trabajo contienen 7 mmol del sustrato, 14 mmol del alcohol y 30 mg de catalizador.

El análisis de los productos de reacción se realiza mediante cromatografía de gases (GC) empleando un cromatógrafo Varian 3400 con una columna PONA (50 m, 0.20 mm, 0.5 μ m) y un detector FID. Los compuestos implicados en la reacción se identifican mediante cromatografía de gases/masas (GC-MS) empleando un cromatógrafo Agilent 6890N con una columna HP-5 (30 m, 0.32 mm, 0.25 μ m) acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N con fuente de ionización por impacto de electrones (GCMS-QP2010 Plus SHIMADZU). La conversión

de los epóxidos se calcula mediante interpolación de los valores de la señal (detector FID) que se obtienen tras la integración de las señales en los cromatogramas de las muestras extraídas, comparadas con calibrados preparados previamente.

Determinación del exceso enantiomérico

Para la identificación de enantiómeros y la determinación del exceso enantiomérico, se emplea un cromatógrafo Varian 3900 equipado con una columna quiral SUPELCO β -DEX 120 (30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m) y un detector FID.

Los valores mostrados de exceso enantiomérico se expresan según la siguiente fórmula:

$$e. e. (\%) = \frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} * 100$$

Siendo A_1 y A_2 los valores de área para el primer y segundo enantiómero, siguiendo el orden de aparición temporal en el cromatograma. Por tanto, valores positivos cercanos a 100 corresponderían con un e.e. del *enantiómero 1*, mientras que valores cercanos a -100 corresponde con un e.e. del *enantiómero 2*. Valores próximos a 0 indica la presencia de mezclas racémicas.

3.3.4.3 Reducción catalítica de NO con propano

Para llevar a cabo los ensayos catalíticos de SCR con propano, se emplea un reactor de lecho fijo (53.0 x 2.2 cm) en continuo, conteniendo una placa porosa donde se deposita el catalizar disperso en carburo de silicio (7 g SiC y 400 mg catalizador tamizado en la fracción de tamaños

0.2 - 0.4 mm). El reactor se sitúa en el interior de un horno cilíndrico con temperatura programable (PID).

Los gases se introducen en el sistema procedentes de botellas presurizadas de composición conocida y los caudales se ajustan mediante medidores de flujo másico (Bruker). Una vez mezclados los gases del alimento, estos se dirigen a una llave de tres vías que permite hacer pasar la mezcla a través del reactor o llevarla directamente a los detectores. El efluente que sale del reactor es dirigido bien al sistema de análisis o al venteo. Para las reacciones en presencia de vapor de agua, los gases se saturan, haciéndolos atravesar un burbujeador con agua a temperatura ambiente previamente a su introducción en el reactor.

El sistema de detección consta de varios dispositivos conectados en serie. Todos ellos muestran directamente la concentración del compuesto correspondiente. Para la monitorización de NO_x se emplea un detector quimioluminiscente de tipo 42C (Thermo Electron Corporation). El óxido nitroso (N₂O) se detecta con un equipo ServoPro 4000 Series (Servomex). El funcionamiento de este detector se basa en espectroscopía infrarroja, empleando un sensor GFx 1210. Un esquema completo del sistema de reacción se muestra en la **Fig. 3.26**.

El sistema de detección consta de varios dispositivos conectados en serie. Todos ellos muestran directamente la concentración del compuesto correspondiente. Para la monitorización de NO_x se emplea un detector quimioluminiscente de tipo 42C (Thermo Electron Corporation). El óxido nitroso (N₂O) se detecta con un equipo ServoPro 4000 Series (Servomex). El funcionamiento de este detector se basa en espectroscopía infrarroja, empleando un sensor GFx 1210. En la **Fig. 3.26**. se muestra un esquema del sistema de reacción.

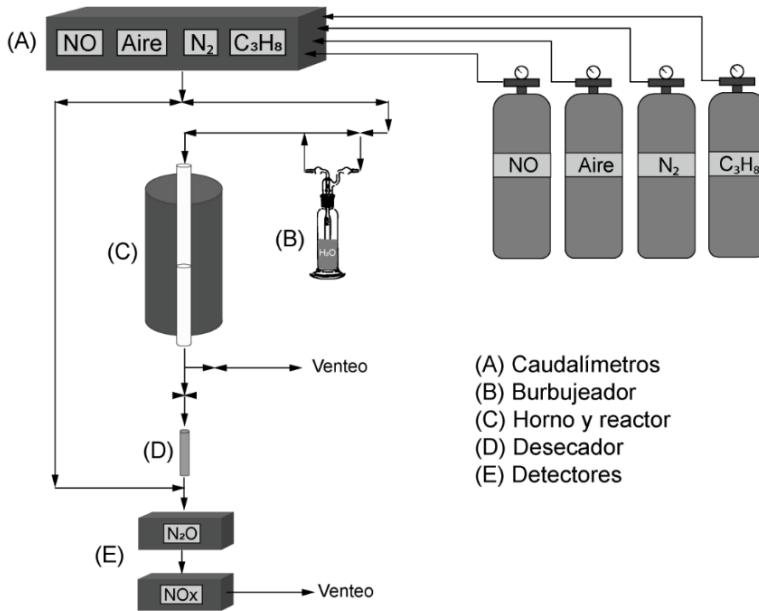


Fig. 3.26. Esquema del sistema de reacción empleado en la reducción catalítica de NO con propano.

Para llevar a cabo cada experimento, se emplean 400 mg de catalizador tamizado a un tamaño de partícula entre 0.4 y 0.6 mm que se diluye en 8 g de SiC, tamizado entre 0.6 y 0.8 mm. Una vez introducido en el reactor, el catalizador se activa a 550°C en flujo de N₂ (500mL·min⁻¹) durante 30 min. A continuación, se introduce en el sistema una mezcla de gases cuya composición es la siguiente: 500 ppm de NO, 500 ppm propano, 4% O₂ y N₂ hasta obtener un caudal total de 600 mL·min⁻¹. Finalmente, se modifica la temperatura del sistema entre 250°C y 550°C, analizando de forma continua la composición de los gases de salida.

La conversión de NO se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión NO (\%)} = \frac{[\text{NO}]_{in} - [\text{NO}]_{out}}{[\text{NO}]_{in}} \cdot 100$$

siendo $[\text{NO}]_{in}$ la concentración de NO del alimento y $[\text{NO}]_{out}$, la concentración de NO detectada a la salida del reactor.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los cationes orgánicos empleados en la síntesis de zeolitas, así como los productos sintéticos intermedios han sido caracterizados mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis elemental (AE). Todos los sólidos obtenidos en los experimentos de síntesis de zeolitas de este trabajo fueron caracterizados mediante difracción de rayos X y también se realizaron medidas de pH del medio de síntesis tras la cristalización de todos los sólidos. Además, los materiales de mayor interés, fueron caracterizados más exhaustivamente por diversas técnicas fisicoquímicas. A continuación, se describe brevemente todas las técnicas de caracterización empleadas durante la presente tesis doctoral.

3.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es la herramienta fundamental en la identificación, caracterización y resolución estructural de zeolitas. Esta técnica permite obtener información acerca de la estructura del sólido obtenido ya que cada material cristalino presenta un patrón propio y característico de difracción de Rayos X.^[3]

La técnica está basada en la dispersión elástica de fotones del haz de rayos X incidente, por átomos que se encuentran en una red cristalina. Las reflexiones observadas serán aquellas que interactúan entre sí, cumpliendo la condición de interferencia constructiva según la relación establecida por Bragg:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, 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.^[4]

Las zeolitas se obtienen mayoritariamente en forma de polvo cristalino - con tamaños de cristal inferiores a 1 μm o del orden de pocas micras - por lo que de forma rutinaria las muestras se analizaron mediante difracción de rayos X en polvo. Sin embargo, la obtención de muestras con tamaño de cristal cercanos a 100 μm ha hecho posible la realización de medidas individuales sobre monocristales aislados o DRX de monocristal.

3.4.1.1 Difracción de Rayos X en polvo

La difracción de rayos X en polvo permite de manera sencilla, no sólo la identificación de una fase concreta, sino también la determinación de mezclas de fases. La identificación de las fases se realizó por comparación con la base de datos de la *International Zeolite Association (IZA)*.^[5] Por otro lado, el análisis estructural del patrón de difracción se realiza mediante refinamiento por el método de Rietveld.^[6,7] Este método compara el patrón de difracción de rayos X experimental del material con un patrón calculado a partir de un modelo estructural cercano - previamente propuesto mediante métodos directos de resolución de

estructuras u otros medios - mediante un ajuste de mínimos cuadrados que minimiza la diferencia experimental/calculado.

Las medidas de DRX en polvo para identificación de fases, se han realizado mayoritariamente empleando un difractor CUBIX en geometría de Bragg-Brentano de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm, y se utilizó una rendija de divergencia variable con un área de muestra irradiada constante de 5 mm. El rango de medida fue de 2.0° a 40.0° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. La medida se realizó a temperatura ambiente, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

Por otro lado, para la determinación estructural, las medidas se han realizado en geometría de Bragg-Brentano empleando un difractor EMPYREAN de PANalytical equipado con una cámara de alta temperatura Anton Paar XRK-900. Los datos se obtuvieron con un detector PIXcel1D-Medipix3, con un filtro de níquel en el haz difractado. Se usó radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 240 mm, y se utilizó una rendija de divergencia fija con una apertura de $1/16^\circ$. El rango de medida fue de 3.5° a 80.0° (2θ), con un paso de 0.013° (2θ) y un tiempo de medida estándar de 298 segundos por paso. Las medidas se realizaron a temperaturas programadas entre 298 y 873 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

3.4.1.2 Difracción de rayos X de monocristal

La difracción de rayos X de monocristal es una técnica de alta resolución, que permite el análisis de la distribución de densidades electrónicas y en un cristal aislado. Esta técnica permite la adquisición de un conjunto de datos que, con la ayuda de múltiples modelos teóricos-computacionales, posibilitan el afinamiento de los parámetros de red, y la localización de los átomos que forman parte del material cristalino (determinación de la “*estructura absoluta*”).^[8] La morfología y tamaño del cristal (>100µm) junto con la capacidad de difracción del material son críticas para poder indexar correctamente los datos obtenidos de las muestras.

Consecuentemente, esta técnica es capaz de determinar la estereoquímica de los átomos que forman parte del cristal, diferenciando entidades moleculares monocristalinas quirales (R/S, D/L, etc.). Este análisis se denomina determinación de la “*configuración absoluta*” y puede emplearse para determinar poblaciones de enantiomorfos en muestras policristalinas, mediante el análisis de un número de cristales estadísticamente significativo. Para ello, se emplea frecuentemente el parámetro de Flack. El valor se calcula durante el refinamiento utilizando la siguiente ecuación.^[9]

$$I(hkl) = (1 - x)|F(hkl)|^2 + x|F(-h - k - l)|^2$$

donde x es el parámetro Flack, I es el cuadrado del factor de estructura observado escalado y F es el factor de estructura calculado. Valores cercanos a 0 indican que la configuración absoluta dada por el refinamiento probablemente sea correcta, mientras que valores cercanos a 1 sugerirían una configuración inversa a la determinada. Si el valor

resulta cerca de 0,5 el cristal corresponde con una muestra racémica o macla de varios polimorfos.

Las medidas de difracción de RX de monocristal se realizaron empleando un difractómetro Bruker D8 VENTURE equipado con un detector PHOTON-III en geometría K14. Se empleó radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y un monocromador de espejo multicapa. Las diferentes series de datos de difracción se integraron con el paquete de software Bruker SAINT utilizando un algoritmo de marco estrecho. El rango de medida fue de 2.0° a 40.0° (2θ) y el voltaje e intensidad empleados de tubo 50 kV y 1.4 mA respectivamente. La temperatura de medida fue de 100 K. El paquete de software Bruker SHELXTL se usó para resolver y refinar las estructuras.

3.4.2 ANÁLISIS QUÍMICO (ICP): Si, Al, Ge, B y P.

La composición química de los materiales sintetizados se ha determinado mediante espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). La técnica se basa en la emisión de fotones por parte del átomo, tras ser excitados a elevada temperatura mediante plasma de argón. Los átomos excitados al regresar a su estado fundamental, emiten fotones de una energía característica para cada elemento. La intensidad de dicha emisión es proporcional a la concentración del elemento, por lo que es posible obtener información cualitativa y cuantitativa mediante comparación con un calibrado de patrones.

Los análisis de ICP se han empleado durante la tesis para conocer la composición exacta de cada sólido final y estudiar las variaciones respecto a la composición inicial de los geles de síntesis. Los elementos analizados han sido Si, Al, Ge, B y P. Las muestras (~30 mg) se

disgregaron mediante adición de HF_{aq} (40%), HCl_{aq} (30%) y HNO₃ (65%), dilución en agua y transformadas en un aerosol mediante un nebulizador. Los análisis se realizaron en un espectrómetro ICP Varian 715-ES. Los calibrados para cada elemento se determinan mediante disoluciones patrón comerciales.

3.4.3 ANÁLISIS ELEMENTAL (AE): C, H y N.

La determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno, tanto en los materiales zeolíticos obtenidos como en los cationes orgánicos sintetizados, se ha realizado mediante microcombustión. La comparación del contenido de C, H y N obtenidos en las zeolitas frente a los valores de los cationes orgánicos aislados, servirá para comprobar la integridad de las moléculas orgánicas en el interior de las estructuras sintetizadas. También se emplea el AE para la caracterización de las moléculas orgánicas empleadas como ADEs y sus intermedios sintéticos.

La técnica consiste en la oxidación térmica de los elementos (C, H y N) a elevadas temperaturas bajo atmósfera de oxígeno puro, produciendo CO₂, H₂O y N₂. Estos compuestos se separan y cuantifican mediante cromatografía de gases empleando una columna CHNS E3015 (*Elemental Analysis*) de 2.5 m un detector de conductividad térmica (TCD).

Para la realización de estas medidas, es necesario una pequeña cantidad de muestra conocida (1 - 2 mg). El equipo empleado fue un analizador *EURO EA 3000 Element Analyzer (EuroVector)*, utilizando sulfanilamida como referencia.

3.4.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

El análisis termogravimétrico es una técnica empleada para conocer las variaciones de masa que sufre un material durante una rampa de calentamiento programada bajo una atmósfera controlada. Además, la derivada del TG (DTG) permite estimar la temperatura de mayor velocidad de pérdida de masa, siendo la temperatura seleccionada para la calcinación de los materiales obtenidos en este trabajo, una temperatura cercana a esta.

Particularmente, las zeolitas tienen una pérdida importante de masa (15 - 25%) asociada a la descomposición del agente director de estructura orgánico ocluido en su interior. La temperatura de la descomposición y la cantidad de orgánico presente en la muestra depende de la naturaleza de la estructura zeolítica (cavidades, tamaño de poro, dimensionalidad canales, etc.) y del orgánico ocluido (aminas, tetra-alquilamonios, o compuestos fosforados).

Para los análisis se requiere de una pequeña cantidad conocida de muestra (5-10 mg). El equipo empleado fue un analizador Mettler-Toledo TGA/SDTA851e. Los análisis se registraron entre temperaturas de 25°C y 1000°C, usando una rampa de calentamiento de 10°C/min en un flujo de aire de 20 mL/min.

3.4.5 ANÁLISIS TEXTURAL

Los fenómenos de adsorción y desorción de moléculas sobre muestras sólidas, permiten obtener información sobre la superficie específica, el diámetro de poro y el volumen de poro de los materiales estudiados.

La determinación de la superficie específica se ha llevado a cabo utilizando el modelo de adsorción multicapa propuesto por Brunauer,

Emmet y Teller (BET) aplicado a la isoterma de adsorción de N_2 a -196°C .^[10,11] Este método está basado en varias hipótesis que limitan su empleo en zeolitas. El modelo considera que la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa. Además, se omite cualquier interacción lateral entre las moléculas de las capas del adsorbato, aproximación válida únicamente a presiones relativas muy bajas. Los valores obtenidos se consideran orientativos y únicamente permiten comparaciones entre ellos. La ecuación que describe el modelo BET es la siguiente:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c - 1) \cdot P}{V_m \cdot c \cdot P_0}$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión P , P es la presión en el equilibrio, P_0 es la presión de saturación del gas a la temperatura de medida, V_m es el volumen de la monocapa del adsorbato y c es la constante BET relacionada con el calor de adsorción y con la afinidad adsorbato-adsorbente.

La representación gráfica de $\frac{P}{V \cdot (P - P_0)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$, permite obtener mediante la intersección $\frac{1}{V_m \cdot c}$ y la pendiente $\frac{(c-1)}{V_m \cdot c}$, el volumen de gas necesario para completar la monocapa (V_m) así como el valor de la constante c . Para calcular la superficie específica de un material, es necesario conocer el área o la sección transversal que ocupa cada molécula de adsorbato sobre la superficie. La ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot s}{V \cdot a}$$

Siendo N_A el número de Avogadro, s la sección transversal del adsorbato y a su masa.

El volumen de microporo se determina mediante el uso del modelo *t*-plot o “método de la curva “*t*”, desarrollado por de Boer y col.^[12] Este método consiste en la representación del volumen adsorbido de adsorbato frente al espesor medio de una capa adsorbida *t* (Å). El espesor de la capa *t* se calcula a partir de la ecuación de Harkins-Jura^[13] que para el caso del nitrógeno como adsorbato es:

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log(P/P_0)} \right)$$

donde *P* es la presión de equilibrio y *P*₀ es la presión de saturación de nitrógeno a -196°C. Al representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente a *t*, se obtiene una recta con ordenada en el origen positiva *i*, equivalente al volumen de microporo, según la siguiente ecuación:

$$V_{\text{micropor}} \left(\text{cm}^3/\text{g} \right) = 1.547 \cdot 10^{-3} \cdot i$$

Por último, la distribución de tamaño de microporo se obtiene partir de la isoterma de adsorción de Ar a -186°C utilizando el modelo desarrollado por Horvarth y Kawazoe.^[14] El modelo se basa en la hipótesis de que a una presión relativa de adsorbato, únicamente serán llenados los poros con un dimensión adecuada. Mediante la derivada del volumen de poro adsorbido en función del diámetro de poro, se obtiene una distribución radial del tamaño de microporo en la zeolita.

Para realizar los análisis texturales, se emplean entre 100 y 200 mg de muestra calcinada y tamizada siempre que sea posible. Las muestras sensibles a la humedad, se prepararon en “caja seca”, evitando cualquier contacto con la atmósfera. Las muestras se desgasifican previamente a 400°C durante 12 h. Los análisis se realizaron en equipos ASAP 2420 y

ASAP 2020 de *Micrometrics* para las isotermas de nitrógeno y argón, respectivamente.

Todos los materiales analizados presentan una isoterma *Tipo I* – correspondiente a materiales microporosos – según la clasificación de la IUPAC. Estas isotermas se caracterizan por un aumento considerable del volumen adsorbido a bajas presiones relativas ($< 0,003$) alcanzando un *plateau* hasta aproximadamente $0,6 P/P_0$ (presiones intermedias), siendo esta la forma típica de isotermas de materiales que presentan un sistema microporoso según la clasificación de la IUPAC.^[15]

3.4.6 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La resonancia magnética nuclear es una técnica que estudia el comportamiento de núcleos atómicos con espín diferente a cero y se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos atómicos (μ_n) con un campo magnético externo (B). Este campo magnético aplicado, modifica la orientación del espín y la energía del núcleo atómico, produciéndose un desdoblamiento de los niveles de energía como se muestra en la **Fig 3.27**.

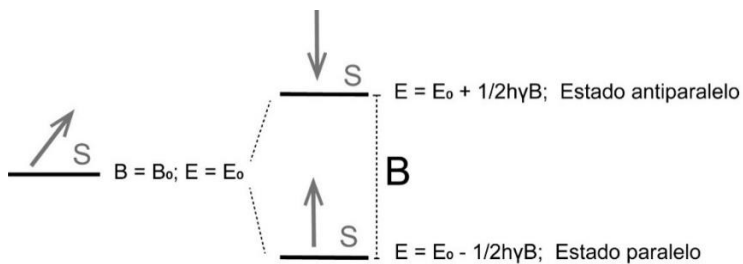


Fig. 3.27. Esquema del desdoblamiento energético de los niveles de espín nuclear debido a la presencia de un campo magnético externo (B). E_0 es la energía en ausencia de B ; h constante de Planck; γ la constante giromagnética del núcleo.

De este modo, pueden inducirse transiciones entre ellos como consecuencia de la absorción de un fotón cuya energía ($E = h\nu$), sea precisamente la diferencia de energía entre los dos estados, es decir, cuando su frecuencia sea:

$$\nu = \gamma B$$

A esta frecuencia de resonancia se le denomina comúnmente frecuencia de Larmor. Al finalizar el pulso, los núcleos individuales vuelven a su posición de equilibrio, emitiendo fotones con energía de radiofrecuencia. Las diferentes frecuencias de relajación dependerán de la estructura molecular específica, del estado en el que se encuentre la materia y de la temperatura.

Los núcleos de las moléculas, se encuentran rodeados de electrones que generan un pequeño campo magnético local inducido, opuesto al campo magnético externo. Este apantallamiento, denominado desplazamiento químico (δ) resulta característico de cada átomo en un entorno químico y se expresa en partes por millón (ppm). La determinación de los desplazamientos químicos resulta independiente del campo aplicado y permite la obtención de información sobre el entorno local de los núcleos que se analizan.

3.4.6.1 Resonancia magnética nuclear de líquidos

Los espectros registrados en disolución están formados por señales muy estrechas y bien definidas. El movimiento térmico de las moléculas promedia las distintas interacciones del momento de spin nuclear.

Las medidas de RMN de líquidos se llevaron a cabo como caracterización de los cationes orgánicos sintetizados, así como sus correspondientes intermedios sintéticos. Los núcleos atómicos analizados

fueron ^1H , ^{13}C y ^{31}P . Los espectros se registraron en un espectrómetro Bruker AV-300-SB. Para las medidas se necesitan al menos 30 mg del compuesto disuelto en 0.7 mL de disolvente deuterado (D_2O , CDCl_3 , etc.).

3.4.6.2 Resonancia magnética nuclear en estado sólido

En estado sólido, la movilidad de los átomos es muy restringida y las señales que se obtienen son mucho más anchas que en estado líquido, resultado de la suma de pequeñas variaciones en los entornos químicos y por consiguiente de las interacciones del spin nuclear. Las interacciones responsables del ensanchamiento de las señales son: la anisotropía del desplazamiento químico (interacciones núcleo-electrones cercanos), los acoplamientos dipolares (interacciones dipolo-dipolo entre núcleos vecinos) y el acoplamiento cuadrupolar (distribución asimétrica de las cargas que interacciona con los gradientes de los campos generados).

El uso de técnicas de alta resolución, como *la rotación de ángulo Mágico* o "*Magic Angle Spinning*" (MAS) permite incrementar la resolución de los espectros varios órdenes de magnitud y mejorar la información que aportan esta espectroscopía aplicada a sólidos. La técnica consiste en la rotación a gran velocidad (kHz) de las muestras en torno a un eje inclinado de $54^\circ 44'$ respecto al campo magnético (B). Este procedimiento elimina las interacciones dipolares y parcialmente las cuadrupolares. Además, se promedia la anisotropía del desplazamiento químico, disminuyendo en gran medida la anchura de las señales en estado sólido.

Los materiales de mayor interés obtenidos en este trabajo, se analizaron mediante MAS-RMN aplicado a los núcleos de ^{27}Al , ^{13}C , ^{29}Si , ^{19}F y ^{31}P . Los espectros fueron registrados con un espectrómetro Bruker AV-400-WB a temperatura ambiente. La información que se obtiene estudiando los núcleos mencionados se describe a continuación.

Las propiedades de los núcleos estudiados en la presente tesis junto a las condiciones medida de los experimentos se muestran en la **Tabla 3.2.**

Núcl.	I	Abund. nat (%)	Frec. $B_0=9.4T$ (MHz)	Áng. pulso	Long. pulso (μs)	t entre pulsos (s)	Vel. giro (kHz)
²⁷ Al	5/2	100	103	$\pi/18$	3.2	1	15
²⁹ Si	1/2	4.7	79.5	$\pi/3$	7	40-240	5
¹⁹ F	1/2	100	376.3	$\pi/2$	3.2	100	10
¹ H	1/2	100	400.1	$\pi/2$	2.5-3.2	20	20-25
¹³ C	1/2	1.1	100.6	$\pi/2$	4	30*	10
³¹ P	1/2	100	161.8	$\pi/2$	4.5	20	20

*Pulso de ¹H en CP de 3 μs .

Espectroscopía de ²⁷Al-MAS-RMN

La resonancia magnética nuclear de ²⁷Al aplicada a sólidos, permite la identificación de la presencia de aluminio en sus distintos estados de coordinación. El aluminio presenta señales anchas en el espectro de RMN debido a las interacciones cuadrupolares de segundo orden.

De forma general, el aluminio tetracoordinado, suele presentar una resonancia alrededor de 50 ppm y se asigna al aluminio incorporado a la red zeolítica. El aluminio octaédrico, por el contrario, se asocia a especies de aluminio extra-red y presenta una señal cercana a 0 ppm. Por último y menos frecuente, resonancias presentes sobre 30 ppm suelen asociarse al aluminio en coordinación tetraédrica distorsionada o penta-coordinado.^[16]

Espectroscopía de ²⁹Si-MAS-RMN

La resonancia magnética nuclear de ²⁹Si en zeolitas, proporciona información acerca del entorno local del Si en la red cristalina. La técnica aporta información sobre la existencia de defectos de conectividad

$\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}^-]$ (Q3) de los diferentes sitios cristalográficos ocupados por Si. Además, esta técnica proporciona información sobre los ángulos Si-O-Si presentes en la red cristalina - en muestras puramente silíceas, donde se obtienen espectros con buena resolución - de acuerdo con los trabajos publicados por Thomas y col.^[17] Además, en el caso de las síntesis llevadas a cabo en medio fluoruro, es posible estudiar las interacciones Si-F en zeolitas sin calcinar. En la **Fig. 3.28** se resumen los principales desplazamientos químicos observados en zeolitas mediante ^{29}Si -MAS-RMN.

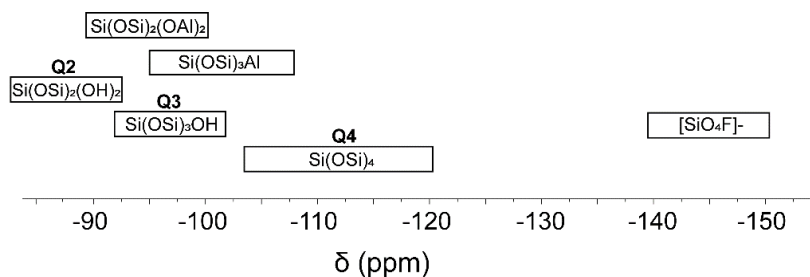


Fig. 3.28. Desplazamientos químicos típicos de los diferentes entornos de silicio en zeolitas en ^{29}Si -MAS-RMN.

Las resonancias comprendidas entre -105 y -120 ppm, se asignan a Si en entornos completamente silíceos o Q4. Las resonancias entre -90 y -100 ppm se corresponden con defectos de conectividad Q3 en forma de $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}^-]$. De forma excepcional, se ha reportado en unas pocas zeolitas, la presencia de Si en entornos Q2, es decir $\text{Si}[(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$ ^[18]. La incorporación de Al o elementos trivalentes en la red desplaza las señales de los Si contiguos a valores entre -90 y -110 dependiendo del número de Al vecinos. Por otro lado, la presencia de F⁻ en los materiales, desplaza las resonancias de RMN de ^{29}Si por encima de -140 ppm debido a la formación de especies pentacoordinadas $[\text{SiO}_4\text{F}]^-$.

. En zeolitas en las que el F^- se encuentra en el interior de dobles anillos de 4 (D4R), no se observa ninguna resonancia asignable a Si interaccionando con F^- .^[19]

Espectroscopía de ^{19}F -MAS-RMN.

La resonancia magnética nuclear de ^{19}F aplicada a materiales sin calcinar, aporta información sobre el entorno del fluoruro (F^-) en la red de la zeolita. Este anión, suele aparecer ocluido en pequeñas cavidades de la estructura dando lugar a resonancias entre -35 y -80 ppm. La presencia de resonancias a campos muy altos en las muestras (entre -100 y -160 ppm) corresponde a la presencia de impurezas de hexafluorosilicatos (SiF_6)²⁻ en los materiales. Estas sales suelen ser parcialmente solubles en agua caliente, por lo que frecuentemente se pueden eliminar de los materiales sintetizados mediante lavado exhaustivo con agua destilada en ebullición. Además, en zeolitas de composición silicogermanato con SBU bien conocidas como son los D4R, el análisis de ^{19}F -MAS-RMN puede dar información sobre el número de átomos de Si y Ge que forman los D4R (**Fig. 3.29**), así como de las ocupaciones preferenciales.^[20,21]

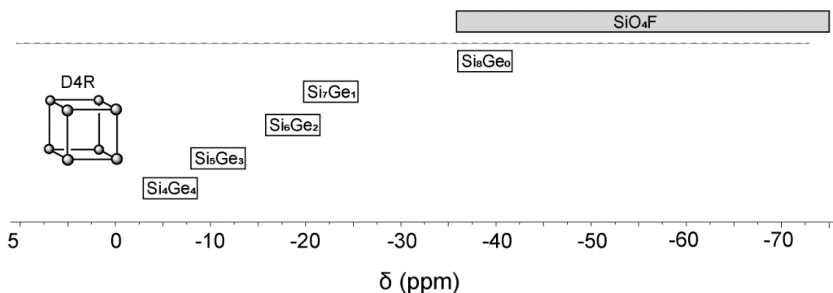


Fig. 3.29. Desplazamientos químicos de ^{19}F -MAS-RMN descritos para zeolitas sintetizadas en medio fluoruro. Desplazamientos observados para la unidad de construcción D4R con diferentes relaciones Si/Ge.

3.4.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite analizar la morfología y la distribución de tamaño de los cristales de las muestras obtenidas. La técnica utiliza un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas que, al interaccionar con la muestra produce una serie de fenómenos como la emisión de: electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), se diferencia de SEM, en el sistema de generación de electrones. La microscopía FESEM, utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0.02-5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en materiales no conductores.

El detector de electrones secundarios SE2, se ha empleado para obtener imágenes FE-SEM de alta resolución y poder estudiar la forma y el tamaño de los cristales, así como la presencia de impurezas o material amorfo en las zeolitas de interés obtenidas. Las muestras se preparan sobre una cinta adhesiva de carbono de doble cara adherida a un porta muestras. El microscopio empleado para tomar las micrografías es un modelo ULTRA55 - ZEISS. Los voltajes utilizados oscilan entre 0.8 y 2 kV dependiendo de la conductividad de la muestra analizada.

Además, este equipo también posee un detector de energía dispersiva de Rayos X (EDS) de la marca Oxford Instruments. Con este sistema se detectan los fotones de RX emitidos por la muestra cuya longitud de onda es característica de cada elemento. De esta manera se

obtiene información analítica, cualitativa y cuantitativa, de áreas de tamaño variable de la superficie de los materiales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Rojas, O. Arteaga, B. Kahr, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11975–11984.
- [2] H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Elsevier Science B.V., **2001**.
- [3] J. Rius, J. F. Piniella, C. Miravittless, *Caracterización de Materiales: Avances Teóricos y Experimentales de La Metodología de La Difracción*, CSIC, Madrid, **1992**.
- [4] L. R. B. Elton, D. F. Jackson, *Am. J. Phys.* **1966**, *34*, 1036–1038.
- [5] C. Baerlocher, L. B. McKusker, 'Database of zeolite structures', can be found under <http://www.iza-structure.org/databases/> **2022**.
- [6] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [7] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 508–513.
- [8] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1999**, *55*, 908–915.
- [9] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* **2008**, *20*, 681–690.
- [10] M. Naderi, *Prog. Filtr. Sep.* **2015**, 585–608.
- [11] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. d. Boer, *J. Catal.* **1964**, *3*, 32–37.
- [12] J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T. J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 405–414.
- [13] W. D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1366–1373.
- [14] K. Horvath, G. and Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan* **1983**, *16*, 470.
- [15] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [16] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *194*, 153–167.
- [17] J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 158–162.
- [18] T. Willhammar, A. W. Burton, Y. Yun, J. Sun, M. Afeworki, K. G. Strohmaier, H. Vroman, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13570–13573.
- [19] C. A. Fyfe, A. R. Lewis, J. M. Che, H. Grondey, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12210–12222.
- [20] T. Blasco, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, J. A. Vidal-Moya, C. M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2634–2642.
- [21] Y. Wang, J. Song, H. Gies, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1421–1433.

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO
CATIONES DERIVADOS DE
BICICLOPIRROLIDINA COMO ADEs

Zeolita ITQ-69

4.1 INTRODUCCIÓN

En la última década, las zeolitas de poro pequeño (3.5 - 4.5 Å) han recibido especial atención por parte de la comunidad científica en comparación con zeolitas de poro grande y mediano, que históricamente habían dominado la literatura (**Fig. 4.1**). El interés en estos materiales reside en su potencial aplicación en procesos industriales de gran relevancia. Entre estas aplicaciones destacan la reacción de metanol a olefinas (MTO),^[1] la reducción catalítica de NOx en gases de combustión (SCR)^[2] y la separación de hidrocarburos ligeros.^[3]

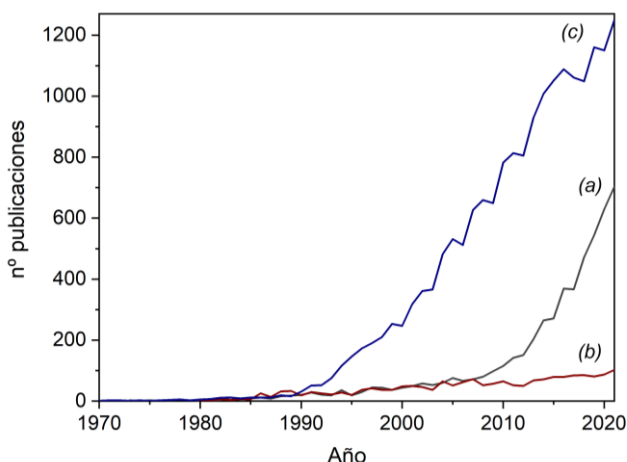


Fig. 4.1. Número publicaciones recopiladas en la base de datos Scopus para a) “Small-pore zeolite”, b) “Medium-pore zeolite” y c) “Large-pore zeolite”.

La obtención de estos materiales se puede abordar mediante diversas estrategias y con enfoques sintéticos que incluyen desde la imitación geotérmica, al uso de ADEs (orgánicos y/o inorgánicos) o la condensación topotáctica.^[4,5] La primera estructura zeolítica de poro pequeño (8R) obtenida empleando un agente director de estructura orgánico fue EAB (8 x 8R) en 1970, para la cual se empleó tetrametilamonio (TMA⁺) y cationes sodio (Na⁺) dando lugar a esta

zeolita cuya estructura presenta cavidades de tamaño medio.^[6] Otro ejemplo destacable de esta estrategia de síntesis mediante agentes directores de estructura orgánicos es la síntesis de zeolita SSZ-13 (CHA) (8 x 8 x 8R). Este material se prepara en un rango muy amplio de relaciones Si/Al usando como ADE un catión voluminoso: N,N,N-trimetil-1-adamantil-amonio (ADAM).^[7]

En la actualidad, la IZA recopila 82 zeotipos de tamaño de poro pequeño. Sin embargo, la modificación de las zeolitas conocidas y la obtención de nuevas que mejoren los procesos en los que se pueden emplear, continúa siendo objeto de estudio en la ciencia de las zeolitas. De la misma forma, el desarrollo de nuevos cationes orgánicos, supone actualmente la estrategia más empleada para el desarrollo y modificación de las mismas y resulta especialmente relevante en la obtención de nuevas estructuras zeolíticas.^[8]

La complejidad estructural cada vez mayor de estas moléculas (rígidas, voluminosas, policíclicas, etc.) demanda de rutas orgánicas con un mayor número de etapas que, a su vez, incluyen reacciones orgánicas específicas. Entre las reacciones orgánicas más frecuentes que podemos encontrar en el desarrollo de nuevos ADEs en las últimas décadas, destacan las reacciones de cicloadición.

Las cicloadiciones son reacciones orgánicas en las que dos sistemas con electrones π reaccionan para dar un sistema cíclico. Durante el proceso se forma uno o varios enlaces σ . Estas reacciones se clasifican en función del número de electrones π involucrados. Así, una cicloadición [m+n] es aquella en que uno de los sistemas aporta "m" electrones π , mientras que el otro aporta "n" electrones π (**Fig. 4.2.**). La cicloadición más conocida es la [4+2] o *reacción de Diels-Alder* en la que un dieno reacciona con otro alqueno para formar un ciclohexadieno. Otro ejemplo importante, es la cicloadición [2+2] para la formación de ciclobutanos. Esta cicloadición tiene la particularidad de llevarse a cabo en condiciones fotoquímicas y no en condiciones térmicas.^[9] Finalmente, destaca la cicloadición [3+2] al constituir uno de los métodos más eficaces para obtener heterociclos de cinco miembros.^[10]

Este tipo de reacciones orgánicas se ha utilizado con cierta frecuencia en el diseño de ADEs orgánicos para la síntesis de zeolitas, debido a su versatilidad, escalabilidad y buen rendimiento. Además, los reactivos involucrados en las reacciones de cicloadición se seleccionan para que el compuesto resultante presente una relación C/N adecuada, una estructura preferentemente rígida y con una conformación estérica determinada. Algunos ejemplos de zeolitas obtenidas empleando ADEs sintetizados mediante cicloadiciones son: ITQ-37(ITV), SSZ-61 (SSO), SSZ-36 (ITE), etc.^[11] cuyos ADEs orgánicos pueden verse en la **Tabla 1.1**.

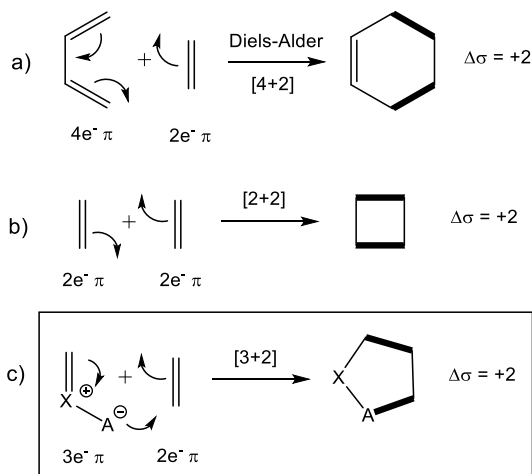


Fig. 4.2. Reacciones de cicloadición empleadas en la síntesis de ADEs. a) cicloadición [4+2], b) cicloadición [2+2] y c) cicloadición [3+2].

Por otro lado, un buen número de las zeolitas cristalizan mediante el uso de ADEs que contienen heterociclos alifáticos de cinco miembros. Los anillos de cinco miembros, debido a su rigidez, suelen tener un efecto director de estructura superior a sus análogos de seis miembros en la síntesis de zeolitas. Recientemente, el Instituto de Tecnología Química (ITQ) ha desarrollado dos nuevas zeolitas, ITQ-55^[12] e ITQ-62^[13], empleando un dicatión bicíclico formado

por dos anillos de cinco miembros condensados cuya estructura se muestra en la **Fig. 4.3**.

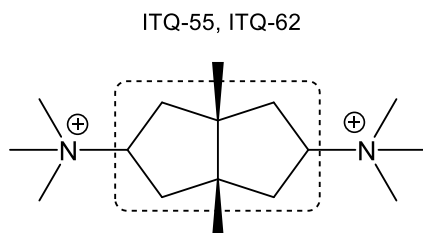


Fig. 4.3. Estructura del catión *N2,N2,N2,N5,N5,N5,3a,6a-octametil-octahidro pentaleno-2,5-diamonio* empleado como ADE en la síntesis de ITQ-55 e ITQ-62. Dentro del rectángulo se enmarcan los ciclos de cinco miembros condensados.

4.2 PLANTEAMIENTO

Teniendo en cuenta la información anterior, el presente capítulo se centra en el diseño de agentes directores de estructura orgánicos obtenidos a partir de cicloadiciones y en su empleo como ADEs en la síntesis de zeolitas. En concreto, se presentan cuatro dicaciones amonio sintetizados a partir de una reacción de cicloadición [3+2] como primera etapa de síntesis. Todos ellos, contienen un sistema bicíclico compuesto por pirrolidinas similar a la molécula orgánica mencionada empleada como ADE para la obtención de las zeolitas ITQ-55 e ITQ-62.^[13,14] La elección de heterociclos con dobles anillos de cinco miembros, se realiza además, considerando una mayor rigidez estructural frente a otros ciclos de mayor tamaño como los de seis o siete miembros, mucho más flexibles y *a priori* menos selectivos.

La estructura de los dicaciones amonio utilizados en este trabajo pueden verse en la **Fig. 4.4**. Todos ellos, presentan un tamaño relativamente pequeño y una relación C/N entre 5 y 7. La selección de estas moléculas tiene como objetivo

fundamental la obtención de nuevas zeolitas de poro pequeño y la incorporación de aluminio en las mismas para su uso en catálisis.

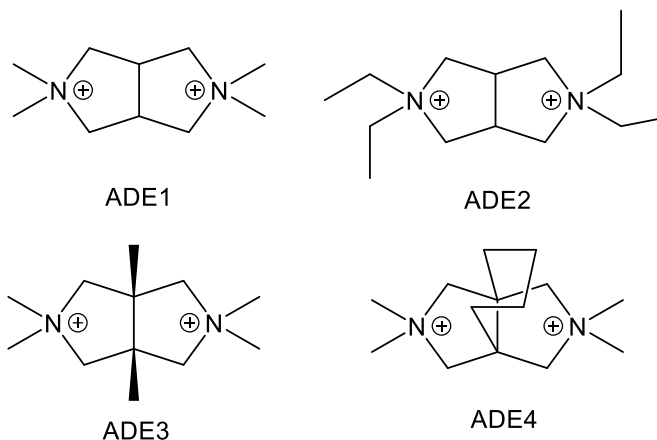


Fig. 4.4. Dicationes amonio derivados de biciclopirrolidina, utilizados como ADEs.

El diseño de las moléculas incluye la separación máxima entre cargas (N^+) para intentar disminuir las probabilidades de descomposición en el medio de síntesis. Esta descomposición se ha observado durante la presente tesis doctoral en otros dicationes sintetizados con grupos amonio a distancia de dos o menos carbonos.

Por otro lado, la incorporación de diferentes sustituyentes tanto sobre el N cargado como sobre los C comunes a los ciclos, tiene como objetivo estudiar el efecto que puede provocar las variaciones estéricas de los cationes en la cristalización de materiales microporosos. Entre las modificaciones, destaca la presencia de un tercer ciclo de seis miembros en ADE4 con el objetivo de añadir una dimensionalidad extra en la molécula orgánica. Este concepto ha resultado anteriormente exitoso en el diseño racional de ADEs para obtener zeolitas tridireccionales.^[15]

4.3 RESULTADOS GENERALES

Todos los dicaciones amonio sintetizados fueron estables durante al intercambio aniónico con resina Amberlite. Su estabilidad en disolución, en forma de hidróxidos (HO^-) durante varias semanas, se analizó mediante la determinación del pH y la realización de espectros de RMN de ^1H periódicamente. Todos ellos fueron empleados como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas en un amplio rango de composiciones de gel y condiciones de cristalización. Por motivos de claridad no se detallan todos los experimentos llevados a cabo. Los resultados más relevantes se resumen en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Fases obtenidas utilizando ADE1, ADE2, ADE3 y ADE4 como agentes directores de estructura

Condiciones	Composición	ADE1	ADE2	ADE3	ADE4
175°C, 7d	Si	Am	Am	Am	Am
175°C, 20d	Si	AST	Am	Am	Am
150°C, 3d	Si/Ge = 2	Am, BEC+ FD1 ^[1]	BEC	AST	AST
150°C, 7d	Si/Ge = 2	BEC, FD1 ^[1]	BEC	AST	AST
175°C, 14d	Si/Al = 25	Am	BEA	Am	Am
175°C, 20d	Si/Al = 25	RUT	BEA	RUT	Am
175°C, 15d	Si/Al = 50	RUT	BEA	MTN	Am
175°C, 20d	Si/B = 25	Am	Am	-	-

Las síntesis se llevaron a cabo en medio fluoruro empleando geles de síntesis de la siguiente composición: $x \text{SiO}_2 : 1-x \text{GeO}_2 : y \text{T}^{\text{III}}_2\text{O}_3 : 0.25 \text{ADE}(\text{OH})_2 : 0.5 \text{HF} : 5 \text{H}_2\text{O}$; siendo x e y los valores correspondientes con las relaciones mostradas. T= Al o B. Am = Material amorfo [1] FD1: Fase desconocida 1.

En las condiciones de síntesis estudiadas, todos los ADEs orgánicos tienen comportamiento similar cuando se emplean en geles con composición puramente silíceo y en forma de borosilicato. Los productos obtenidos, generalmente son materiales amorfos (Am), mientras que a tiempos muy elevados (≥ 20 días) se obtienen fases densas y clatrasiles como octadecasil

(AST). Los clatrasiles son una familia de silicatos con cavidades de acceso limitado por anillos menores a 8 miembros (8R). Estos materiales son considerados zeolitas de dimensionalidad 0, ya que el acceso al interior resulta muy limitado.^[16] Existen pocos ejemplos de síntesis de clatrasiles mediante compuestos orgánicos de tamaño considerable y en general su formación, suele asociarse a la descomposición del orgánico en fragmentos del ADE más pequeño que favorecen su cristalización.

Respecto a la introducción de Ge en los geles de síntesis, ADE3 y ADE4 nuevamente dirigen hacia la formación de clatrasiles (AST). Sin embargo, ADE1 y ADE2 dirigen hacia la formación de Polimorfo C de la zeolita Beta (BEC). La zeolita BEC cristaliza de forma habitual con un gran número de ADEs en presencia de germanio, medio fluoruro y una concentración baja de agua en el gel de síntesis.^[17] Esta zeolita contiene dos dobles anillos de 4 miembros (D4R) por celda unidad, resultando esta unidad secundaria de construcción muy favorecida en estas condiciones debido a la localización preferencial del Ge en ella y la presencia de F en el interior.^[18] Además, cuando se emplea ADE1, junto a BEC se identifica un patrón de difracción asociado a una fase sin aparente equivalencia en la base de datos de la IZA que llamaremos FD1. Esta mezcla de fases resultó en un estudio más amplio de condiciones de síntesis y composiciones de gel con el objetivo de aislar y estudiar la fase desconocida FD1, que resultaría ser una nueva zeolita (ITQ-69) como veremos más adelante.

La incorporación de Al en los geles de síntesis no tiene un efecto tan claro en los productos obtenidos. Mayoritariamente, estos sólidos cristalizan en forma de clatrasiles (RUT, MTN) para ADE1 y ADE3 y zeolita Beta para ADE2, en varias relaciones Si/Al y diferentes condiciones de tiempo y temperatura. Debido a que los materiales son bien conocidos, no se han estudiado en profundidad. La introducción de Al empleando ADE4 da lugar a la formación de sólidos amorfos (Am). Los difractogramas de RX de algunas de la muestra obtenidas se muestran en la **Fig. 4.5**, junto a los patrones empleados como referencia.

Aunque el número de experimentos llevados a cabo con los ADEs derivados de biciclopirrolidina, es muy superior al mostrado en la **Tabla 4.1**, la variación en la cantidad orgánico (ADE/T) entre 0.5 y 0.4, la cantidad de agua (H_2O/T) entre 5 y 15, la variación en la temperatura (150 - 175), así como la variación en la naturaleza de los precursores: TEOS, LUDOX AS-40, $Al(OH)_3$, $Al[OCH(CH_3)_2]_3$, HF, NH_4F , etc. no se obtienen grandes diferencias en los productos finales en las condiciones estudiadas.

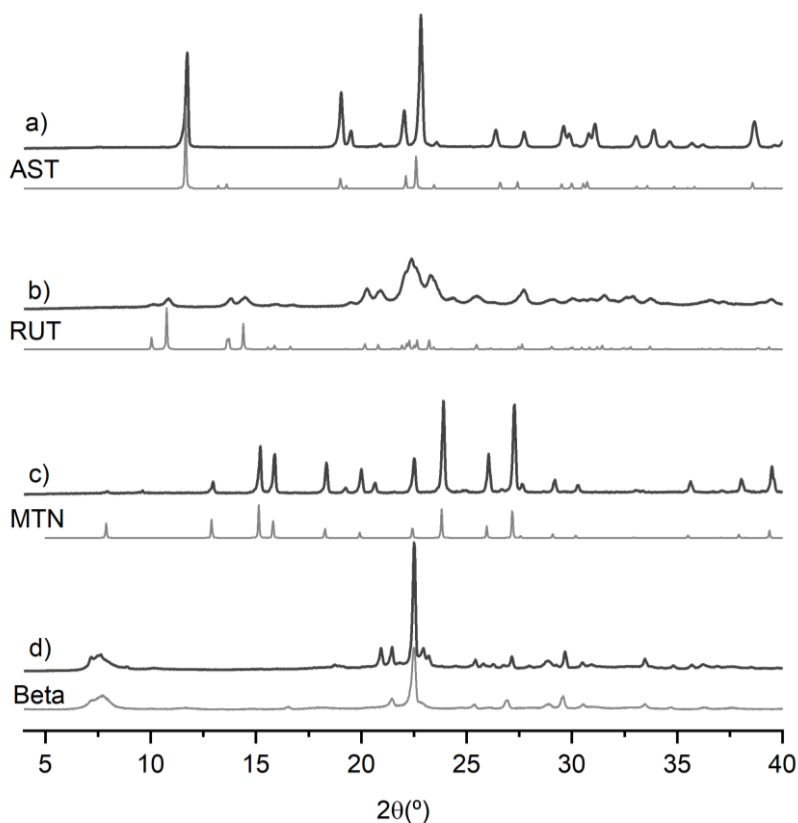


Fig. 4.5. Difractogramas de RX de varios materiales obtenidos junto a los patrones de referencia de la IZA: a) Silicato AST empleando ADE1, b) aluminosilicato RUT empleando ADE1, c) aluminosilicato MTN empleando ADE3 y d) zeolita Beta en forma de aluminosilicato con ADE2.

Con estos resultados generales, se puede confirmar el potencial que tienen los derivados de biciclopirrolidina - obtenidos sintéticamente a partir de reacciones de cicloadición - para dirigir la cristalización de zeolitas. En el **Anexo II** se muestran todas las zeolitas obtenidas en este capítulo junto con los ADEs que favorecen su cristalización.

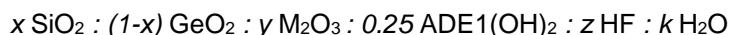
4.3.1 ZEOLITA ITQ-69

Como se ha comentado anteriormente, en algunas condiciones de síntesis en presencia de ADE1 se obtuvo una mezcla de fases que contenía un patrón de difracción no identificado en la base de datos de zeolitas. Esta fase (FD1) se observó por primera vez junto a la zeolita BEC en geles de síntesis con composición de germanosilicatos, empleando aniones fluoruro como agente movilizante de las especies inorgánicas y geles concentrados.

Así, en este apartado, se detalla el rango de composiciones del gel de síntesis y condiciones de síntesis en los que se obtiene la fase FD1, denominada zeolita ITQ-69, así como su caracterización, resolución estructural y un estudio de sus propiedades de adsorción.

4.3.1.1 Estudio de condiciones de síntesis empleando ADE1

Los experimentos se realizaron tanto en medio fluoruro como en medio básico y a temperaturas y tiempos variables entre 135 - 175°C y 1 - 35 días, respectivamente. La cristalización se llevó cabo en estufas provistas de sistemas de rotación de los autoclaves. La composición general de los geles de síntesis empleados fue la siguiente:



donde “x” e “y” y “k” se ajustan a las relaciones mostradas en la **Tabla 4.2** y **Tabla 4.3**, “z” es 0 para las síntesis en medio básico y 0.5 para la síntesis en

medio fluoruro. En la **Tabla 4.2.** se muestran los resultados de las síntesis más relevantes llevadas a cabo en medio fluoruro.

Tabla 4.2. Condiciones experimentales de síntesis más relevantes junto con las fases obtenidas empleando ADE1 como agente director de estructura en medio fluoruro.

Exp.	Muestra	Si/Ge	k ($H_2O/T^{[a]}$)	$T^{[a]}/M^{*3}$	Tiemp. (d)	Temp. (°C)	Productos ^[b]	Rdto. (%) ^[c]
4.1	-	∞	5	-	12	175	AST	N/C
4.2	-	∞	5	50	12	175	RUT	74
4.3	-	∞	5	25	12	175	RUT	70
4.4	-	1	5	-	4	175	BEC + ITQ-69	89
4.5	-	1	5	-	7	175	ITQ-69 + BEC	86
4.6	-	1	5	-	12	175	ITQ-69 + (BEC)	75
4.7	-	1	5	-	17	175	ITQ-69 + (BEC)	68
4.8	-	1	5	-	21	150	ITQ-69	45
4.9	-	1	5	50	12	175	ITQ-69	60
4.10	-	10	5	-	12	175	BEC + Am	N/C
4.11	-	5	5	-	12	175	BEC + ITQ-69	90
4.12	-	2	5	-	12	175	ITQ-69 + BEC	82
4.13	-	1	5	-	12	175	ITQ-69 + (BEC)	75
4.14	-	0.5	5	-	12	175	ITQ-69	54
4.15	Ge- ITQ-69	0	5	-	12	150	ITQ-69	10 ^[d]

[a] $T = (Si+Ge)$; $M^{*3} = B$ o Al . El producto resultante es similar para ambos [b] Am = material amorfo. Las fases que aparecen entre paréntesis corresponden a cantidades pequeñas, [c] El rendimiento de sólidos se calculó asumiendo que el 17% de orgánico se incorpora al sólido final. N/C: No calculado [d] El rendimiento de ITQ-69 pura germania oscila entre el 0 y el 10%

El empleo de ADE1 en geles que no contengan Ge dirige hacia la formación de sólidos amorfos o clatrasiles (AST, RUT) (exp. 4.1 - 4.3). La variación de condiciones, así como la utilización de múltiples precursores de SiO_2 , hasta la fecha, no han permitido la obtención de la zeolita en su forma puramente silíceo o sin la presencia de Ge en el gel de síntesis. Por otro lado, los estudios cinéticos de cristalización permitieron aislar la fase FD1 - a partir de

ahora zeolita ITQ-69 - con gran cantidad de Ge en el gel de síntesis ($\text{Si/Ge} = 1$), a tiempos largos de cristalización (exp. 4.8). El análisis del rendimiento de los materiales, sugiere que la zeolita ITQ-69 podría obtenerse de forma pura tras la disolución de la fase BEC en el medio de síntesis. Así, los sólidos constituidos por mezclas de ambas fases (ITQ-69 y BEC) alcanzan rendimientos de síntesis del 90%, mientras que la fase ITQ-69 se obtiene pura, únicamente con rendimientos inferiores al 55% y a tiempos largos. Además, como se muestra en la **Fig. 4.6**, la cantidad de BEC presente en las mezclas de ITQ-69 y BEC, resulta proporcional a la disminución del rendimiento de los sólidos finales recuperados.

Adicionalmente, se obtuvo la zeolita ITQ-69 con varias relaciones Si/Ge en el gel de partida cuyos valores fueron, desde $\text{Si/Ge} = 5$ hasta su forma puramente germania ($\text{Si/Ge} = 0$), es decir, sin la presencia de Si en el material (exp. 4.11 - 4.15). Sin embargo, la zeolita coexiste frecuentemente con BEC salvo en composiciones de elevado contenido en Ge, donde se obtiene como fase pura. En la **Fig 4.6**. se muestran los difractogramas de RX de varias de las muestras obtenidas.

La incorporación de elementos trivalentes (Al^{+3} y B^{+3}) en diferente proporción en los geles de síntesis con Ge también dirigen hacia la formación de zeolita ITQ-69 (exp. 4.9), aunque no se incorporan en el material final. El análisis químico de los sólidos obtenidos y de las aguas de lavado, indica que los metales permanecen en disolución en el medio de síntesis en todos los experimentos realizados en los que se introducen elementos trivalentes.

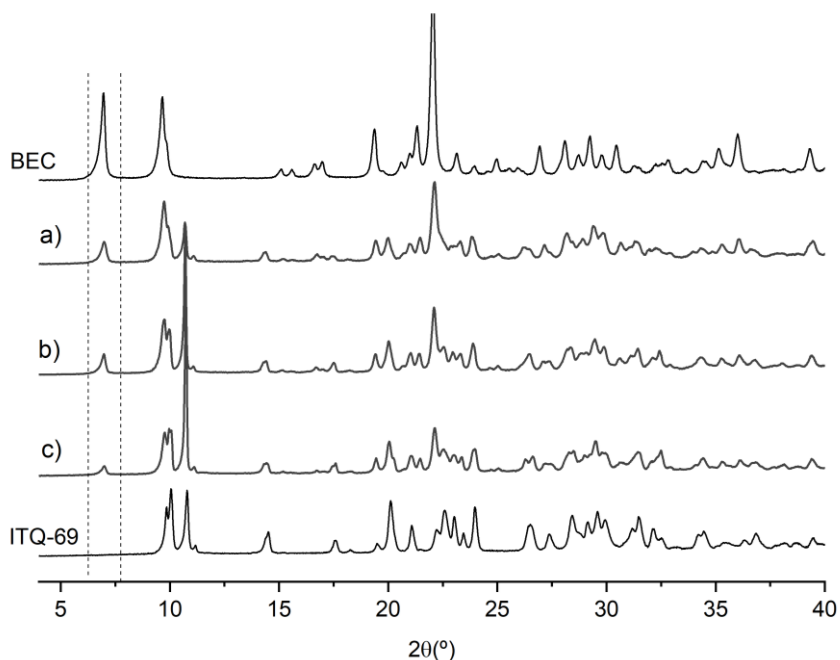


Fig. 4.6. Difractogramas de RX empleando ADE1 como agente director de estructura en geles con ratio Si/Ge = 1, donde se obtienen diferentes mezclas de BEC e ITQ-69 a) exp. 4.5 (7d, 86%), b) exp. 4.6 (12d, 75%) c) exp. 4.7 (17d, 68%). Comparación con los patrones de las fases puras BEC e ITQ-69 (exp. 4.8).

Por otro lado, la síntesis de zeolita ITQ-69 en forma puramente germania (Ge-ITQ-69) se repitió muchas veces y su obtención presentó baja reproducibilidad (exp. 4.15). Los rendimientos oscilaron entre 0% y 10%, es decir, con frecuencia no cristaliza ningún sólido durante la síntesis y todo el Ge permanece en disolución, incluso a pesar de la introducción de siembra en el medio de síntesis. Estos bajos rendimientos observados se asocian a la elevada solubilidad que presentan los germanatos comparados con sus homólogos silicatos o silicogermanatos.^[16]

El análisis mediante espectroscopia de ^{19}F -MAS-RMN de las muestras de zeolita ITQ-69 obtenidas como fases puras indicaron que el flúor, como sucede con el Al y el B, no se incorporaba a la estructura de la zeolita ITQ-69 a pesar de

estar presente en grandes cantidades como agente movilizante. Por otro lado, las muestras que contienen BEC como impureza sí que presentan señales debidas a la presencia de F en los espectros de ^{19}F -MAS-RMN. Este resultado motivó la realización de un estudio de condiciones de síntesis en ausencia de aniones fluoruro como agente movilizante. Los resultados de las síntesis más relevantes, se muestran en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3. Condiciones experimentales de síntesis más relevantes junto con las fases obtenidas empleando ADE1 como agente director de estructura en medio básico.

Exp.	Muestra	Si/ Ge	k ($\text{H}_2\text{O}/\text{T}^{[a]}$)	T/Al ⁺³	Tiemp. (d)	Temp. (°C)	Productos ^{[b][c]}	Rdto. (%) ^[d]
4.16	-	∞	5	-	12	175	Am	N/C
4.17	-	∞	5	50	12	175	Am	N/C
4.18	-	∞	5	25	12	175	Am	N/C
4.19	-	1	5	-	1	150	Am	N/C
4.20	-	1	5	-	3	150	Am + (ITQ-69)	N/C
4.21	-	1	5	-	5	150	ITQ-69 + BEC	88
4.22	-	1	5	-	10	150	ITQ-69 + (BEC)	66
4.23	-	1	5	-	21	150	ITQ-69 ^[c]	44
4.24	-	10	5	-	30	175	Am	N/C
4.25	5-ITQ-69	5	5	-	22	150	ITQ-69	65
4.26	2-ITQ-69	2	5	-	19	150	ITQ-69	62
4.27	1-ITQ-69	1	5	-	12	175	ITQ-69	59
4.28	0.5-ITQ- 69	0.5	5	-	12	150	ITQ-69	42
4.29	-	0	5	-	12	150	No solid	-

[a] T = (Si+Ge); [b] Am = material amorfo. [c] Las fases que aparecen entre paréntesis corresponden a cantidades pequeñas, [d] El rendimiento de sólidos se calculó asumiendo que el 17% de orgánico se incorpora al sólido final. N/C: No calculado

Las síntesis en medio básico en ausencia de Ge en el gel de síntesis, dan lugar a sólidos amorfos (exp. 4.16 - 4.18). Por otro lado, con el estudio cinético de la síntesis a partir de geles con alto contenido en Ge, se obtiene el material ITQ-69 en condiciones similares a la síntesis en medio fluoruro (exp. 4.19 - 4.23).

La zeolita ITQ-69 cristaliza inicialmente junto con BEC en diferentes proporciones y a tiempos de cristalización largos, la fase BEC aparentemente se redissuelve en el medio - tal y como indica nuevamente los análisis del rendimiento - dando lugar a la zeolita ITQ-69 pura.

Al mismo tiempo, se realizaron otros estudios de optimización de la síntesis del material partiendo de geles de ratio Si/Ge = 1 y modificando la relación de orgánico y la concentración del gel. Los resultados de este estudio se reflejan en la **Tabla 4.4**, donde las relaciones más óptimas a la hora de obtener la zeolita ITQ-69 pura y maximizando el rendimiento fueron: $ADE1(OH)_2/T = 0.25$ y $H_2O/T = 5$.

Tabla 4.4. Estudio de condiciones experimentales de optimización de obtención de la zeolita ITQ-69 empleando ADE1 como agente director de estructura en *medio básico*.

Exp.	Si/Ge	k ($H_2O/T^{[a]}$)	ADE1(OH) ₂	Tiempo (d)	Temp. (°C)	Productos ^[b]	Rdto (%) ^[c]
4.30	1	3	-	12	175	ITQ-69	39
4.31	1	10	-	12	175	Am + ITQ-69	N/C
4.32	1	5	0.30	12	175	ITQ-69	51
4.27	1	5	0.25	12	175	ITQ-69	59
4.33	1	5	0.20	12	175	ITQ-69	33
4.34	1	5	0.15	12	175	Am + (ITQ-69)	N/C

[a] $T = (Si+Ge)$; [b] Am = material amorfo. Las fases que aparecen entre paréntesis corresponden a cantidades pequeñas, [c] El rendimiento de sólidos se calculó asumiendo que el 17% de orgánico se incorpora al sólido final. N/C: No calculado

Así, los resultados obtenidos mediante ADE1 en medio básico son similares a los observados en medio fluoruro, sin embargo, en medio alcalino se obtiene la zeolita ITQ-69 pura sin presencia de BEC con menor cantidad de Ge en el gel de síntesis (ratios Si/Ge desde 0.5 hasta 5). Por otro lado, no ha sido posible obtener zeolita ITQ-69 en composición pura germania al realizar la síntesis en medio básico.

Los difractogramas de RX de las zeolitas ITQ-69 con diferentes ratios Si/Ge, sintetizadas en medio básico junto con la zeolita puramente germania preparada en medio fluoruro (exp. 4.15), se muestran en **Fig. 4.7**. Como se ha comentado anteriormente, el patrón observado para este material no coincide con ninguno de los que aparece en la base de datos de zeolitas de la IZA, por lo que la primera hipótesis es que se trata de una nueva estructura zeolítica. Todas las muestras exhiben un patrón de difracción similar, aunque las más enriquecidas en Ge, presentan una mayor resolución reflejada en el estrechamiento de los picos de difracción. Esto se puede relacionar con la presencia de desorden estructural o con diferencias en los tamaños de cristal que presentan las muestras.

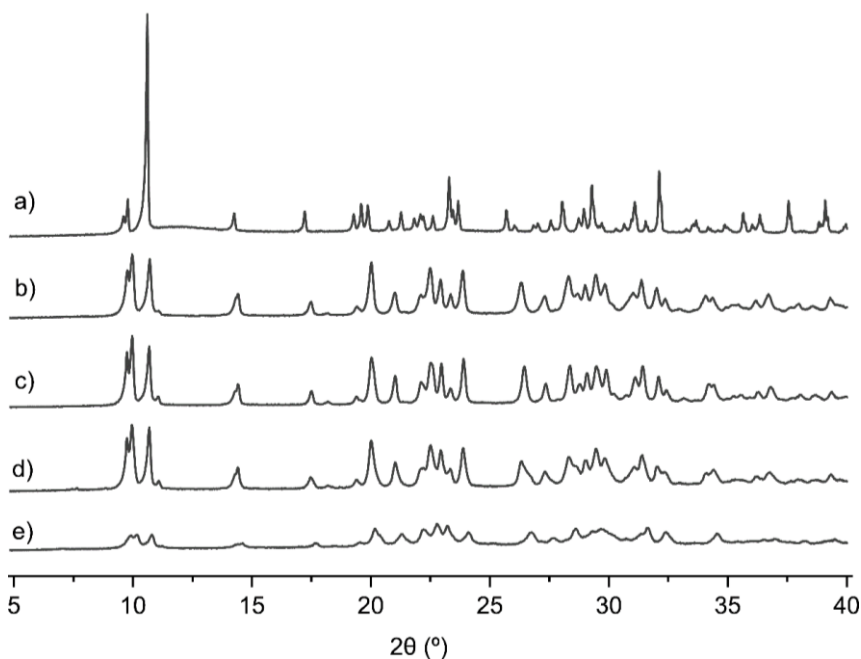


Fig. 4.7. Patrones de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-69 obtenida con ADE1 como agente director de estructura. a) Ge-ITQ-69, b) 0.5-ITQ-69, c) 1-ITQ-69, d) 2-ITQ-69 y e) 5-ITQ-69. El prefijo presente en el nombre, corresponde con la relación Si/Ge en el gel de síntesis. Todas las muestras se preparan en medio básico a excepción de la puramente germanica.

4.3.1.2 Caracterización de la zeolita ITQ-69

Una vez obtenida la zeolita ITQ-69 y estudiado el rango de condiciones en las que se obtiene como única fase, se caracterizaron las muestras con el fin de conocer sus propiedades. La composición preferente para la caracterización exhaustiva de la zeolita ITQ-69 fue la que se obtiene a partir de un ratio de gel Si/Ge = 1 (1-ITQ-69) debido a la buena reproducibilidad de su síntesis y la elevada resolución del difractograma de RX. Además, en varias de las técnicas empleadas, se muestran los resultados obtenidos para composiciones adicionales de la zeolita.

La presencia del catión ADE1 en el interior de la zeolita ITQ-69 fue estudiada mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C y análisis elemental (EA). Como se muestra en la **Fig 4.8**, la zeolita 1-ITQ-69 presenta igual número de resonancias y a desplazamientos químicos muy similares a las observadas en el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto ADE1 disuelto en agua deuterada.

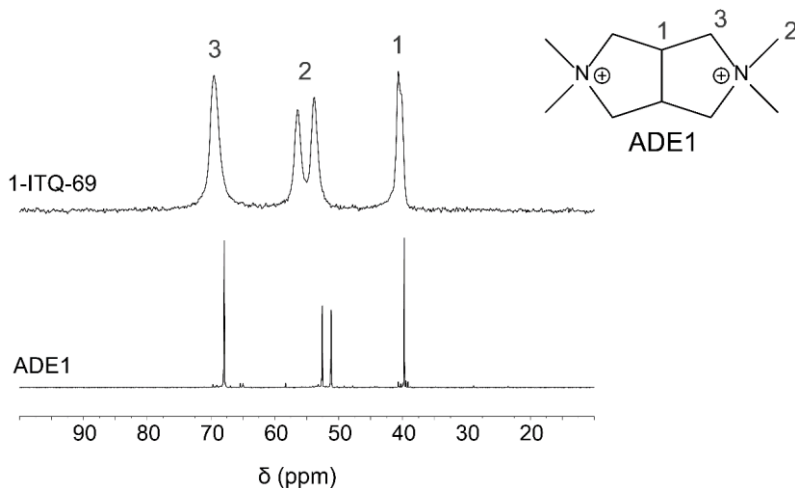


Fig. 4.8. Estructura del compuesto ADE1. Espectros de ^{13}C -RMN de la zeolita 1-ITQ-69 y de ADE1 disuelto en D_2O .

Además, el análisis elemental de ADE1 y de las distintas muestras de zeolita ITQ-69 presentan valores de relación C/N muy similares a los calculados para la molécula orgánica, confirmando la presencia íntegra del catión en el interior del material (**Tabla 4.5**). Por otro lado, los análisis químicos de las diferentes muestras realizados mediante ICP, evidencian una relación Si/Ge experimental menor a la del gel de partida en todas las muestras (**Tabla 4.5**). Este comportamiento es característico en la síntesis de zeolitas que contienen alto contenido en Ge y durante la presente tesis se ha observado en todos los germanosilicatos analizados por ICP, independientemente de la zeolita obtenida.

Tabla 4.5. Composiciones químicas de las diferentes muestras de zeolita ITQ-69 obtenidas mediante ICP y análisis elemental (AE).

Muestra	Si/Ge (gel)	C/N teórico	Análisis químicos (% en peso) ^[b]		Relaciones experimentales	
			SiO ₂	GeO ₂	C/N	Si/Ge
Ge-ITQ-69	0	5	-	80.2	4.9	0
0.5-ITQ-69	0.5	5	14.4	62.1	5.0	0.4
1-ITQ-69	1	5	22.8	55.5	5.0	0.7
2-ITQ-69	2	5	30.4	44.1	5.0	1.2
5-ITQ-69	5	5	42.5	34.4	4.8	2.2

Con el objetivo de analizar el grado de incorporación de Si y Ge a la zeolita ITQ-69 obtenida a partir de distintas relaciones de Si/Ge del gel de partida, se analizaron los rendimientos individuales para cada elemento. Para ello, se comparó el contenido de Si y Ge en las muestras con el empleado en el gel de síntesis a partir de los datos de los análisis químicos y la cantidad de sólido recuperado en la síntesis. De esta manera se obtiene un valor del porcentaje de incorporación para cada uno de los elementos. Los resultados de este estudio se muestran en la **Tabla 4.6**.

Tabla 4.6. Análisis de las incorporaciones individuales de Ge y Si en zeolitas ITQ-69 con diferente composición.

Muestra	Si/Ge (gel)	Si/Ge (ITQ-69)	Rdto. Síntesis (%)	Incorp. Ge (%)	Incorp. Si (%)
Ge-ITQ-69	0	0	<10	<10	-
0.5-ITQ-69	0,5	0,4	42	39	32
1-ITQ-69	1	0,7	59	55	38
2-ITQ-69	2	1,2	62	59	35
5-ITQ-69	5	2,2	65	75	33

El rendimiento de los sólidos se calculó asumiendo una incorporación de orgánico del 17% en peso.

Como se observa en la tabla, las zeolitas ITQ-69 presentan una incorporación de Si que no varía significativamente, alrededor del 35%, independientemente de la composición de partida del gel. Por otro lado, el grado de incorporación de Ge disminuye desde un 75% en la muestra con menor contenido de Ge, a un valor por debajo del 10%, en la zeolita pura germania. Este análisis evidencia la elevada solubilidad de los germanatos en el medio de síntesis comparados con sus homólogos silicatos y justifica el número tan escaso de zeotipos con composiciones exclusivamente germanias y los bajos rendimientos que se obtienen en sus síntesis.^[19,20]

La morfología y el tamaño de cristal de la zeolita ITQ-69 fueron examinados mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las micrografías muestran la presencia de cristales con forma de prisma de gran tamaño ($\geq 5 \mu\text{m}$ lado mayor) para todas las composiciones. Adicionalmente, en la zeolita Ge-ITQ-69, se observan cristales de varias decenas de micras (**Fig. 4.9a**).

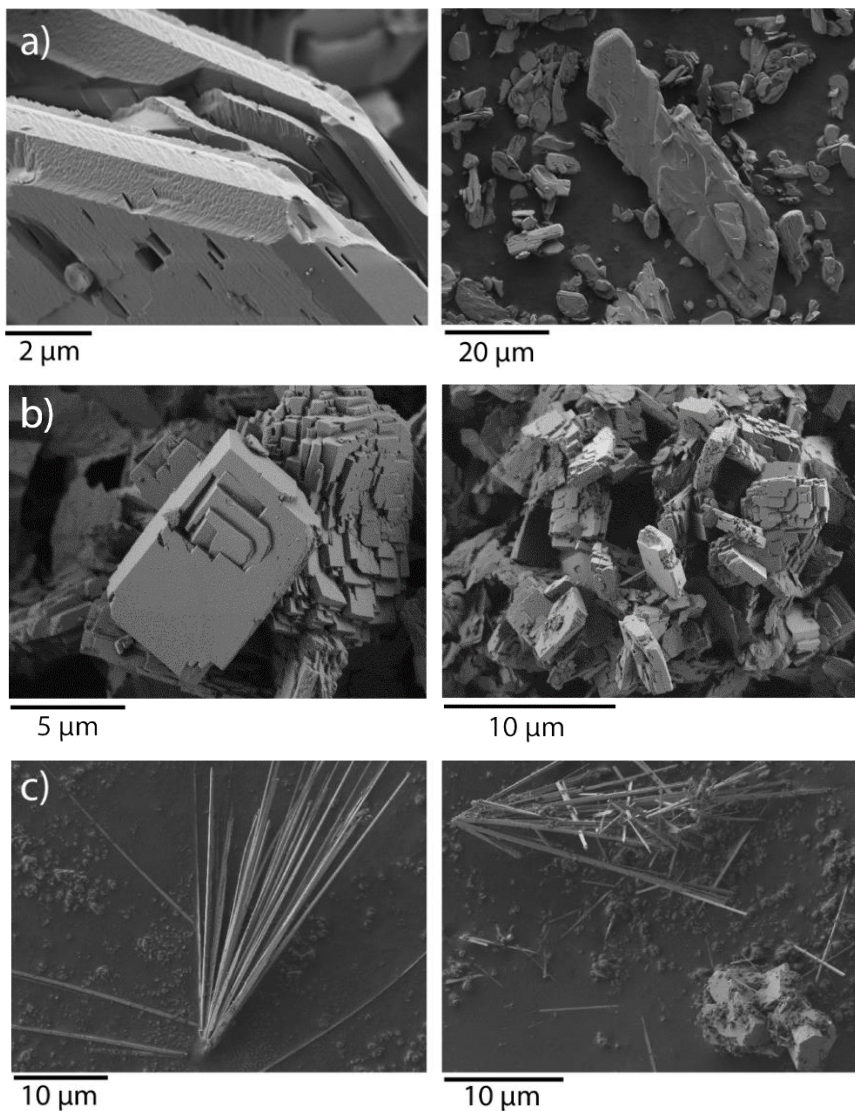


Fig. 4.9. Micrografías obtenidas mediante FE-SEM de las muestras a) Ge-ITQ-69, b) 1-ITQ-69. c) mezcla BEC/ITQ-69 (Exp. 4.5). [*]Las composiciones restantes muestran una morfología similar a la muestra 1-ITQ-69.

Todas las muestras analizadas de zeolita ITQ-69 en forma de germanosilicato presentan una morfología de cristal muy similar a la mostrada en la **Fig. 4.9b**, sin observarse grandes variaciones en el tamaño. Además, en

las muestras de ITQ-69 que contienen zeolita BEC - identificada por difracción de RX - se observó la presencia adicional de cristales en forma de agujas de varias micras de longitud. Estos cristales cuya morfología es característica de la zeolita BEC,^[21] se muestran en la **Fig. 4.9c**.

El gran tamaño de algunos de los cristales presentes en las muestras de zeolita Ge-ITQ-69 junto a su elevada cristalinidad, permitieron el análisis del material mediante difracción de RX de monocristal y como veremos más adelante, la resolución de la estructura de la zeolita.

El análisis termogravimétrico de la zeolita 1-ITQ-69 presenta una pérdida de peso del 17.5% asociada a la descomposición térmica del catión orgánico ocluido, que tiene lugar en una etapa y a temperaturas comprendidas entre 450 y 750°C. Esta temperatura a la que tiene lugar la calcinación junto con el porcentaje de peso del material, son característicos de zeolitas de poro pequeño y/o medio (8R - 10R). El perfil de la curva obtenida se muestra en la **Fig. 4.10**, siendo similar para las muestras de ITQ-69 con diferente ratio Si/Ge.

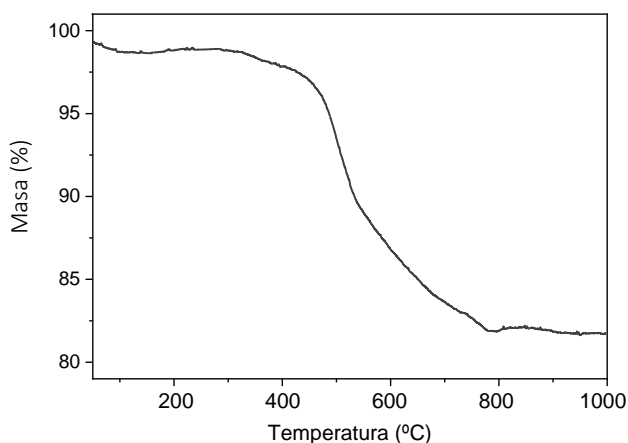


Fig. 4.10. Análisis termogravimétrico (TG) de la muestra 1-ITQ-69

Los germanosilicatos microporosos generalmente presentan una baja estabilidad tras la calcinación cuando se exponen a la humedad ambiental. Por ello, la caracterización textural de la zeolita ITQ-69 se llevó a cabo evitando cualquier contacto con la atmósfera, tanto en el proceso de calcinación como en la manipulación *a posteriori* del sólido. Las muestras de zeolita ITQ-69 se calcinaron a 550°C durante 6h (2.5°C/ min) en un reactor tubular de cuarzo bajo flujo constante de aire seco (40 mL/min).

Las medidas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C de la zeolita 1-ITQ-69 se muestran en la **Fig. 4.11**. El material presenta una isoterma de tipo I, según la clasificación de la IUPAC, asociada a materiales microporosos. Los valores de área BET y del volumen de microporo, calculado con el método t-plot a partir de la isoterma de adsorción fueron de 248 m²g⁻¹ y 0.093 cm³g⁻¹, respectivamente.

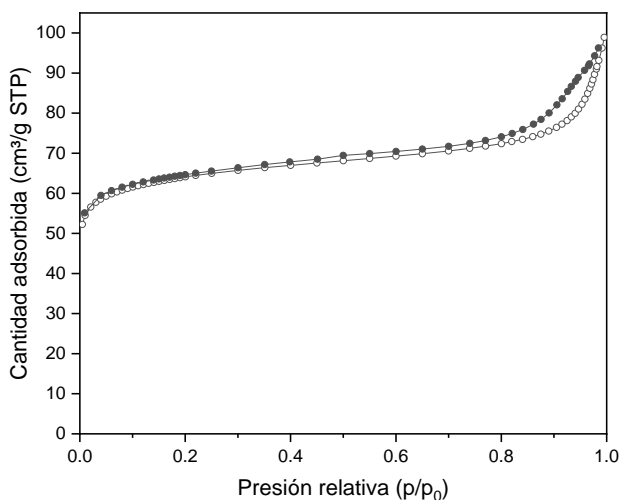


Fig. 4.11. Isotherma de (○) adsorción y (●) desorción de N₂ a -196°C de la zeolita 1-ITQ-69 calcinada.

Por otro lado, la **Fig. 4.12** muestra la isoterma de adsorción de Ar a -186°C y la distribución de diámetros de poro obtenida mediante el método de Horvath-Kawazoe. El diámetro de poro muestra una distribución centrada sobre 5 Å, típicamente observada en zeolitas de 8R y 10R. La **Tabla 4.7** recopila las propiedades texturales obtenidas para la zeolita 1-ITQ-69 y para facilitar su

comparación con otras zeolitas se muestra el cálculo teórico del área superficial y el volumen de microporo para una hipotética zeolita ITQ-69 pura sílice (Si-ITQ-69). Los valores son comparables a zeolitas de poro pequeño con sistema multidimensional de canales pero que no presenten cavidades en su estructura, como por ejemplo la zeolita ITQ-12 e ITQ-32.

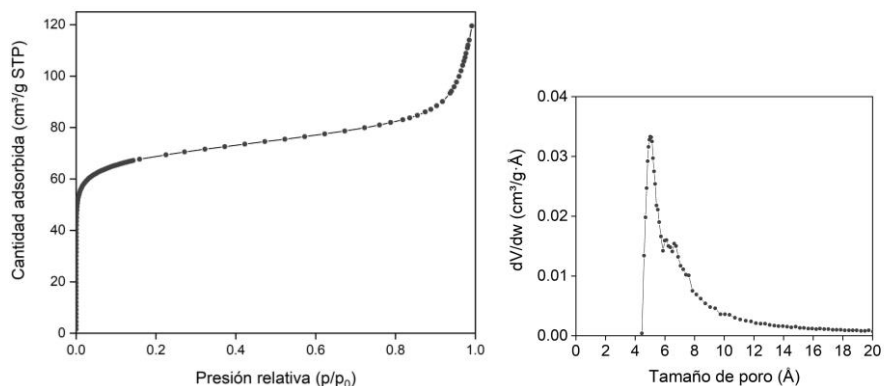


Fig. 4.12. a) Isotherma de Ar a -186°C y b) distribución del tamaño de poro calculado con el método H-K sobre la zeolita 1-ITQ-69 calcinada.

Tabla 4.7. Resumen de los parámetros texturales de la zeolita ITQ-69 y comparación con otras zeolitas de poro pequeño y mediano.

Zeolita	$S_{\text{BET}}^{[a]}$ (m^2g^{-1})	$V_{\text{Mic}}^{[b]}$ (cm^3g^{-1})	$D_{\text{Por}}^{[c]}$ (Å)	Dimens.	Poros	Tamaño poros
ITQ-12 (ITW)	356	0.18	4.8	2D	8 x 8	2.4 x 5.4 3.9 x 4.2
RTH	606	0.22	-	2D	8 x 8	4.1 x 3.8 5.6 x 2.5
ITQ-32 (IHW)	393	0.16	5.1	2D	8 x 8	3.5 x 4.3
ZSM-5 (MFI)	386	0.17	5.1	3D	10 x 10 x 10	5.1 x 5.5 5.3 x 5.6
ITQ-29 (LTA)	695	0.32	6.4	3D	8 x 8 x 8	4.1 x 4.1
1-ITQ-69	248	0.09	5			
Si-ITQ-69 ^[d]	356	0.13	5	¿?	¿?	¿?

[a] Datos obtenidos a partir de la isoterma de N_2 a -196°C . [b] Calculado por el método t-plot. [c] A partir de la isoterma de Ar a -186°C aplicando el método de Horvath-Kawazoe. [d] Hipotética zeolita ITQ-69 con composición puramente silíceica.

4.3.1.3 Estructura de la zeolita ITQ-69

La resolución estructural de la zeolita ITQ-69 se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X de monocristal. El tamaño y la morfología de los cristales que presenta la zeolita ITQ-69 en composición puramente germania permitió la adquisición de datos a 225K, la indexación de los mismos y la resolución de la estructura en un equipo disponible en la Unidad de Raios X de la Universidad de Santiago de Compostela (USC). El cristal seleccionado, pertenece a la muestra de zeolita Ge-ITQ-69 sin calcinar y tiene unas dimensiones de 70 x 40 x 20 μm^3 . La alta cristalinidad de la muestra asociada a la buena resolución observada en el patrón de RX, resultó esencial para la obtención de un conjunto de datos completo de muy alta calidad. El análisis realizado, incluye la indexación, resolución estructural mediante métodos directos y el refinamiento de la estructura. El modelo estructural completo de la nueva zeolita ITQ-69, puede encontrarse en la base cristalográfica de Cambridge con el código de CSD-2056162. Estos datos mostrados en la **Tabla 4.8**, contienen la localización de todos los átomos de la red junto con los átomos correspondientes a ADE1 (exceptuando los H) ocluido en el interior de la zeolita con una resolución de 0.78 Å.

La zeolita ITQ-69 cristaliza con una simetría triclinica, un grupo espacial P-1 y una densidad de red de 15.6 T/1000Å³. Los parámetros de red calculados fueron los siguientes:

$$a = 9.2252(2) \text{ \AA}, b = 9.2383(2) \text{ \AA}, c = 9.9724(2) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 87.159(1)^\circ, \beta = 65.126(1)^\circ, \gamma = 88.309(1)^\circ$$

$$V = 770.08(3) \text{ \AA}^3$$

Tabla 4.8. Coordenadas atómicas, ocupación y parámetro térmico de la zeolita Ge-ITQ-69 sin calcinar.

Átomo	x	y	z	Ocupación	U(eq)
Ge1	0.65980(6)	0.96531(5)	0.88612(5)	1	0.01785(12)
Ge2	0.60164(5)	0.67509(5)	0.08256(5)	1	0.01627(11)
Ge3	0.66884(5)	0.84772(5)	0.32152(5)	0.974(3)	0.01469(15)
Ge4	0.51782(6)	0.85843(5)	0.68134(5)	0.980(3)	0.01595(16)
Ge5	0.33653(6)	0.65897(5)	0.96452(5)	1	0.01969(12)
Ge6	0.04415(5)	0.88005(5)	0.11224(5)	0.973(3)	0.01536(16)
O1	0.5751(4)	0.0953(4)	0.0222(3)	1	0.0371(8)
O2	0.7166(3)	0.7960(3)	0.9417(3)	1	0.0250(6)
O3	0.4125(3)	0.6294(3)	0.0975(3)	1	0.0191(6)
O4	0.7190(3)	0.5206(3)	0.0523(3)	1	0.0242(6)
O5	0.5599(4)	0.7479(3)	0.2541(3)	1	0.0267(7)
O6	0.8688(4)	0.8025(3)	0.2440(4)	1	0.0349(8)
O7	0.6021(5)	0.7911(4)	0.5047(3)	1	0.0349(8)
O8	0.6611(3)	0.9542(3)	0.7070(3)	1	0.0198(6)
O9	0.3525(4)	0.9649(3)	0.6964(4)	1	0.0262(7)
O10	0.4666(4)	0.6945(3)	0.7806(3)	1	0.0211(6)
O11	0.1460(4)	0.7307(3)	0.0184(4)	1	0.0332(8)
O12	0.0	0.0	0.0	1	0.0605(18)
O13	0.1393(3)	0.9610(3)	0.2035(3)	1	0.0224(6)
N1	0.070(4)	0.666(3)	0.612(3)	0.5	0.031(4)
C2	0.176(3)	0.545(3)	0.518(2)	0.5	0.044(5)
C3	0.0899(12)	0.5118(11)	0.4174(10)	0.5	0.0300(19)
C4	0.076(2)	0.348(2)	0.4008(19)	0.5	0.040(4)
N5	0.907(4)	0.335(4)	0.411(3)	0.5	0.033(4)
C6	0.813(3)	0.433(3)	0.5303(18)	0.5	0.043(5)
C7	0.9141(12)	0.5628(12)	0.5044(12)	0.5	0.035(2)
C8	0.907(3)	0.618(3)	0.647(2)	0.5	0.046(5)
C9	0.150(4)	0.816(4)	0.527(5)	0.5	0.059(7)
C10	0.090(3)	0.670(3)	0.755(2)	0.5	0.044(4)
C11	0.900(4)	0.373(3)	0.269(3)	0.5	0.078(8)
C12	0.895(4)	0.187(4)	0.451(5)	0.5	0.065(7)

Los números entre paréntesis corresponden a la desviación estándar en las unidades de la última cifra significativa. U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado y corresponde un parámetro térmico.

El refinamiento de la estructura se ha realizado fijando la ocupación de los diferentes átomos. Los resultados indican la presencia de pequeñas vacantes de átomos en varias posiciones (T3 y T6). Estas vacantes, a pesar de ser muy comunes en zeolitas, suelen resultar muy complejas de localizar.

Respecto a los parámetros térmicos (U), los más elevados se obtienen para los átomos O1 (0.037) y especialmente para el O12 (0.061), situado en el centro de inversión. Un valor mayor de este parámetro, indica una mayor movilidad atómica en la estructura. Junto a estos oxígenos “móviles”, se localizan varias posiciones T con distancias de enlace Ge-O anómalas (2.05 Å) que hacen descartar la presencia de un enlace puente Ge-O-Ge “corriente” (ver **Anexo I**).

Así, la presencia en la estructura de una distancia T-O superior a lo normal sugiere la presencia de un defecto de conectividad en la red estructural localizado en esta posición justificando la neutralidad global del sistema (dos cargas positivas del ADE por celda unidad). Además, los valores de ocupación de 1.0 para el O indicarían necesariamente la presencia de grupos OH o grupos O⁻. La celda unidad de la zeolita Ge-ITQ-69 y los átomos que la componen se muestran en la **Fig. 4.13**. Sobre el átomo O12 se sitúa el centro de inversión correspondiente a la simetría P-1

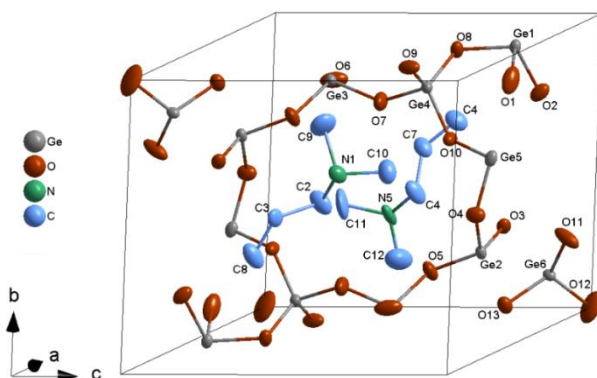


Fig. 4.13. Representación de los elipsoides atómicos (60% probabilidad) en la celda unidad de la zeolita Ge-ITQ-69 junto con la numeración de cada átomo en la misma

La estructura de la zeolita ITQ-69 puede describirse a partir de cajas básicas $[4^25^46^2]$ que incluye dos anillos de 4R unidos entre sí mediante cuatro anillos 5R y dos 6R (**Fig. 4.14a**). Es destacable la presencia del defecto de conectividad comentado anteriormente en el átomo T1, el cual se localiza en el interior de la caja como un par de T1-OH. Las diferentes cajas se unen unas a otras compartiendo el enlace T6-O12-T6, formando una cadena a largo del eje *a* (**Fig. 4.14b**). Debido a imposiciones de la simetría de la red el ángulo promedio T6-O12-T6 es cercano a 180° , lo que apoya nuevamente la idea de un cierto desorden de los átomos de O_{12} alrededor de esa posición para dar ángulos reales físicamente más factibles.

La unión entre cadenas paralelas vecinas, tiene lugar mediante unidades 4R que involucran los átomos de la estructura T3 y T4 a lo largo del eje *c*. Esta unión forma láminas en el plano *ac* (**Fig. 4.14c**). Finalmente, las láminas se apilan a lo largo del eje *b*, de nuevo mediante unidades 4R en los átomos restantes T2 y T5 dando lugar a la estructura tridimensional de la zeolita ITQ-69 (**Fig. 4.14d**).

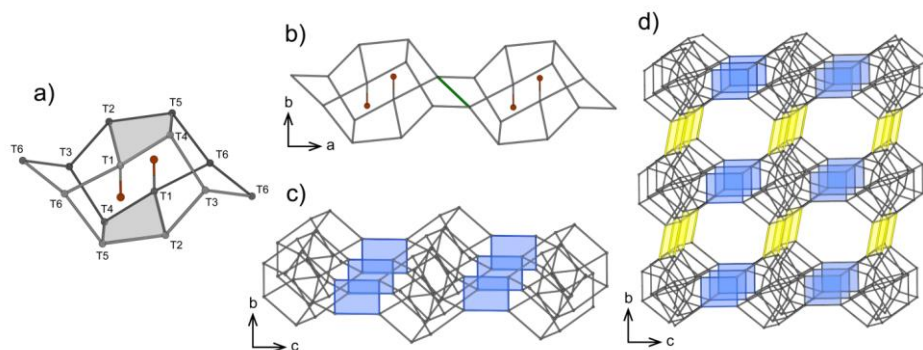


Fig. 4.14. Descripción gráfica de la estructura de la zeolita ITQ-69. Por motivos de claridad no se muestran los O, salvo en el defecto de conectividad. a) caja básica $[4^25^46^2]$ y las diferentes posiciones T (rojo: grupos -OH) b) cadenas a lo largo de eje *a* (verde: enlace compartido entre cajas) c) conexión entre cadenas mediante 4R (azul) en la dirección *c*, formando láminas en la plano *ac*. d) conexión entre láminas mediante 4R (amarillo) en la dirección *b* formando la estructura tridimensional completa.

La estructura completa de la zeolita ITQ-69 presenta un sistema tridireccional (3D) de canales rectos de poro pequeño ($8 \times 8 \times 8R$) con aperturas elípticas 5.4×3.1 , 5.7×2.7 y 6.1×2.1 Å en el eje *a*, *b* y *c*, respectivamente. Las moléculas de ADE se localizaron en las intersecciones de los canales. Las proyecciones de la estructura ITQ-69 a lo largo de los principales ejes cristalográficos y las aperturas de los canales, se muestran en la **Fig. 4.15**.

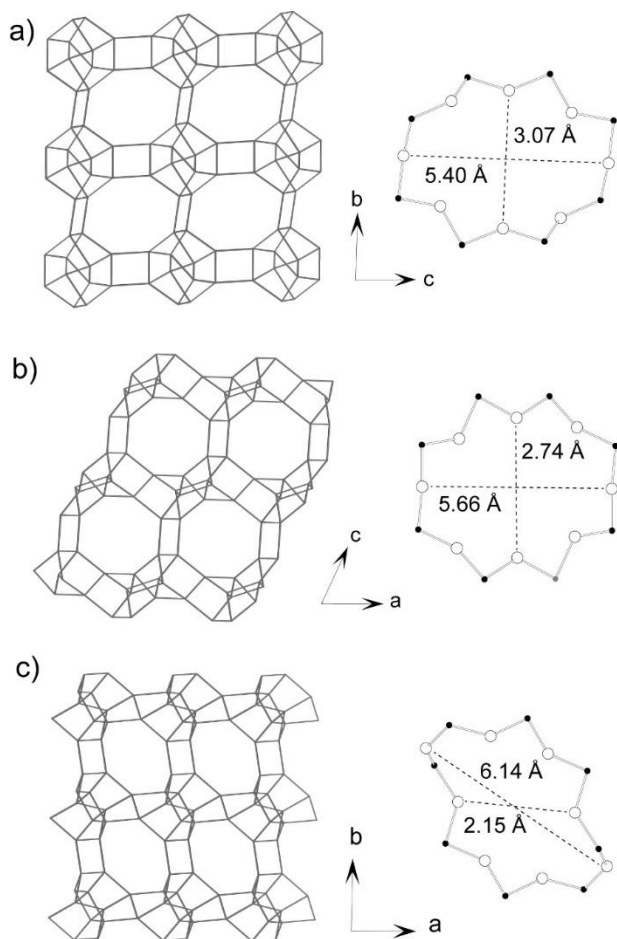


Fig. 4.15. Representación de la estructura de la zeolita ITQ-69, vista a lo largo de los ejes a) [100], b) [010] y c) [001] junto con las aperturas de poro correspondientes (●: Ge, ○: O). Las distancias se han calculado restando 2.7 Å (2 veces, el radio de Van der Waals del oxígeno)

Además, la muestra Ge-ITQ-69 sin calcinar se analizó mediante difracción de rayos X en polvo (PXRD) a temperatura ambiente y el difractograma se refinó utilizando el método de Rietveld. El análisis confirmó que el cristal medido era representativo de toda la muestra y por lo tanto, no había impurezas apreciables en el material. El ajuste a temperatura ambiente entre el patrón de difracción observado y el calculado para la estructura, se muestra en la **Fig. 4.16**.

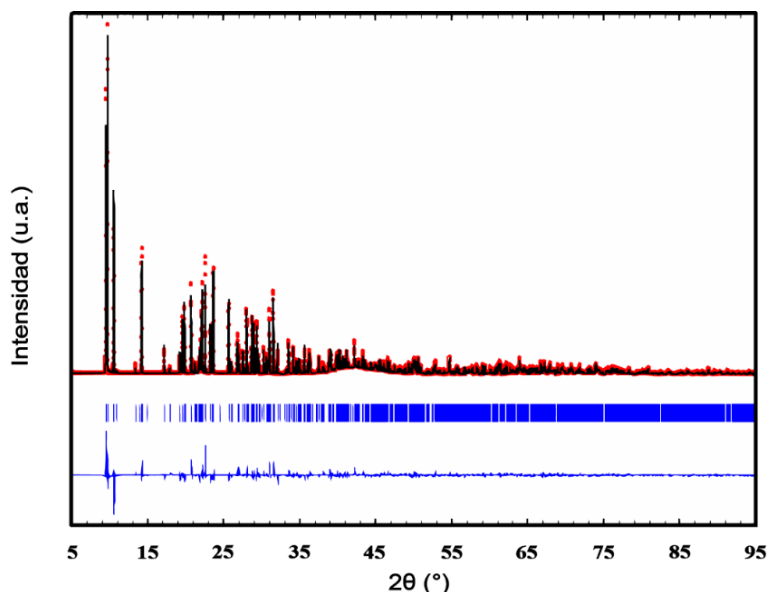


Fig. 4.16. Refinamiento Rietveld de la zeolita Ge-ITQ-69. Patrón de DRX observado (puntos rojos), calculado (línea roja), líneas verticales (reflexiones de Bragg) y diferencia entre observado y calculado (línea azul inferior). Los parámetros residuales del refinamiento fueron $R_{wp} = 0.18$, $R_{exp} = 0.03$, $R_B = 0.11$, $R_F = 0.09$.

La estabilidad térmica de la zeolita ITQ-69 se estudió sobre la muestra 1-ITQ-69 se sometió a un tratamiento de calcinación en aire seco (20mL/min) hasta 600°C en un reactor “*in situ*” acoplado al difractómetro, evitando cualquier contacto con la humedad atmosférica. Los patrones se registraron a diferentes temperaturas y finalmente tras enfriar la muestra calcinada a temperatura ambiente. Los difractogramas obtenidos, se muestran en la **Fig. 4.17**.

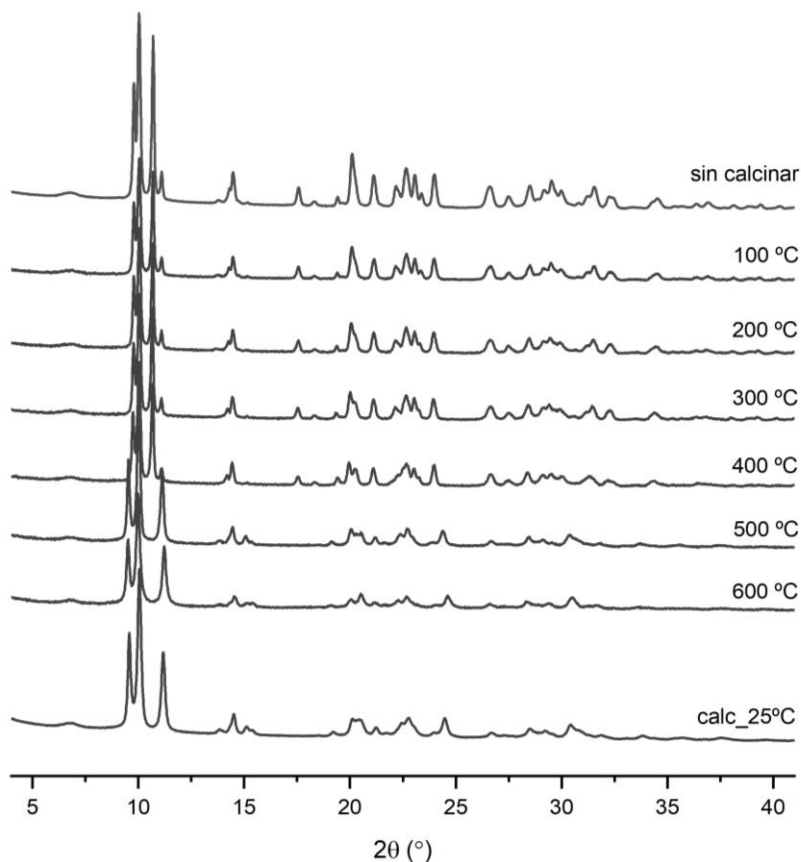


Fig. 4.17. Estudio térmico-estructural de la zeolita 1-ITQ-69 mediante adquisición del patrón de RX *in situ*.

Como se observa en la figura, a partir de 500°C el patrón de DRX varía ligeramente respecto al de la muestra sin calcinar. La desaparición y/o ligero desplazamiento de algunos picos se atribuye a la eliminación del catión orgánico ocluido y a un cierto desorden en la celda unidad tras la calcinación. Este desorden es posiblemente producido por la condensación parcial o total de los grupos Ge-OH, localizados en las posiciones T1 formando puentes Ge-O-Ge, que distorsionarían la caja [4²⁵46²]. A pesar de este desorden parcial, podemos afirmar que la integridad estructural se mantiene mayoritariamente dada la semejanza entre los patrones.

Se llevaron a cabo varios intentos de indexación del difractograma de la zeolita 1-ITQ-69 calcinada y de las restantes muestras de zeolita ITQ-69 con diferente composición. Desafortunadamente, el bajo número de picos y la baja resolución del patrón obtenido, impiden tener parámetros precisos de la celda unidad y por tanto estudiar en detalle, la distorsión de la estructura de la zeolita ITQ-69 tras ser calcinada.

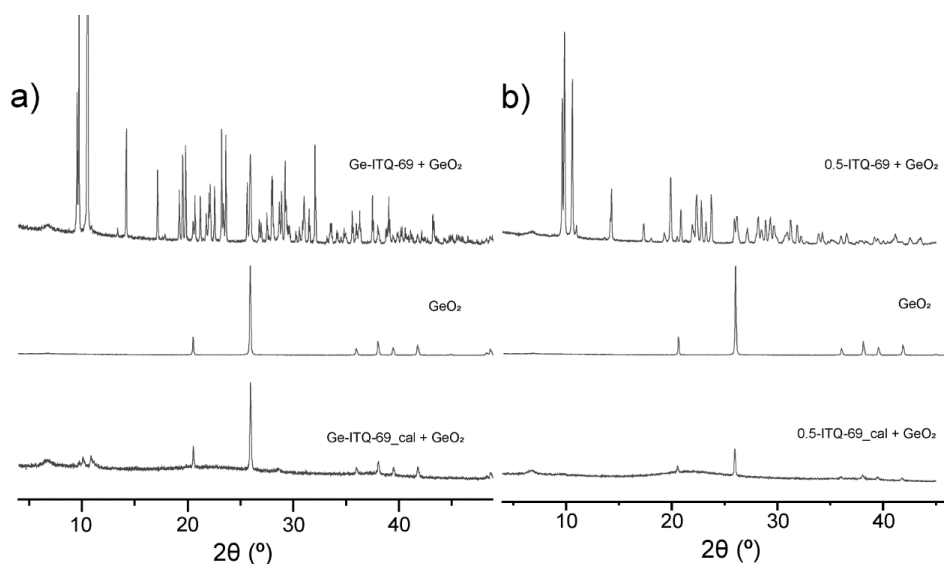


Fig. 4.18. Patrones de difracción de rayos X de las zeolitas sin calcinar y calcinadas a) Ge-ITQ-69 y b) 0.5-ITQ-69 dispersadas en GeO_2 mediante adquisición del patrón de DRX *in situ*.

Las muestras de zeolita ITQ-69 con mayor cantidad de Ge presentan una mejor resolución del difractograma de RX, pero desafortunadamente los materiales no son estables tras la calcinación, incluso evitando el contacto con la atmósfera y realizando las medidas *in situ*. Los difractogramas de RX de las muestras calcinadas Ge-ITQ-69cal y 0.5-ITQ-69cal se muestran en la **Fig. 4.18**. En ambos casos, los materiales se han dispersado sobre GeO_2 para realizar las medidas.

Localización preferencial de átomos T

El análisis Rietveld de los patrones de difracción correspondientes a las zeolitas sin calcinar de las distintas composiciones Si/Ge obtenidas, muestran resultados similares con pequeñas variaciones de los parámetros de celda unidad. El volumen de la celda unidad disminuye ligeramente cuanto mayor cantidad de Si contiene la estructura debido al menor radio atómico del Si, en comparación con el del Ge, tal y como se observa en la **Tabla 4.9** y en la **Fig. 4.19**, donde se representa gráficamente la variación del volumen respecto a la fracción molar de Si en las muestras.

Tabla 4.9. Parámetros de celda obtenidos a partir del análisis de Rietveld para diferentes zeolitas ITQ-69 con distinta composición.

	Ge-ITQ-69	0.5-ITQ-69	1-ITQ-69	2-ITQ-69
a (Å)	9.21812(8)	9.1773(4)	9.1577(4)	9.1710(16)
b (Å)	9.23946(8)	9.1170(4)	9.0872(4)	9.0841(15)
c (Å)	9.99626(9)	9.8611(4)	9.8377(5)	9.8087(17)
α (°)	87.2835(6)	87.807(2)	87.966(3)	87.873(8)
β (°)	64.9775(6)	64.707(2)	64.585(2)	64.679(6)
γ (°)	88.3784(6)	87.741(3)	87.694(3)	87.653(10)
Vol. (Å³)	770.58(12)	745.19(6)	738.68(6)	737.9(2)

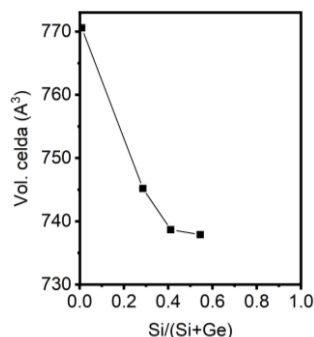


Fig. 4.19. Representación gráfica de la variación del volumen de celda de la zeolita, respecto a la fracción molar de Si obtenida mediante análisis químico.

Este análisis, también ha permitido estudiar la incorporación preferencial de los átomos de Si y Ge en los sitios T concretos de la zeolita ITQ-69, como se observa en otros silicogermanatos.^[22,23] Así, en la **Fig. 4.20.** se representa la fracción de Si en diferentes composiciones de la zeolita ITQ-69 frente a la fracción de Si para cada posición T de la zeolita. En ella, se observa que el sitio T preferido para los átomos de Si corresponde a las posiciones T6 y T3 (azul), átomos T que no forman anillos 4R o T-OH. Esta posición posición T1 (naranja) está ocupada preferentemente por átomos de Ge, donde se encuentran los

átomos T no conectados (**Figura 4.20**). Esta posición genera un defecto de conectividad en la estructura localizado en forma de grupos germanol (Ge-OH). Las posiciones T5, T4 y T2 no presentan una ocupación preferencial (verde) a ninguno de los elementos.

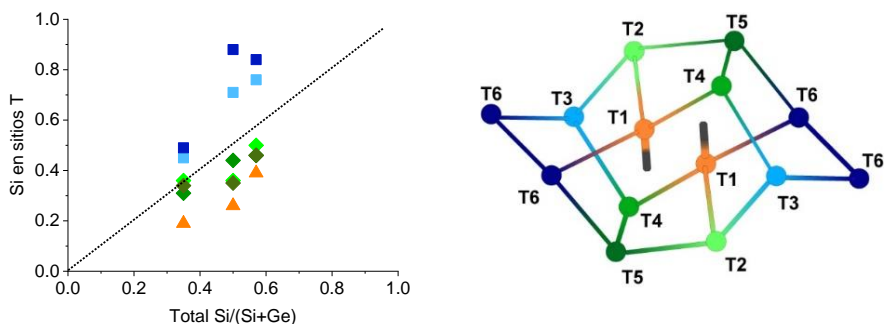


Fig. 4.20. Valores calculados para las fracciones de Si en las diferentes posiciones T a partir del análisis Rietveld de las muestras. Los valores en la gráfica alejados de la línea discontinua indican una ocupación preferencial del Si en exceso (por arriba) o defecto (por debajo).

Adicionalmente, la presencia de grupos Ge-OH está respaldada por la aparición de su banda característica a 3677 cm^{-1} en el espectro de IR en la región de vibraciones de OH, observada en otras zeolitas que contienen Ge,^[24,25] siendo más intensa que la que aparece a 3744 cm^{-1} asignada a los grupos Si-OH. Además, aparecen dos bandas anchas y débiles a ~ 3645 y 3450 cm^{-1} , lo que sugiere la presencia de una cantidad menor de grupos T-OH puenteados (T: Si o Ge). El análisis por IR de la zeolita ITQ-69 calcinada, se muestra en la **Fig. 4.21**.

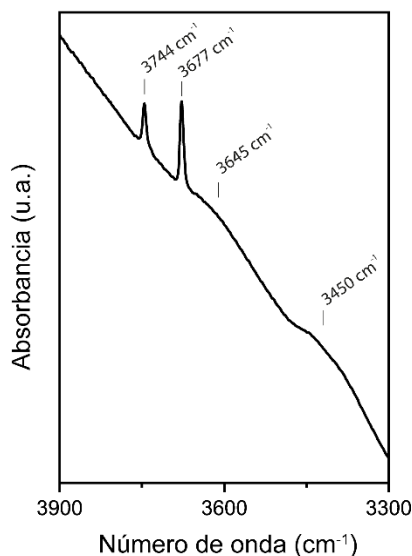


Fig. 4.21. Región del espectro FTIR de la zeolita 1-ITQ-69 calcinada. Medida a temperatura ambiente tras ser calcinada in situ en atmósfera de O₂/Ar a 400°C.

De esta manera, la zeolita ITQ-69 constituye una nueva estructura zeolítica compuesta por un sistema tridireccional de canales rectos de 8R y ausencia de cavidades. El análisis de la estructura, refleja la presencia de un defecto de conectividad (Q3) localizando en el interior de las unidades básicas [4²5⁴6²] que conforman la estructura. Además, su obtención como germanosilicato con diferentes relaciones Si/Ge, permite el estudio de la localización del Ge en las diferentes posiciones T, observándose una posición preferencial del donde se localiza este defecto y los anillos de cuatro miembros contiguos. Por último, a pesar del elevado contenido de Ge, la zeolita ITQ-69 con ratio (Si/Ge ≥ 1) resulta estable frente al proceso de calcinación y consecuentemente resulta posible su estudio como tamiz molecular en aplicaciones en las que se emplean otras zeolitas con estructura similar. En el siguiente apartado se detalla un estudio completo del comportamiento de la zeolita 2-ITQ-69 en presencia de diferentes hidrocarburos ligeros con el objetivo de aplicar el material en procesos de adsorción/separación selectiva

4.3.1.4 Estudio de propiedades de adsorción

Las zeolitas de poro pequeño han demostrado su aplicabilidad en diversas separaciones de interés industrial, tales como: separación CO_2/CH_4 , separación de olefinas ligeras de parafinas ligeras (principalmente etano/etileno y propano/propileno) o la separación de hidrocarburos C4 lineales.^[12,26–31] Por ello, teniendo en cuenta la estructura de la zeolita ITQ-69, se planteó realizar un estudio detallado de las propiedades de adsorción de estos gases sobre la zeolita ITQ-69.

La muestra seleccionada para el estudio fue la zeolita 2-ITQ-69 con ratio $\text{Si/Ge} = 2$. En primer lugar, la zeolita se calcinó a 550°C *in situ*, en flujo de una mezcla de O_2/He (20:80) evitando el contacto con la humedad atmosférica. Una vez calcinada y desgasificada la muestra, se determinaron las isothermas de CH_4 y CO_2 medidas hasta 1000 kPa a cuatro temperaturas diferentes. Los resultados se muestran en la **Fig. 4.22**.

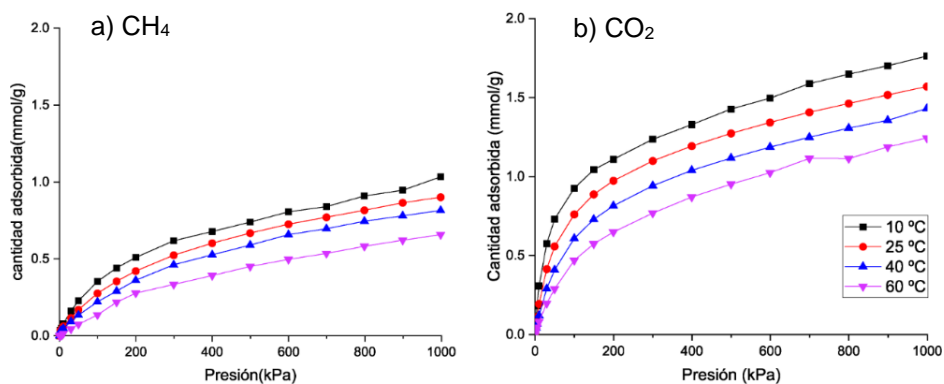


Fig. 4.22. Isothermas de adsorción de (A) CH_4 y (B) CO_2 en la muestra 2-ITQ-69 a diferentes temperaturas.

Ambos adsorbatos alcanzan el equilibrio a las diferentes presiones y/o temperaturas analizadas sobre la zeolita 2-ITQ-69. Además, en ambos se observa una disminución de la cantidad adsorbida con el aumento de la temperatura, tal y como se espera en un proceso de equilibrio termodinámica.

La zeolita presenta una mayor capacidad de adsorción de CO_2 , aproximadamente el doble que de CH_4 , como puede esperarse de la menor presión de saturación del CO_2 comparada con la de CH_4 .

Por ello, se puede afirmar que el material presenta una capacidad de adsorción razonable para estos adsorbatos respecto al volumen de poro disponible. Sin embargo, la diferencia entre la capacidad de adsorción de CO_2 y CH_4 no es lo suficientemente grande como para que la zeolita ITQ-69, resulte un material de interés que pueda llevar a cabo la separación de estos gases.

Para el estudio de adsorción la fracción de hidrocarburos C_2 , se llevó a cabo nuevamente la medida de las isothermas de adsorción de etano y además se registró una cinética de adsorción a 25°C y 30 kPa. Los resultados se ilustran en la Fig. 4.23.

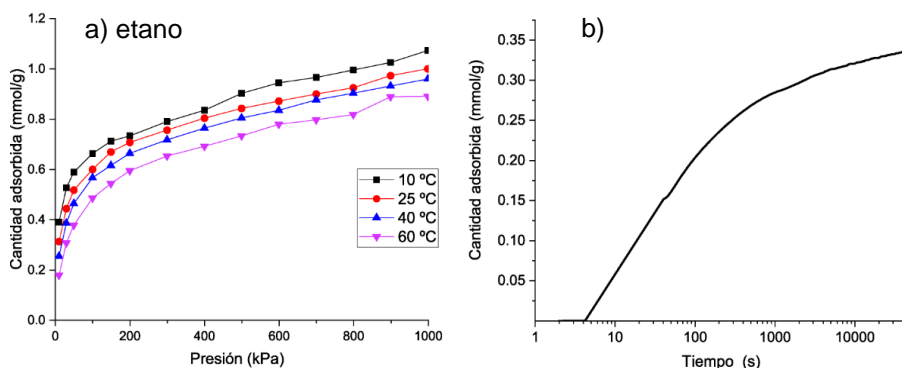


Fig. 4.23. a) Isotherma de adsorción de etano a diferentes temperaturas y b) cinética de adsorción de etano a 30 kPa y 25°C . Ambas, en la muestra 2-ITQ-69.

Las isothermas de etano obtenidas para la zeolita 2-ITQ-69, también alcanzan el equilibrio a las diferentes presiones y/o temperaturas, y de nuevo, la tendencia con la temperatura es la esperada. La zeolita, además presenta una buena capacidad de adsorción para esta parafina ligera, siendo un proceso relativamente rápido como muestra la cinética, ya que en 2 min se alcanza un 70% de la capacidad de adsorción del material en las condiciones experimentales ensayadas.

Hay que tener en cuenta que tanto el etano como etileno tienen diámetros cinéticos muy similares y, a priori, no se esperan diferencias significativas en las isothermas de adsorción de ambos en la zeolita ITQ-69, lo que sugiere que llevar a cabo una separación termodinámica de etano/etileno con zeolita ITQ-69 sea improbable.

Sin embargo, la separación cinética de esta fracción sí ha sido reportada recientemente empleando una zeolita de poro pequeño (ITQ-55)^[12] en la que las diferencias entre la difusión de etano y etileno son muy grandes (dos órdenes de magnitud), siendo el etileno el que difunde más rápido que el etano. En el caso de la zeolita ITQ-69, la cinética de adsorción de etano es muy rápida y también sugiere que esta separación cinética no sería viable. Por todo ello, se ha descartado la posibilidad de emplear la zeolita ITQ-69 para separar la fracción de hidrocarburos C2 y se llevó a cabo el estudio de la siguiente fracción C3.

Así, se registraron las isothermas a varias temperaturas para el propano y el propileno (fracción C3) empleando la zeolita 2-ITQ-69 como adsorbente. Los resultados se muestran en la **Fig. 4.24**.

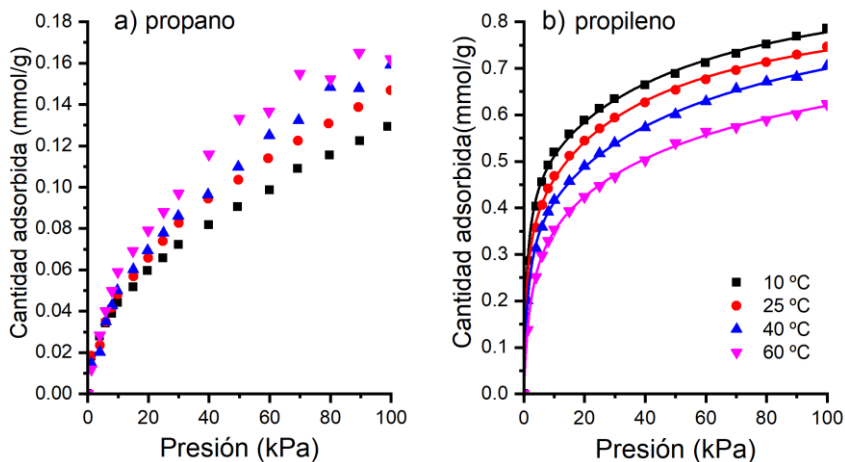


Fig. 4.24. Isotermas de adsorción de a) propano y b) propileno en la muestra 2-ITQ-69 a diferentes temperaturas.

Como se observa en la **Fig. 4.24**, la adsorción de propano en la zeolita 2-ITQ-69 presenta severas restricciones de difusión en las condiciones experimentales analizadas. Esta observación se deduce tras no alcanzarse el equilibrio en las medidas, en la baja cantidad de parafina en comparación con la olefina y finalmente por la tendencia que siguen las isotermas con la temperatura, aumento de la cantidad adsorbida a mayor temperatura, tendencia inversa a la esperada para un proceso de equilibrio termodinámico.

Por el contrario, la adsorción de propileno sobre la zeolita 2-ITQ-69 alcanza el equilibrio a las diferentes presiones y/o temperatura analizadas y la tendencia con la temperatura es la esperada desde el punto de vista termodinámico. Además, la capacidad de adsorción de propileno es bastante superior a la del propano.

Para evaluar la capacidad de la zeolita 2-ITQ-69 para separar la fracción C3 de hidrocarburos, también se llevó a cabo un estudio cinético de adsorción de ambos hidrocarburos de forma aislada en la zeolita a 25°C y 30 kPa. El resultado se muestra en la **Fig. 4.25**.

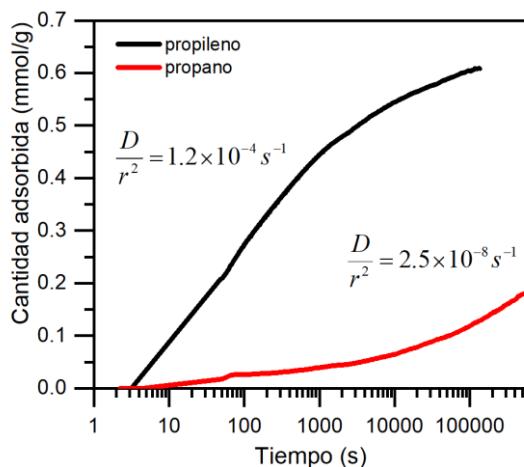


Fig. 4.25. Cinética de adsorción a 25°C y 30 kPa de propano y propileno en una muestra de 2-ITQ-69. Para calcular el propano D/r^2 se supuso la misma absorción máxima que para el propileno.

En la figura anterior se observa que el propileno difunde mucho más rápido que el propano a través del sistema microporoso de la zeolita ITQ-69. Las cinéticas se ajustaron usando la solución de Crank a la ecuación de difusión en partículas esféricas^[32] y se calcularon las constantes de tiempo de difusión (D/r^2 , donde D es el coeficiente de difusión de Fick y r es el radio promedio de las partículas). La relación $D_{C_3=}/D_{C_3}$ resulta del orden de 10^4 , lo que indica que la zeolita ITQ-69 es un excelente adsorbente para la separación cinética de propileno y propano. Estos valores son comparables a otras zeolitas, como ITQ-32 y DD3R, tanto en selectividad cinética como en capacidad de adsorción de propileno cuando se recalculan como mmol/g para el hipotético material ITQ-69 de composición puramente silíceo o Si-ITQ-69 (**Tabla 4.10**).

Tabla 4.10. Cantidad de propileno adsorbido y factor de separación cinética (R_D) de la zeolita ITQ-69 en comparación con otras zeolitas reportadas.

Zeolita	Propileno ads. (mmol/g)	R_D	Ref.
Si-ITQ-69 ^[a]	1.1 ^[b]	5000	Este trabajo
ITQ-32	1.2 ^[b]	1500	[26]
	1.1 ^[c]	no indicado	[33]
DD3R	1.4 ^[d]	9000	[34]
	No especificado	1 (baja presión)	[35]
		12000 (alta presión)	

R_D se calcula como la relación de las constantes de tiempo de difusión de propileno y propano [a] Valor mostrado para el hipotético material Si-ITQ-69. [b] Adsorción de propileno a 100 kPa y 25 °C [c] Adsorción de propileno a 100 kPa y 30 °C. [d] Adsorción de propileno a 87 kPa y 30°C.

Finalmente, se estudió la zeolita 2-ITQ-69 para la separación de la fracción C4. Las cinéticas de adsorción se muestran en la **Fig. 4.26**. En ellas, se puede ver que el trans-2-buteno se adsorbe más rápido que los demás hidrocarburos C4. Sin embargo, las cantidades adsorbidas son demasiado bajas para aplicar cualquier modelo que nos permita calcular valores numéricos confiables en la difusión. Además, en estos experimentos, se está muy lejos de alcanzar el equilibrio termodinámico y, por lo tanto, no se puede obtener la capacidad máxima de adsorción para ninguno de los hidrocarburos. La lenta cinética de adsorción de trans-2-buteno dificulta la potencial aplicación de zeolita para la separación de C4.

Por último, para descartar cualquier daño estructural en la zeolita durante la realización de todos los estudios de adsorción, se midió de nuevo la isoterma de adsorción de CO₂ a 25°C y los resultados se compararon con los obtenidos en la muestra recién calcinada. Las isotermas resultaron totalmente coincidentes y revelaron valores de superficie específica y volumen de poro muy similares a los calculados mediante las isotermas de N₂ y Ar, confirmando que la zeolita no se daña con los distintos ciclos de adsorción y desorción de los gases estudiados, a pesar de su alto contenido en Ge.

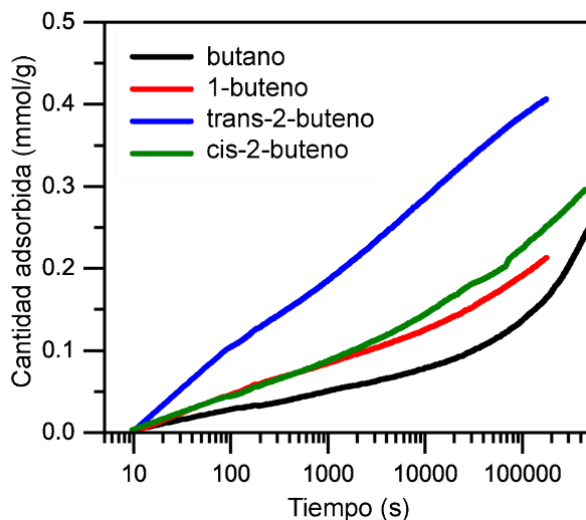


Fig. 4.26. Cinética de adsorción a 25°C y 30 kPa de la fracción C4 lineales en una muestra de 2-ITQ-69.

De esta manera, el estudio de adsorción con diferentes hidrocarburos, sobre la nueva zeolita ITQ-69 indica que su estructura podría resultar prometedora en la separación de hidrocarburos de la fracción C3, una de las separaciones más relevantes en la industria petroquímica. Habitualmente este proceso se lleva a cabo por destilación criogénica, lo que conlleva un alto coste energético.^[36] El uso de zeolitas se postula como una alternativa tanto desde un punto económico como medioambiental debido a la posibilidad de llevar a cabo esta separación a temperatura ambiente. Concretamente, la zeolita ITQ-69 resulta un adsorbente selectivo para la separación propano/propileno, debido a las grandes diferencias en las velocidades de adsorción de ambos gases en el material, lo que podría emplearse potencialmente en procesos de recuperación de propileno en corrientes que contuviera ambos hidrocarburos.

4.4 CONCLUSIONES

- En este capítulo, se han desarrollado y sintetizado cuatro dicaciones amonio a partir de reacciones orgánicas de cicloadición [3+2]. Todos los compuestos se obtuvieron en forma de sales catiónicas y resultaron estables en forma de hidróxido.
- Los compuestos se han empleado en la síntesis hidrotermal de zeolitas como agentes directores de estructura orgánicos. El compuesto ADE2 con sustituyentes etilo sobre los N cargados promueve la formación de zeolita Beta en geles con composición de aluminosilicato y zeolita BEC cuando se introduce Ge.
- El uso del catión ADE1 ha permitido la obtención de la zeolita ITQ-69 con una nueva estructura, en un amplio rango de composiciones de gel.
- La zeolita ITQ-69 cristaliza de forma pura como germanosilicato y como puro germanato. Esta última composición, presenta cristales de gran tamaño, lo que ha permitido la resolución estructural del material mediante difracción de rayos X de monocristal.
- La estructura de la zeolita ITQ-69 presenta un sistema tridireccional de canales rectos, de poro pequeño (8 x 8 x 8 R) y ausencia de cavidades. Además, se ha identificado un defecto de conectividad en la estructura de la zeolita donde el Ge se localiza preferencialmente frente al Si.
- La zeolita ITQ-69 es estable tras la calcinación y su topología resulta prometedora como adsorbente selectivo de propileno frente a propano en los estudios de adsorción monocomponentes llevados a cabo. Esta estructura potencialmente podría ser empleada en la separación de la fracción de hidrocarburos C3 a temperatura ambiente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. D. Chang, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, *26*, 323–345.
- [2] J. N. Armor, *Catal. Today* **1995**, *26*, 147–158.
- [3] E. Pérez-Botella, M. Palomino, S. Valencia, F. Rey, in *Nanoporous Mater. Gas Storage*, Springer, **2019**, pp. 173–208.
- [4] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 246–258.
- [5] M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5265–5329.
- [6] R. Aiello, R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1970**.
- [7] S. I. Zones, *Zeolite SSZ-13 and Its Method of Preparation*, **1985**, US Patent 4,544,538.
- [8] L. Gomez-Hortiguera, *Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolitic Materials*, Springer, **2018**.
- [9] D. Sarkar, N. Bera, S. Ghosh, *European J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1310–1326.
- [10] K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863–910.
- [11] Y. Nakagawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 323–330.
- [12] P. J. Bereciartua, Á. Cantín, A. Corma, J. L. Jordá, M. Palomino, F. Rey, S. Valencia, E. W. Corcoran, P. Kortunov, P. I. Ravikovitch, A. Burton, C. Yoon, Y. Wang, C. Paur, J. Guzman, A. R. Bishop, G. L. Casty, *Science* **2017**, *358*, 1068–1071.
- [13] L. Bieseki, R. Simancas, J. L. Jordá, P. J. Bereciartua, Á. Cantín, J. Simancas, S. B. Pergher, S. Valencia, F. Rey, A. Corma, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2122–2125.
- [14] P. J. Bereciartua, Á. Cantín, A. Corma, J. L. Jordá, M. Palomino, F. Rey, S. Valencia, E. W. Corcoran, P. Kortunov, P. I. Ravikovitch, *Science* **2017**, *358*, 1068–1071.
- [15] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 47–78.
- [16] P. Cautlet, J. L. Guth, J. Hazm, J. M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 345–361.
- [17] A. W. Burton, S. I. Zones, S. Elomari, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**.
- [18] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2277–2280.
- [19] C. Baerlocher, L. B. McKusker, “Database of zeolite structures,” can be found under <http://www.iza-structure.org/databases/> **2022**.
- [20] A. K. Inge, Open-Framework Germanates. Synthesis, Structure and Characterization, Stockholm University, **2012**.
- [21] T. Conradsson, M. S. Dadachov, X. D. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 183–191.
- [22] Y. Wang, J. Song, H. Gies, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1421–1433.

- [23] T. Blasco, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, J. A. Vidal-Moya, C. M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2634–2642.
- [24] H. Kosslick, V. A. Tuan, R. Fricke, R. Chaussee, C. Peuker, W. Pilz, R. Chaussee, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5678–5684.
- [25] N. Kasian, T. I. Koranyi, G. Vanbutsele, K. Houthoofd, J. A. Martens, C. E. Kirschhock, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1374–1380.
- [26] M. Palomino, A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, S. Valencia, *Chem. Commun.* **2007**, *24*, 1233–1235.
- [27] M. Palomino, A. Corma, J. L. Jordà, F. Rey, S. Valencia, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 215–217.
- [28] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia, *Langmuir* **2010**, *26*, 1910–1917.
- [29] D. M. Ruthven, *Chem-Ingenieur-Technik* **2011**, *83*, 44–52.
- [30] T. D. Pham, R. F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *236*, 100–108.
- [31] J. Gi, K. C. Kemp, K. S. Kencana, R. R. Mukti, S. Bong, *Chem. Eng. J.* **2020**, 127422.
- [32] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, **1975**.
- [33] W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, M. C. Den Exter, J. C. Jansen, *Langmuir* **2000**, *16*, 3322–3329.
- [34] H. Abdi, H. Maghsoudi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *307*, 110513.
- [35] D. H. Olson, M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, G. H. Kuehl, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *67*, 27–33.
- [36] D. J. Safarik, R. B. Eldridge, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2571–2581.

CAPÍTULO 5

SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO
CATIONES DERIVADOS DE
ISOMANIDA COMO ADEs

Zeolita STW enantiomórficamente pura

5.1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de zeolitas homoquirales ha sido uno de los grandes retos en el campo de la ciencia de los materiales, desde que Newsman et al. dilucidaron la compleja estructura de la zeolita Beta e identificaron un polimorfo quiral (pol. A o BEA) entre los que conforman el intercrecimiento.^[1,2] Hasta la fecha, el uso de ADEs orgánicos quirales ha resultado la estrategia más prometedora para obtener enriquecimientos enantioméricos en zeolitas.^[3-5]

La obtención de cationes orgánicos quirales que puedan ser utilizados como ADEs, resulta extremadamente compleja debido a la dificultad para encontrar precursores quirales o inducir quiralidad en la síntesis, sumado al mantenimiento de restantes condiciones óptimas de polaridad, estabilidad, relación tamaño/carga, etc. Además, las grandes cantidades de orgánico necesarias para estudiar un mínimo de condiciones representativo (decenas de gramos) y el número elevado de etapas de síntesis que acompañan al desarrollo de estos compuestos orgánicos, dificulta el desarrollo de nuevas zeolitas quirales.

La quiralidad es una propiedad de la materia, característica de la vida y esencial en procesos biológicos como la autorreplicación.^[6] La utilización de sustancias naturales presentes en la biomasa como fuente de bloques quirales de construcción orgánica o “*chiral building blocks*” se presenta como posible alternativa sostenible y económica en el diseño de ADEs quirales. Así, se han empleado como ADEs en la síntesis de zeolitas pura sílice, alcaloides naturales como la esparteína (molécula rígida y quiral).^[7] Algunos derivados de azúcares quirales, también se ha empleado con éxito en la síntesis de materiales mesoporosos.^[8] Recientemente, se ha descrito el uso de aminácidos simples y péptidos en la síntesis de nanopartículas tridimensionales de oro quirales con propiedades ópticas plasmónicas únicas.^[9] Los productos naturales, por tanto, han demostrado tener potencial tanto en la síntesis de diferentes materiales como en la transmisión de quiralidad hacia los mismos.

El término “azúcar” engloba un amplio grupo de carbohidratos ($C_m[H_2O]_n$) esenciales en el metabolismo de todos los seres vivos.^[10] Estas biomoléculas incluyen desde carbohidratos simples que contienen una unidad de azúcar, también llamados monosacáridos (ej: glucosa), hasta grandes polímeros de cientos de unidades (ej: almidón).

La familia de los dianhidrohexitoles, también conocidas como isohexidas, conforman un grupo de dioles heterocíclicos obtenidos mediante reducción y deshidratación del azúcar D-Manosa.^[11] En la **Fig. 5.1**, se muestra un esquema general de su obtención a partir de carbohidratos. Debido a su producción en grandes cantidades como subproducto en la industria de la celulosa, almidón y el procesamiento de aceites vegetales (biomasa),^[12–14] su coste de producción y comercialización suele ser muy reducido.

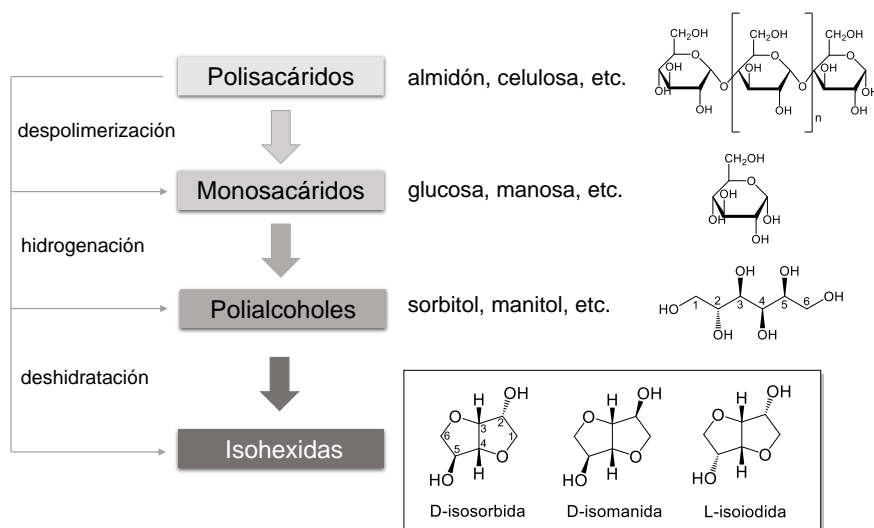


Fig. 5.1. Esquema de obtención industrial de dianhidrohexitoles (isohexidas) a partir de polisacáridos como la celulosa o el almidón.

La estructura química de las isohexidas se compone de dobles anillos de 5 miembros (similares al THF) condensados y dos grupos hidroxilo (OH) unidos a carbonos estereogénicos. La naturaleza de los precursores (D-glucosa, D-manosa o L-idosa) determina la formación de los tres posibles estereoisómeros: isosorbida (1,4:3,6-dianhidro-D-glucidol), isomanida (1,4:3,6-dianhidro-D-manitol), e isiodida (1,4:3,6-dianhidro-L-idotol).

La reactividad de esta familia de compuestos orgánicos, presenta diferencias atribuidas al impedimento estérico provocado por la estereoquímica de los grupos hidroxilo (OH) como se muestra en la **Fig. 5.2**. El desplazamiento del grupo hidroxilo en posición “exo” en una sustitución nucleofílica bimolecular (SN2) resulta estéricamente impedida, mientras que el desplazamiento en posiciones “endo” resulta más favorecida.^[15] De esta manera, la isomanida (con dos OH en posición *endo*) presenta mayor reactividad de los grupos alcóхidos frente a desplazamientos con nucleófilos. Por el contrario, en la isosorbida (un grupo OH en posición *endo*) resulta reactivo uno de los grupos y la isiodida es relativamente no reactiva frente a reacciones SN2.

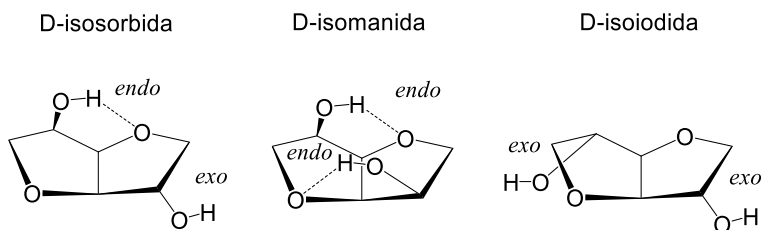


Fig. 5.2. Estructura de los tres estereoisómeros posibles en la familia de las Isohexidas.

Así, estos compuestos y particularmente la isomanida como estereoisómero más “modificable”, constituyen derivados de carbohidratos quirales, de origen vegetal, económicos, funcionalizables, rígidos, térmicamente estables, no tóxicos y comercialmente disponibles.^[16] Todas estas características son potencialmente ideales para su uso como bloque de construcción orgánico

quiral de origen biológico (“*chiral building blocks*”). Por todo ello, se han reportado múltiples derivados en aplicaciones sintéticas como obtención de fármacos y cosméticos,^[17,18] síntesis y catálisis asimétrica,^[19–22] síntesis de líquidos iónicos quirales^[23] o como monómeros de polímeros biodegradables.^[24,25]

Este capítulo de la tesis se centra en el desarrollo de nuevos ADEs a partir de la modificación química del compuesto isomanida, con el objetivo de obtener zeolitas quirales.

5.1.1 PROCESOS ENANTIOSELECTIVOS EN ZEOLITAS

El desarrollo de zeolitas quirales tiene como objetivo principal la aplicación de las mismas en procesos enantioselectivos. La posibilidad de añadir selectividad enantiomérica a la ya amplia lista de propiedades de las zeolitas, les proporcionaría una nueva vía de aplicación debido al gran interés que genera en la actualidad la química asimétrica.^[26]

A pesar de la ausencia de zeolitas homoquirales puras, se han reportado algunos ejemplos y metodologías donde se describen procesos que muestran el potencial de posibles zeolitas con estructuras quirales. Algunas aproximaciones propuestas en bibliografía, consisten en la modificación de zeolitas mediante inmovilización de catalizadores quirales homogéneos, llegando a obtenerse excelentes resultados en catálisis.^[27,28] Sin embargo, debido al tamaño de poro molecular de las zeolitas, los centros activos provienen del componente enlazado (complejos organometálicos, enzimas, etc.) y se localizan en la superficie exterior de la zeolita.^[27] Con esta metodología, la zeolita actúa de soporte inorgánico con base silíceo y elevada superficie accesible.

El cuarzo fue uno de los primeros ejemplos de materiales intrínsecamente quirales aplicados en procesos enantioméricos. Los cristales de cuarzo presentes en la naturaleza contienen diferente simetría, $P3_121$ o $P3_221$, pertenecientes al enantiomero *d* o *l*, respectivamente. Kavasmaneck y Bonner,

observaron que el *l*-cuarzo adsorbía sobre su superficie preferentemente *r*-alanina, mientras que el *d*-cuarzo presentaba mayor afinidad por la *d*-alanina (e.e.≤12%).^[29] Este y otros estudios posteriores, evidenciaron que estructuras inorgánicas intrínsecamente quirales podían llevar a cabo procesos enantioselectivos.

El primer resultado reportado sobre catálisis y adsorción enantioselectiva empleando una zeolita se atribuye al trabajo de Davis y Lobo, en el que la zeolita beta parcialmente enriquecida en polimorfo A, se utilizó para la apertura de un epóxido y la adsorción de hidrobencina.^[30] Lamentablemente, los detalles de la síntesis no se muestran en el trabajo y los e.e. no superan el 5%, valores coincidentes a los que presenta la zeolita beta comercial en un estudio realizado posteriormente para los enantiómeros R,R y S,S. de la hidrobencina.^[31] Durante los años siguientes se han reportado unos pocos ejemplos de zeolita beta enriquecida en polimorfo A, empleada en varias reacciones (**Tabla 5.1**), sin embargo, no se observa una relación cuantitativa entre los valores de e.e. obtenidos y la proporción de polimorfo A en las muestras.^[32]

Los trabajos más recientes sobre reconocimiento quiral en zeolitas - esencialmente estudios teóricos y computacionales - otorgan gran importancia al confinamiento dentro de los poros y las cavidades de los materiales para que tenga lugar el fenómeno.^[33,34] Esta hipótesis se apoya en resultados experimentales relacionados con la separación enantioselectiva que han mostrado otros tamices moleculares quirales similares, como pueden ser los MOFs.^[35,36]

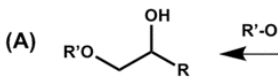
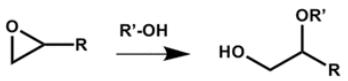
Tabla 5.1. Aplicación de la zeolita beta en procesos enantioselectivos.

Proceso	Sustrato	M-Beta	Pol. A (%)	e.e. (%)	Ref.
Adsorción	Hidrobenczoína	H ⁺	50	4	[31]
Hidrogenación	Ác. tíglico	Pt	50	≤9	[37]
		Pd		≤10	
Epoxidación	<i>β</i> -metilestireno	Ti	65	≤6	[38]
	1-fenil-1-ciclohexeno			≤11	

Para lograr interacciones específicas de cada material con las moléculas proquirales activas en el medio - interacciones dipolo-dipolo y estéricas, enlaces de H, etc., entre anfitrión y huésped (*host-guest*) - el tamaño y forma de las moléculas activas deber ser cercano al tamaño que presenta el canal. Un tamaño mayor impediría la difusión a través de los poros de la estructura y un tamaño muy inferior, reduciría la interacción con el mismo y su función de tamiz molecular. Además, hay que tener en cuenta fenómenos de flexibilidad en los materiales generados por estímulos externos y/o intrínsecos, que puede condicionar la selectividad estructural de los materiales.^[39-41]

En el caso de la zeolita STW, cuya estructura es quiral, se han reportado varias simulaciones de procesos de adsorción. Estos estudios concluyen que la estructura de la zeolita presenta un comportamiento diferente frente a compuestos enantioméricos y, por tanto, podría actuar como adsorbente quiral selectivo.^[33,42]

Al describir por primera vez el enriquecimiento enantiomórfico de la zeolita STW, Davis et al., seleccionaron la reacción de apertura de 1,2-epoxialcanos como aplicación para estudiar estos materiales.^[5] Esta reacción incluye sustratos proquirales, requiere de un medio de reacción suave y se había demostrado previamente que tiene lugar en el interior de los poros de tamices moleculares.^[43-46] Además, en el trabajo mencionado, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de alcoholes (2-butanol: R, S y racémico) reportando pequeños, pero significativos, excesos enantioméricos en ambos casos.

(A)  (B) 

Substrate (R)	Nucleophile (R')	(R)-STW		Racemic STW		(S)-STW	
		A / %	B / %	A / %	B / %	A / %	B / %
1,2-epoxybutane	Methanol ^b	-0.1	2.3	0.1	0.1	0.0	-2.3
1,2-epoxyhexane	Methanol ^b	1.3	2.8	0.2	-0.9	-2.0	-3.5
1,2-epoxyoctane	Methanol ^b	4.1	9.9	1.1	-0.9	-4.4	-10.7
	Ethanol	4.2	9.3				

Fig. 5.3. Excesos enantioméricos (e.e.%) reportados para la apertura de varios 1,2-epoxialcanos mediante diferentes alcoholes, empleando como catalizadores zeolitas STW enantiomórficamente enriquecidas (5 de 6 cristales analizados por HRTEM) y STW racémica. Reproducción de ref:[5]

Muy recientemente, Gomez-Hortigüela et al. han reportado la síntesis de zeolita ITV enriquecida enantiomórficamente (GTM-3). Esta zeolita presenta un sistema de supercavidades en su estructura, conectadas por ventanas de gran tamaño (30x30x30). La zeolita GTM-3 se ha estudiado como catalizador en la reacción de apertura de epóxidos voluminosos (trans-estilbeno) mediante alcoholes, tal y como se muestra en la **Fig. 5.4**.

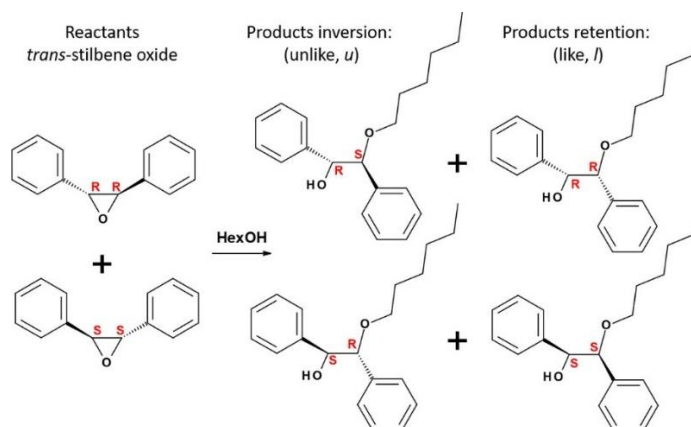


Fig. 5.4. Reacción de apertura del anillo de óxido de trans-estilbeno quiral con 1-hexanol, empleado GTM-3 como catalizador. Reproducción de ref:[47]

La zeolita GTM-3 presenta elevadas conversiones y valores de e.e. de hasta el 30% para esta reacción, siendo el mejor resultado reportado hasta la fecha para el uso de una zeolita quirral como catalizador.

5.1.2 ZEOLITA STW

La estructura zeolítica STW, fue reportada por primera vez en el germanosilicato SU-32 obtenido por Zou et al., empleando diisopropilamina (DIPA) como ADE.^[48] A pesar de no obtener la fase SU-32 pura (cristaliza junto a zeolita SU-15) y de la baja estabilidad del material, debido a la gran cantidad de germanio ($\text{Si/Ge} = 0.89$) en el sólido, la estructura de la zeolita sin calcinar se consiguió resolver mediante difracción de RX de monocristal. La morfología cristalina característica de bipirámide trigonal junto al gran tamaño de los cristales presentes en el sólido obtenido, permitieron la resolución de la nueva zeolita mediante esta técnica poco utilizada en zeolitas. Esto se debe a que la mayoría de las zeolitas descritas no cristalizan con el tamaño y/o calidad suficiente como para poder analizarse mediante esta técnica.^[49]

La topología estructural de la zeolita STW (**Fig. 5.5**), contiene canales helicoidales constituidos por pequeñas cajas $[4^65^88^210^2]$ unidas a través de anillos de 10R a lo largo del eje *c* (diámetros mínimo y máximo de 5.5 y 5.9 Å, respectivamente). El desplazamiento de cada caja 60° a la derecha respecto a la anterior mediante el elemento de simetría $p6_722$, constituye el enantiomorfo S-STW de la zeolita. Por el contrario, los cristales que presentan el desplazamiento de 60° hacia la izquierda ($p6_522$) forman el enantiomorfo R-STW. Además, en las cajas $[4^65^88^210^2]$ se localizan poros más pequeños de 8R (3.5 – 4.0 Å) situados perpendicularmente al eje helicoidal. Las muestras de polvo obtenidas de zeolita SU-32, aunque están compuestas por cristales enantioméricamente puros (homoquirales), constituyen macroscópicamente una mezcla racémica de ambos enantiomorfos.^[48]

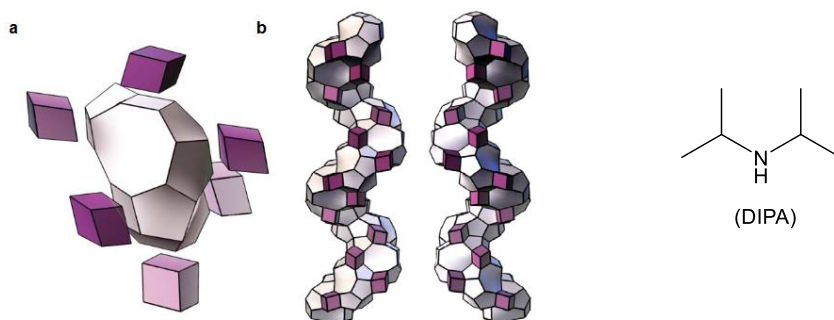


Fig. 5.5. Representación gráfica de la estructura STW. a) Caja $[4^6 5^8 8^2 10^2]$ (gris) y unidades D4R (violeta). b) Canales helicoidales de ambos enantiomorfos de la estructura. Reproducción de ref.[48] Estructura química del ADE empleado: DIPA.

En 2012, Cambior y col. obtuvieron la zeolita HPM-1 con estructura STW y composición puramente silíceá, empleando alquilimidazolios como ADEs.^[50,51] La cristalización de la zeolita sin la presencia de germanio en la estructura, proporciona al material HPM-1 gran estabilidad térmica y permite el análisis estructural de la zeolita calcinada (**Fig. 5.6**). En este trabajo, se reporta además una ligera expansión de la celda unidad tras la calcinación, comportamiento poco frecuente en zeolitas. Además, como veremos en capítulos posteriores, la incorporación de pequeñas cantidades de aluminio en la zeolita permitieron reportar su primera aplicación catalítica en la reacción de isomerización de 1-buteno.^[52]

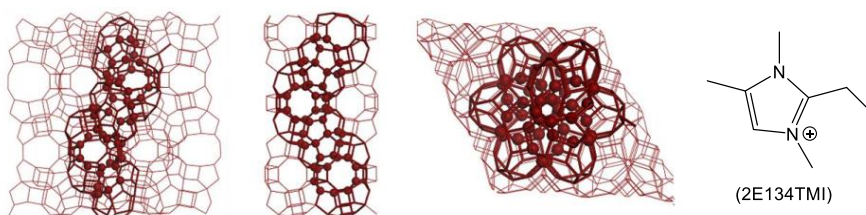


Fig. 5.6. Representación de la zeolita HPM-1 calcinada con estructura STW, a lo largo de los ejes x, y y z (de izquierda a derecha). Sólo se representan la conectividad de los Si. Reproducción de ref:[5]. Estructura química del ADE empleado.

A pesar de no emplear ningún aditivo quiral durante la síntesis, la zeolita HPM-1 constituye el primer y único ejemplo hasta la fecha, de cristalización homoquiral en zeolitas con composición puramente silíceas. Sin embargo, al igual que sucedía en forma de germanosilicato (SU-32) la zeolita se obtuvo como mezcla racémica de cristales homoquirales R-STW y S-STW, lo que impidió su estudio en aplicaciones de reconocimiento quiral.

Recientemente, tras décadas de investigación, Davis y col. lograron obtener y caracterizar zeolita STW enriquecida enantiomórficamente, empleado un dicatión orgánico quiral como ADE.^[5] El diseño del ADE, apoyado mediante cálculos computacionales, se basó en el concepto de “*linker*” quiral. Este diseño, incluye dos cationes imidazolío (ADEs muy selectivos *per se* para obtener zeolita STW) separados entre sí, por un espaciador o “*linker*” que introduce quiralidad en la molécula orgánica (**Fig. 5.7**). Este trabajo, supuso un avance importante en la obtención de zeolitas quirales. Sin embargo, la complejidad de obtención del ADE empleado, la baja estabilidad de los materiales obtenidos, así como el enriquecimiento enantiomórfico parcial de las muestras, invitan a continuar investigando la obtención optimizada de estos materiales tan prometedores para la industria química y farmacéutica.

En 2021, de nuevo Davis y col., reportaron un intento de inducir quiralidad en el crecimiento de los cristales, introduciendo *L*-aminoácidos como aditivos en el gel de síntesis de zeolita STW. Esta metodología, desafortunadamente no tuvo éxito, obteniéndose mezclas racémicas de cristales.^[53] Muy recientemente (2022), Cambor y col., reportaron un nuevo intento de obtención de zeolita STW enantiomórficamente enriquecida mediante un dicatión con grupos aromáticos, junto a un estudio computacional de compuestos quirales derivados del mismo.^[54] Aunque no se llega a conseguir el objetivo, estos trabajos reflejan el gran interés por parte de la comunidad científica y los recursos dedicados para el desarrollo de zeolita STW enantiomórficamente pura.^[55]

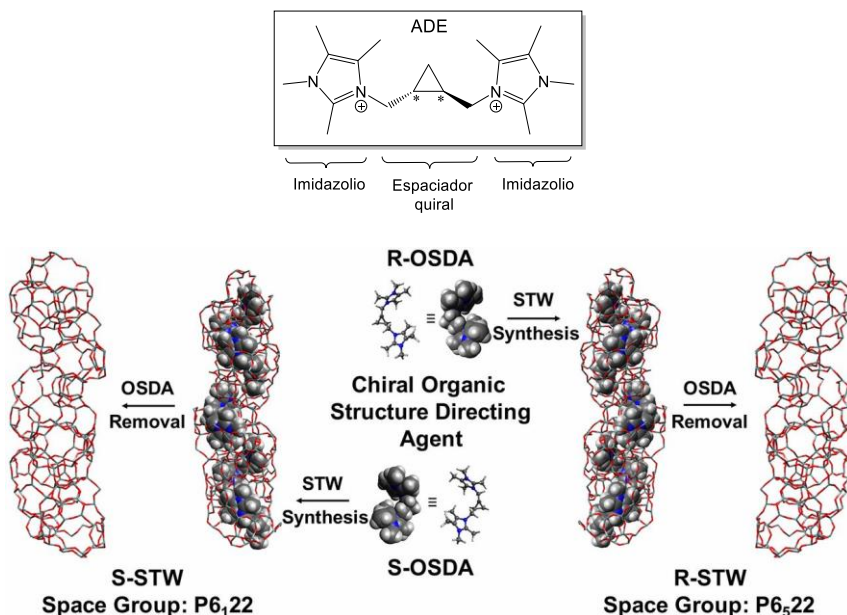


Fig. 5.7. Estructura del ADE y estrategia de síntesis empleada por M. Davis y col. para la obtención de STW enriquecida enantioméricamente. Reproducción de ref.[5]

5.2 PLANTEAMIENTO

En este capítulo se describe el uso del derivado del azúcar isomanida como espaciador o *linker* quiral, en el diseño de dicaciones orgánicas que puedan emplearse como ADEs en la síntesis de zeolitas (**Fig. 5.8**). La posibilidad de sintetizar una amplia variedad de cationes quirales de manera sencilla, económica y escalable empleando un precursor orgánico de origen biológico, resulta una vía prometedora para el desarrollo de nuevos tamices moleculares quirales.

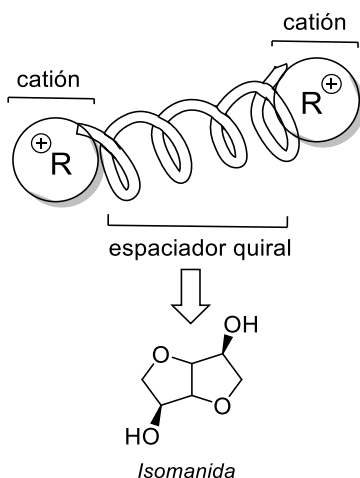


Fig. 5.8. Esquema general de los dicatiónes orgánicos diseñados, empleando isomanida como espaciador quiral.

La obtención general de los cationes se compone de dos etapas sintéticas. La primera, consiste en una etapa de activación de los grupos hidroxilo formando los correspondientes ditosilatos ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$) o ditriflatos (CF_3SO_3^-). Esta derivatización del grupo hidroxilo le confiere características de *grupo saliente*, es decir, mayor labilidad para desprenderse de la molécula. La segunda etapa, consiste en una sustitución nucleofílica bimolecular o SN_2 . Dependiendo del nucleófilo empleado, podemos obtener un dicatión compuesto por amonio, fosfonio, arsonio, etc. Como se observa en la **Fig. 5.9**, la sustitución nucleofílica (SN_2) en sustratos quirales como la isomanida, conduce mecanísticamente a una inversión de la estereoquímica. El producto final se obtiene como líquidos iónicos debido al gran tamaño y la asimetría que presentan los iones resultantes, con un comportamiento similar al de las sales de haluros de amonio ($[\text{NR}_4]^+[\text{I}]^-$) obtenidas en la síntesis clásica de cationes amonio.

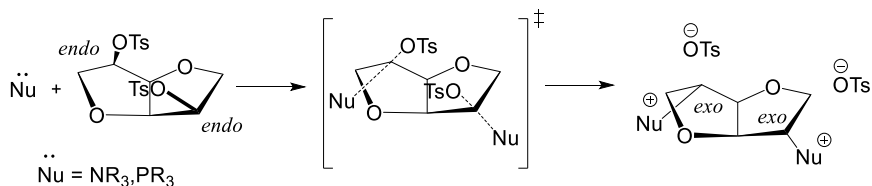


Fig. 5.9. Mecanismo de la reacción SN2 sobre isomanida ditosilada (Iso-Ts) para obtener un líquido iónico compuesto por un catión derivado de isomanida y aniones tosilato.

La estructura de los compuestos diseñados, además, contiene dobles anillos de 5 miembros condensados. Como se ha mencionado en el capítulo anterior, esta subunidad está presente en ADEs que recientemente se han reportado para la obtención de dos nuevas zeolitas: ITQ-55^[39] e ITQ-62,^[56] así como la zeolita ITQ-69 descrita en el capítulo anterior.^[57] Por ello, además de estable en condiciones de síntesis de zeolitas, parece tener cualidades idóneas para dirigir la cristalización de zeolitas.^[56] Por otro lado, la presencia en las moléculas de varios oxígenos en forma de éter no debería suponer un problema, ya que varios éteres corona se han descrito para la síntesis de zeolitas como FAU, EMT o RHO.^[58-60]

Las moléculas presentadas en este capítulo, pueden agruparse según el tipo de nucleófilo empleado en su obtención. En primer lugar, la introducción de aminas alifáticas dirige la formación de dicaciones amonio. Como representación de esta familia, se seleccionan dos aminas con tamaño muy diferente como son tetrametilamina y quinuclidina, para la obtención de ADE5 y ADE6 respectivamente. Además, dada la selectividad que han demostrado algunos imidazoles dirigiendo la cristalización de zeolita STW,^[61-63] se emplea dimetilimidazol (DMI) para la obtención de ADE7.

Por último, el uso de fosfinas como nucleófilos, permite la obtención de una familia de difosfonios quirales derivados de la isomanida no descrita anteriormente en la bibliografía. Mediante el empleo de trietilfosfina (TEP) se obtiene el dicatión ADE8, de manera similar a los ejemplos anteriores. Este compuesto constituye uno de los primeros fosfonios quirales utilizados como

ADEs en la síntesis de zeolitas. La estructura de los compuestos orgánicos empleados como ADEs en este capítulo se muestra en la **Fig. 5.10**.

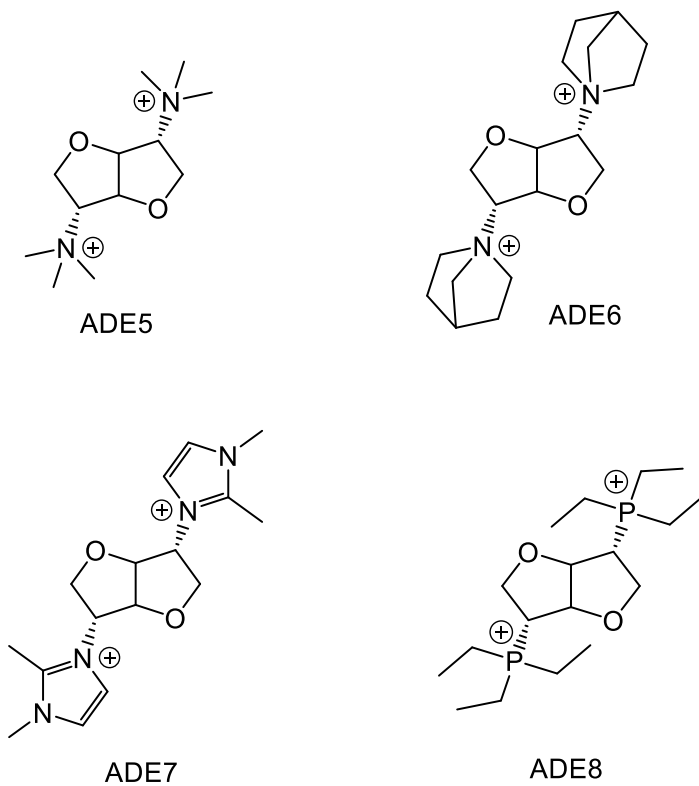


Fig. 5.10. Dicationes quirales derivados de isomanida utilizados en este capítulo como ADEs.

5.3 RESULTADOS GENERALES

Como se ha comentado anteriormente, los cationes quirales derivados de la isomanida sintetizados, se obtienen como líquidos iónicos. Varios de ellos, especialmente los que presentan el anión *p*-toluensulfonilo (TS^-), presentan una gran viscosidad a temperatura ambiente y son muy higroscópicos. Para facilitar su cuantificación, almacenamiento y manipulación se realiza una etapa adicional de liofilización con el fin de eliminar totalmente el agua y obtener los ADEs en forma sólida.

Todos los ADEs funden a una temperatura menor a 100°C y son muy solubles en agua. Los ADEs disueltos en agua se convierten a su forma de hidróxido mediante intercambio aniónico con resina Amberlite. Su estabilidad en disolución, en forma de hidróxidos (HO^-), se analizó periódicamente mediante medidas del pH de la disolución y espectroscopía de RMN de 1H durante varias semanas no observándose modificaciones significativas. Todos ellos fueron utilizados como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas en un amplio rango de composiciones de gel y condiciones de cristalización. Por motivos de claridad no se detallan todos los experimentos llevados a cabo y sólo los resultados más relevantes se muestran en la **Tabla 5.2**.

Tabla 5.2. Fases obtenidas utilizando ADE5, ADE6, ADE7 y ADE8 como agentes directores de estructura

Condiciones		Composición	ADE5	ADE6	ADE7	ADE8
T (°C)	t (d)					
175	7-14	Si	MTN, AST	Beta	Am	Am
150	3-7	Si/Ge = 1	BEC	BEC	STW	ITQ-21
150-175	14-20	Si/Al = 25	Am	Beta	Am	Am
175	10-20	Si/Al = 50	Am	-	Am	Am
175	10-20	Si/B = 15	-	Beta	Am	-

Las síntesis se llevaron a cabo en medio fluoruro empleando geles de síntesis de la siguiente composición: $x SiO_2 : 1-x GeO_2 : y T^{III}_2O_3 : 0.25 ADE(OH)_2 : 0.5 HF : 5 H_2O$; siendo x e y los valores correspondientes con las relaciones mostradas. $T^{III} = Al$ o B . Am = material amorfo.

Respecto a los materiales obtenidos a partir de los ADEs compuestos por aminas alifáticas (ADE5 y ADE6), los geles con composiciones exclusivamente síliceas dirigen hacia la formación de clatrasiles (MTN y AST) en el caso de ADE5, mientras que con ADE6 se obtiene zeolita Beta. La zeolita beta es un intercrecimiento de polimorfos (principalmente A y B) y contiene un sistema de poros tridimensionales constituido por anillos de 12 miembros (12 x 12 x 12 R).^[2,64] El polimorfo A (BEA) además, contiene poros helicoidales a lo largo del eje c, similar a un “paso de tornillo” de 4 pliegues. Dependiendo de si el giro es a derecha o a izquierda (P4₁22 o P4₃22, respectivamente) se obtienen dos enantiomorfos diferentes de la estructura. A pesar de la quiralidad que presenta el compuesto ADE6, no se ha observado que su uso favorezca el enriquecimiento en polimorfo A en ninguno de los experimentos de síntesis en los que se obtiene zeolita Beta. En la **Fig. 5.11**, se muestra el difractograma de RX de una de las muestras de zeolita Beta obtenida, comparada con los patrones simulados de los dos polimorfos por separado.

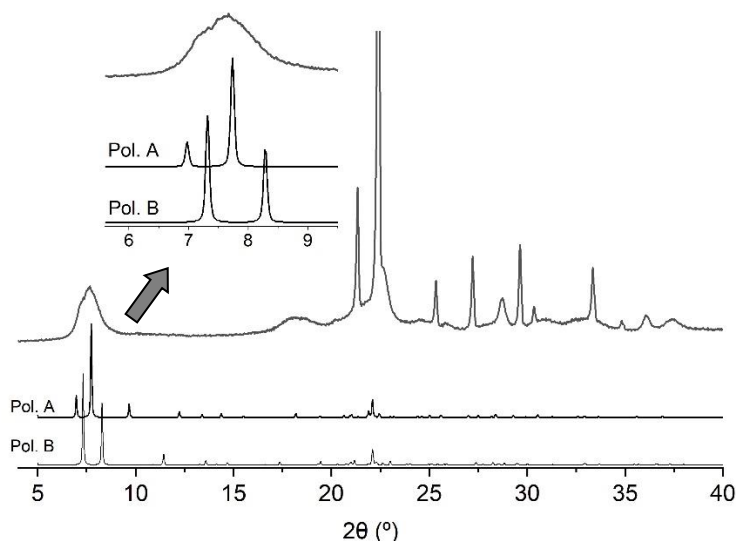


Fig. 5.11. Difractograma de RX de zeolita Beta obtenida empleando ADE6. Comparación con los patrones simulados de ambos polimorfos de la zeolita Beta.

Por otro lado, los geles que contienen gran cantidad de Ge, empleando ADE8 y ADE9 dan lugar a la formación de zeolita BEC. Esta zeolita cristaliza de manera frecuente con diversidad de cationes amonio cíclicos, en presencia de gran cantidad de Ge, baja concentración de agua y medio fluoruro (F⁻). El difractograma de RX de la zeolita BEC obtenida, se muestra en la **Fig. 5.12**. Cuando se introducen elementos trivalentes como Al o Be, el uso de ADE6 dirige principalmente hacia la formación de zeolita Beta, mientras que en presencia de ADE5 se obtienen materiales amorfos.

A pesar de no identificar ninguna fase zeolítica “relevante” con estos dos orgánicos, algunos de los materiales obtenidos se han analizado por ¹³C-MAS-RMN observándose resonancias similares que en los ADEs disueltos en agua deuterada. Esto confirma la estabilidad de esta familia de ADEs y su incorporación a los materiales obtenidos, por tanto, su potencial para dirigir la formación de zeolitas.

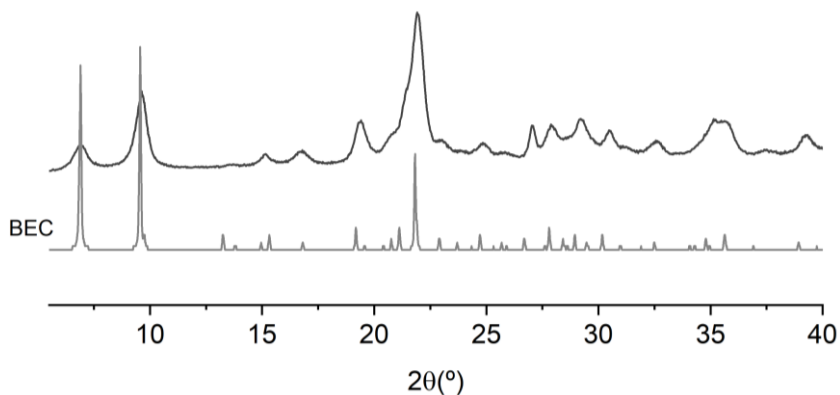


Fig. 5.12. Difractograma de RX de la zeolita BEC obtenida utilizando ADE8 (Si/Ge=1) como agente director de estructura frente al patrón de RX obtenido de la IZA para la estructura.

Volviendo a los resultados generales de la **Tabla 5.2**, se puede observar que el uso del dicatión constituido por grupos imidazolios en los extremos (ADE7) en geles de síntesis con Ge, dirige la síntesis hacia la formación de zeolita STW cuyo difractograma se muestra en la **Fig. 5.13**. Esta estructura, al igual que el Pol. A de la zeolita beta, contiene canales helicoidales (10R) que conforman dos posibles simetrías en la cristalización, pero sin la presencia de intercrecimientos cristalinos, es decir, cada cristal constituye un enantiomorfo puro de la estructura. La estructura de la zeolita STW se describe con mayor profundidad en el **apartado 5.1.2** de este capítulo. La formación de STW - zeolita homoquiral - en los materiales obtenidos con ADE7 dio lugar a un estudio más completo de variables de síntesis, así como la caracterización de los materiales obtenidos, tal y como se detallará en apartados posteriores.

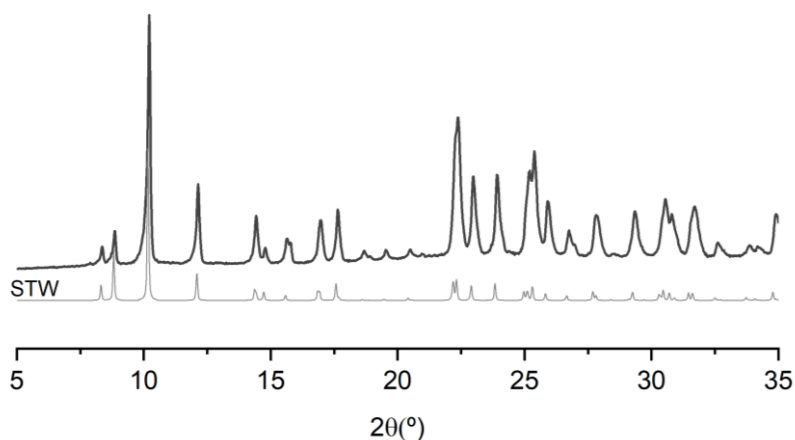


Fig. 5.13. Difractograma de RX de la zeolita STW obtenida utilizando ADE7 (Si/Ge=2) como agente director de estructura frente al patrón de RX de STW (zeolita SU-32) obtenido de la IZA.

Las restantes composiciones de gel estudiadas para ADE7, no promueven la formación de ningún otro material cristalino, obteniéndose en los experimentos de síntesis realizados, sólidos amorfos.

Finalmente, la última columna de la **Tabla 5.2**, resume los resultados obtenidos empleando el fosfonio ADE8 en la síntesis de zeolitas. Como se ha comentado anteriormente, el desarrollo de nuevos cationes fosfonio está limitado por la peligrosidad, la dificultad que conlleva la manipulación y almacenamiento de muchas de las fosfinas precursoras. A pesar de los buenos resultados de esta familia de cationes en el desarrollo de nuevas zeolitas,^[65-67] mediante el uso del fosfonio quirral ADE8, los geles con composiciones silíceas, únicamente dieron lugar a la formación de materiales amorfos. Estos resultados son similares a los observados en varios experimentos en los que se introdujo cantidades variables de Al en el gel de partida.

Sin embargo, los geles con alto contenido en Ge promueven principalmente la obtención de zeolita ITQ-21. Esta zeolita está constituida por un sistema tridireccional de poros de 12 R, con grandes cavidades en las intersecciones. La zeolita presenta, una densidad de red muy baja y su síntesis está descrita típicamente para geles concentrados con Ge en presencia de aniones fluoruro (F⁻) en el medio.^[68] Aunque se han descrito varios compuestos orgánicos para obtener esta zeolita, el ADE original consiste en N-metilesparteinio, un complejo dicación orgánico policíclico, con grandes diferencias estructurales y químicas respecto al fosfonio ADE8.

A pesar de no haber obtenido ningún material nuevo empleando ADE8, este compuesto constituye uno de los primeros fosfonios quirales utilizados como ADEs en la síntesis de zeolitas. Actualmente el ITQ continúa desarrollando modificaciones sobre esta molécula, incorporando diferentes fosfonios en los extremos ya que en este trabajo se ha constatado la posibilidad de dirigir la formación de zeolitas mediante esta familia de compuestos.

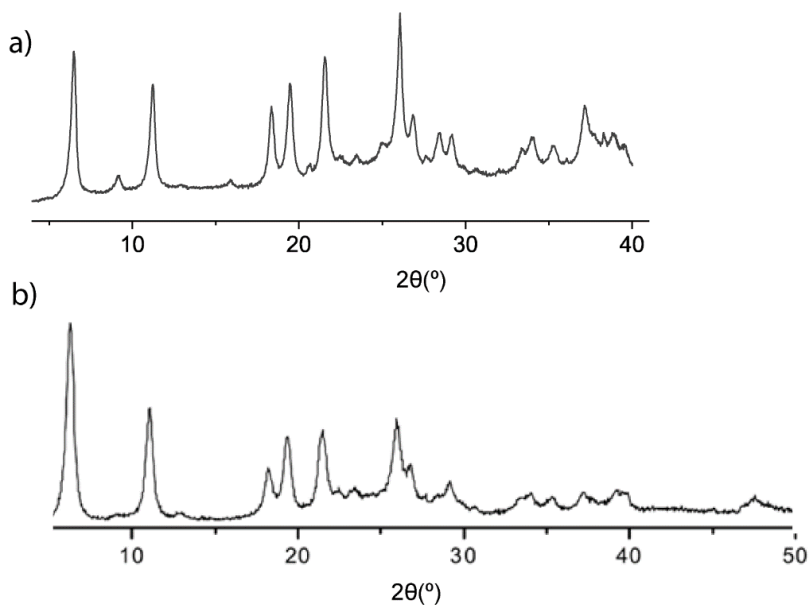


Fig. 5.14. Difractograma de RX de a) zeolita ITQ-21 obtenida empleando ADE8 y b) difractograma de la zeolita ITQ-21 adaptado de la ref:[68]

Con estos resultados, podemos afirmar que compuestos catiónicos a partir de derivados de un azúcar, empleados como ADEs, son capaces de favorecer la obtención de zeolitas. En el **Anexo II** se resumen las zeolitas obtenidas a partir de los ADEs presentados de este capítulo. Además, la elevada disponibilidad de la isomanida y la fácil obtención de cationes a partir de la misma, constituye una ruta prometedora en el desarrollo futuro de ADEs capaces de dirigir hacia la cristalización de nuevos materiales.

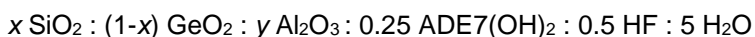
5.3.1 ZEOLITA STW ENANTIOMÓRFICAMENTE PURA

Como se ha comentado anteriormente, uno de los derivados de la isomanida con imidazolios en la estructura, fue capaz de dirigir la cristalización de la zeolita STW. Concretamente, la zeolita se obtuvo por primera vez en este trabajo empleando el dicatión ADE7 en geles con composición de germanosilicato. La obtención de esta zeolita pura, con alta reproducibilidad y buenos rendimientos centró rápidamente nuestra atención. Tal como se ha mencionado anteriormente, la cristalización de la zeolita STW se lleva a cabo mediante la formación de una mezcla racémica de cristales enantiomórficamente puros (R-STW y S-STW) y la presencia de orgánicos quirales en su síntesis ha sido descrita para el enriquecimiento parcial en ambos enantiomorfos.^[5]

Por tanto, se llevó a cabo un estudio de variables de síntesis y condiciones de gel para conocer el rango de cristalización de la zeolita STW empleando ADE7. Los experimentos propuestos pretendían obtener la zeolita STW con composición puramente silíceo o al menos, la reducción de la cantidad de Ge en el material para mejorar su estabilidad. Para ello, se emplearon diversos precursores de Si y Ge y metodologías de síntesis. Además, se estudia la posibilidad de introducción de elementos trivalentes en la zeolita para la obtención de materiales con propiedades ácidas que puedan ser empleados como catalizadores.

5.3.1.1 Estudio de condiciones de síntesis empleando ADE7

Los experimentos de síntesis de zeolitas STW, se realizaron en medio fluoruro como agente movilizante y a temperaturas y tiempos que varían entre 150 - 175°C y 4 -20 días, respectivamente. La cristalización se llevó a cabo en estufas provistas de sistemas de rotación de los autoclaves. La composición general de los geles de síntesis empleados se puede expresar con la siguiente fórmula:



donde “x” e “y” se ajustan a los valores correspondientes a las relaciones molares mostradas en las **Tabla 5.3** y **Tabla 5.4**, donde se muestran los experimentos más relevantes.

Como se observa en la **Tabla 5.3**, la zeolita STW únicamente cristaliza como fase pura en un rango muy estrecho de composiciones de gel conteniendo Ge (ratio Si/Ge, entre 1 y 2), exp. 5.2. y exp.5.4. Hasta la fecha, la variación de precursores de Si (Ludox AS-40 y TEOS), temperaturas y tiempos de cristalización, no han permitido obtener zeolita Si-STW empleando ADE7. La reducción del contenido de Ge en el gel de síntesis promueve la formación de materiales amorfos, mientras que la síntesis en composición puramente germania no se recupera ningún sólido tras el filtrado. Esta tendencia se mantiene al introducir elementos trivalentes en el gel de síntesis como Al, empleando diferentes precursores ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, etc.).

Tabla. 5.3. Condiciones experimentales de síntesis más relevantes junto con las fases obtenidas empleando ADE7 como agente director de estructura en medio fluoruro.

Exp.	Muestra	Si/Ge	T/Al [a]	Siembra [b]	Tiemp. (d)	Temp. (°C)	Prod. [c]	Rdto. (%) ^[d]
5.1	-	0	-	-	12	150	-	-
5.2	1-STW	1	-	-	12	150	STW	45%
5.3	-	1 ^[e]	-	-	12	150	Am+GeO ₂	N/C
5.4	2-STW	2	-	-	12	150	STW	66%
5.5	-	5	-	-	12	150	Am+(STW)	N/C
5.6	-	10	-	-	12	150	Am	N/C
5.7	-	∞	-	-	15	175	Am	N/C
5.8	-	∞	50	-	20	150	Am	N/C
5.9	3.5-STW	3.5	-	5%	7	175	STW	72%
5.10	5-STW	5	-	5%	7	175	STW	57%
5.11	-	10	-	5%	14	175	Am	N/C
5.12	-	∞	-	10%	15	175	Am	N/C
5.13	-	∞	-	25%	15	175	Am+(ITW)+ (STW)	N/C

[a] T = (Si+Ge); [b] % (p/p) de 2-STW, respecto a SiO₂ + GeO₂. [c] Las fases entre paréntesis corresponden con una baja cantidad relativa. [d] El rendimiento de sólidos se calculó asumiendo que el 17% de orgánico se incorpora al sólido final. N/C: No calculado. Los rendimientos para muestras con siembra, contemplan la masa aportada de la misma al cálculo. [e] Síntesis en medio básico.

Una de las metodologías más empleadas en síntesis de zeolitas para intentar forzar la cristalización de fases menos favorables - en este caso, zeolita STW con menor contenido en Ge - consiste en el uso de siembra. El material empleado en la siembra fue la zeolita 2-STW sin calcinar molturada enérgicamente para intentar disminuir el tamaño de cristal y aumentar su superficie. La integridad de la zeolita 2-STW molturada empleada como siembra, se confirmó mediante difracción de RX. La siembra se adicionó después de la fuente de aniones fluoruro, evitándose así una posible disolución en el medio durante la etapa de homogenización del gel.

Esta metodología permite la obtención de zeolita STW con relaciones de gel de hasta $\text{Si/Ge} = 5$ (exp. 5.9 y exp. 5.10). Aunque se reduce sensiblemente la cantidad de Ge no logra obtener la zeolita Si-STW. De manera similar a lo observado en las síntesis sin siembra, los geles con poco o nada de Ge ($\text{Si/Ge} > 5$), da lugar a la formación de materiales amorfos, independientemente de la relación estudiada. El empleo de grandes cantidades de siembra (25%) tampoco promueve la cristalización de la zeolita, observándose la formación de materiales amorfos y una pequeña cantidad de STW asociada a la siembra no disuelta durante la cristalización (Exp 5.13.)

En la **Fig. 5.15**, se muestran los difractogramas de RX obtenidos para las muestras de zeolita STW con diferentes ratios Si/Ge en el gel, comparados con el patrón de la zeolita STW obtenida en la base de datos de la IZA.

Todos los materiales presentan patrones de RX característicos de la estructura zeolita STW. Además, presentan una buena cristalinidad, no se observa la presencia de sólido amorfo ni reflexiones adicionales significativas, asociadas a impurezas considerables en las muestras. El ligero desplazamiento de los picos observados hacia ángulos menores a medida que aumenta el contenido de Ge, se relaciona con la incorporación de este elemento en el material. El mayor radio atómico del Ge respecto al de Si produce generalmente aumento en los parámetros de celda, que se manifiesta con desplazamientos en el difractograma de RX hacia ángulos menores. El patrón de STW incorporado

en la base de datos corresponde a la de zeolita SU-32 de composición Si/Ge < 1.^[69]

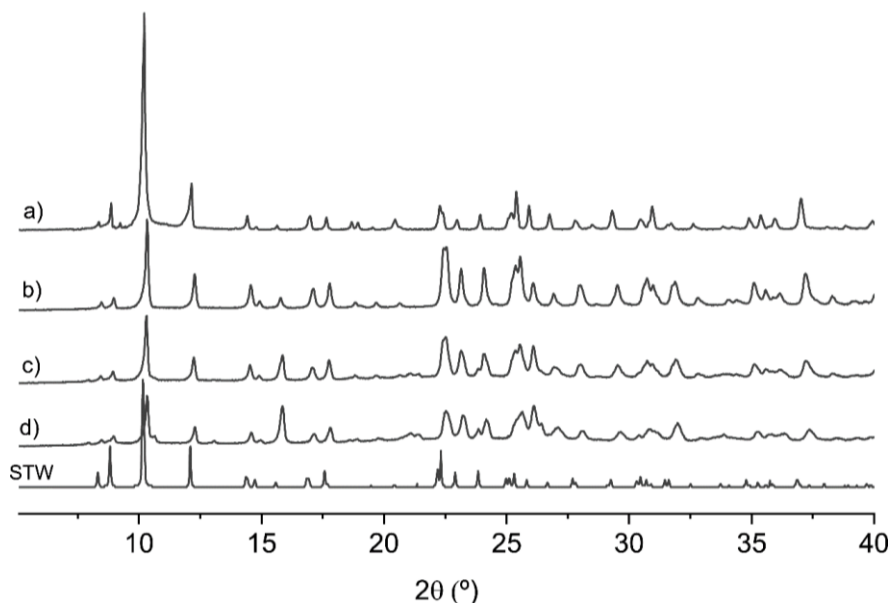


Fig. 5.15. Difractogramas de RX empleando ADE7 como agente director de estructura de las muestras a)1-STW, b)2-STW, c)3.5-STW, d)5-STW. El prefijo indica la relación Si/Ge en el gel de síntesis (Ver Tabla 5.2). En la parte inferior se muestra el patrón de la zeolita STW, recopilado en la base de datos de la IZA (zeolita SU-32).

Como se ha mencionado anteriormente, la introducción de elementos trivalentes en ausencia de Ge en los geles (Al^{+3}) promueve la obtención de materiales amorfos (exp. 5.8 en **Tabla 5.2**). Sin embargo, en geles con relación Si/Ge = 2 la zeolita STW cristaliza en presencia de Al tal como se puede ver en la **Tabla 5.3**. Así, la zeolita STW se obtiene en un amplio rango de composiciones de T/Al ($T = Si+Ge$) mediante el empleo de ADE7, incluyendo altos contenidos de Al en el gel de hasta T/Al = 12 (exp. 5.17).

Tabla. 5.4. Condiciones experimentales de síntesis para la introducción de elementos trivalentes en gels con composición de germanosilicato junto con las fases obtenidas empleando ADE7 en medio fluoruro.

Exp.	Muestra	Si/Ge	T/Al ^[a]	Tiempo. (días)	Temp. (°C)	Productos	Rdto (%) ^[b]
5.13	2-STW-100	2	100	7	150	STW	48%
5.14	2-STW-50	2	50	7	150	STW	55%
5.15	-	2	50 ^[1]	7	150	STW	61%
5.16	2-STW-25	2	25	12	150	STW	62%
5.17	2-STW-12	2	12	12	150	STW	65%

[a] T = (Si+Ge); [b] El rendimiento de sólidos se calculó asumiendo que el 17% de orgánico se incorpora al sólido final. N/C: No calculado. [*] M⁺³ = Al⁺³

La presencia de Al en la estructura de la STW se ha descrito anteriormente hasta relaciones de Si/Al ~ 100 en ausencia Ge. Sin embargo, la presencia de Ge evidencia una mayor tolerancia y flexibilidad frente a la incorporación de Al en la estructura. En la **Fig. 5.16** se muestran los patrones de difracción de RX obtenidos para las muestras de zeolita STW con diferentes ratios T/Al, nuevamente comparados con el patrón de zeolita STW de la IZA.

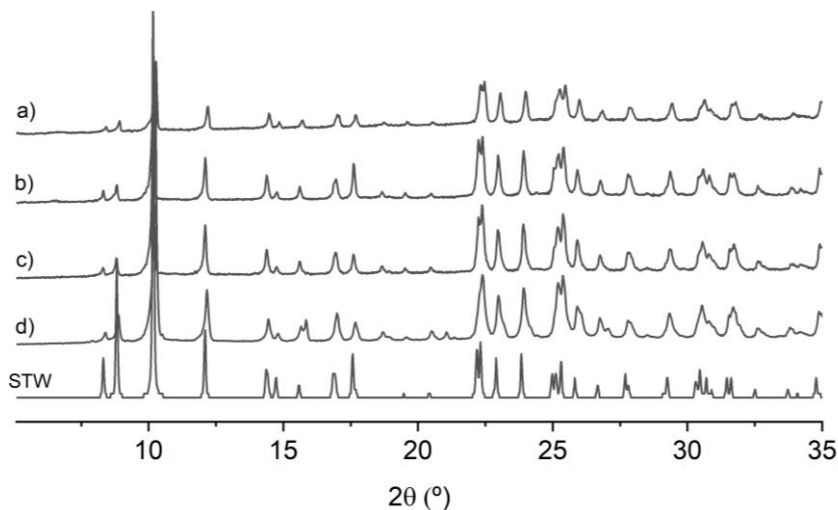


Fig. 5.16. Diffractogramas de RX, empleando ADE7 como agente director de estructura de la muestra a)2-STW-100, b)2-STW-50, c)2-STW-25, d)2-STW-12. El prefijo indica la relación Si/Ge en el gel de síntesis y el sufijo la relación T/Al (Ver Tabla 5.3). En la parte inferior se muestra el patrón de la zeolita STW, recopilado en la base de datos de la IZA (zeolita SU-32)

5.3.1.2 Síntesis de zeolita Si-STW mediante ADEs quirales

La síntesis de la zeolita STW con composición puramente silíceo (HPM-1) se llevó cabo empleando un alquilimidazolio como ADE.^[51] Desde entonces, el desarrollo de nuevos cationes orgánicos que pudieran dirigir la cristalización de Si-STW enantiopura se ha basado en el uso de diferentes métodos computacionales que, en conjunto, pronostican una fuerte especificidad en la cristalización de la zeolita Si-STW de diversos alquilimidazolios y alquilpirazolios quirales como ADEs.^[61,70,71]

Debido al potencial que presenta la isomanida como bloque de construcción quiral en el desarrollo de compuestos capaces de dirigir hacia la cristalización de zeolita STW, se han llevado a cabo modificaciones de la estructura de ADE7 con el fin de obtener una nueva molécula quiral, capaz de dirigir la cristalización de Si-STW.

El nuevo catión (ADE9), al igual que ADE7, mantiene en su estructura dos grupos dimetilimidazolio capaces de dirigir la cristalización *per se* de la zeolita HPM-1, unidos mediante la molécula de isomanida que actúa de espaciador quiral. Sin embargo, la estructura de la molécula de ADE9 introduce un alargamiento del espaciador mediante la presencia de un grupo metileno extra (-CH₂-), entre los imidazolios y la isomanida como se puede ver en la **Fig. 5.17**. De esta manera se obtiene un compuesto de mayor tamaño que introduce una cierta movilidad en su estructura frente a la rigidez de la molécula de ADE7. La síntesis del compuesto ADE9, se detalla en el procedimiento experimental.

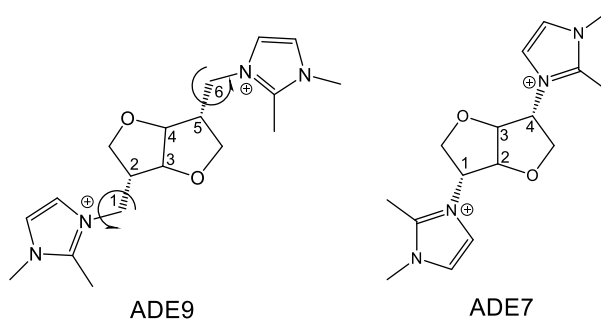
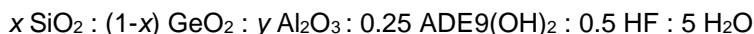


Fig. 5.17. Estructura química del dicación ADE9 y ADE7. Numeración de los carbonos que separan las cargas.

Los experimentos de síntesis de zeolitas junto a los productos que se obtienen de las mismas empleando ADE9, se resumen en la **Tabla 5.4**. De nuevo, la composición general de los geles de síntesis se expresa como:



donde “x” e “y” se ajustan a los valores correspondientes a las relaciones molares mostradas en la **Tabla 5.5**.

Tabla. 5.5. Condiciones experimentales de síntesis más relevantes junto con las fases obtenidas empleando ADE9 como agente director de estructura en medio fluoruro.

Exp.	Si/Ge	T/Al ^[a]	Siembra ^[b]	Tiemp. (días)	Temp. (°C)	Productos ^[c]	Rdto. (%) ^[d]
5.18	2	-	-	7	150	STW	63
5.19	∞	-	-	7	175	MTW	72
5.20	∞	-	10%	14	175	Am	N/C
5.21	∞	50	-	14	175	Am+NON+(NI) ^[e]	N/C
5.22	∞	15	-	14	175	Am+(NI) ^[e]	N/C

[a] T = (Si+Ge); [b] % (p/p) de 2-STW respecto a SiO₂ + GeO₂. [c] Las fases entre paréntesis corresponden con una baja cantidad relativa. [d] El rendimiento de sólidos se calculó asumiendo que el 17% de orgánico se incorpora al sólido final. N/C: No calculado Los rendimientos para muestras con siembra, contemplan la masa aportada de la misma al cálculo. [e] NI: mezcla de fases sin identificar.

Como se observa en la tabla anterior, ADE9 dirige hacia la cristalización de zeolita STW en geles enriquecidos en Ge (exp. 5.18). Sin embargo, a diferencia de las síntesis con ADE7, los geles con composición puramente silíceas, favorecen la cristalización de zeolita MTW en lugar de sólidos amorfos. Esta estructura zeolítica - reportada por primera vez en la zeolita ZSM-12 [72] - contiene un sistema unidireccional de poros rectos de 12R y ausencia de elementos quirales. La zeolita ZSM-12 es bien conocida y su obtención, estudio y aplicaciones han sido reportadas con gran variedad de composiciones ($\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, SiO_2 , $\text{Si}_x\text{Ga}_y\text{O}_z$, $\text{Si}_x\text{V}_y\text{O}_z$, etc.) y empleando un gran número de ADEs en varios trabajos.[73-75] En la **Fig. 5.18**, se muestran el difractograma de RX de una de las muestras obtenidas junto con el patrón de referencia.

De manera similar al uso de ADE7, en las condiciones de síntesis estudiadas el empleo de siembra, no promueve la cristalización de zeolita Si-STW.

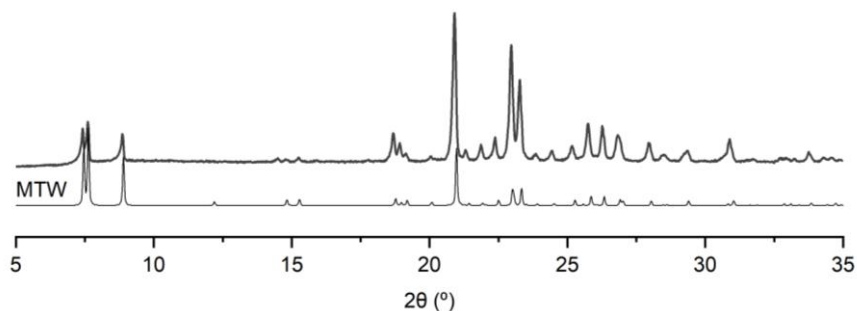


Fig. 5.18. Diagrama de RX de la zeolita MTW obtenida utilizando ADE9 ($\text{Si} = \infty$) como agente director de estructura, junto al patrón de RX obtenido de la IZA.

La presencia de ADE9 en la estructura de poro grande MTW con canales lineales frente a los canales helicoidales de la zeolita STW, podría relacionarse con la rotación del carbono añadido $-\text{CH}_2-$. Esta modificación de la estructura,

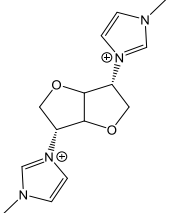
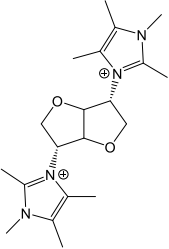
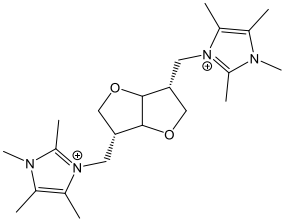
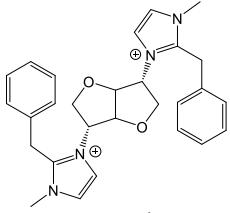
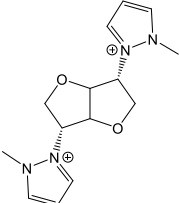
además de aumentar el tamaño de la molécula, introduce mayor flexibilidad, justificando el acomodamiento en esta zeolita.

Paralelamente, el empleo de métodos computacionales basados en índices topológicos proporciona valores altos de estabilización de la zeolita Si-STW tanto con la molécula ADE9 como para ADE7. Esta metodología computacional, se ha empleado recientemente con éxito para la identificación de nuevas moléculas orgánicas capaces de actuar como ADEs de zeolitas conocidas.^[76,77] La obtención de STW en ambos casos como germanosilicato validaría parcialmente el modelo y promueve – en colaboración con el grupo de química computacional del Instituto de Tecnología Química, dirigido por el Dr. Sastre - el desarrollo de nuevos cationes similares a ADE7. Estos, incluyen por un lado la isomanida como espaciador quiral y por otro, diferentes tipos de imidazoles y derivados, capaces de dirigir *per se* la cristalización de la STW sin presencia de germanio en el gel de síntesis.

A continuación, se muestran algunos de los cationes orgánicos quirales diseñados con el objetivo de cristalizar la hipotética zeolita Si-STW. Todos ellos, se obtienen como líquidos iónicos de forma similar a los ADEs 5 a 9 y resultan estables al intercambio iónico en su forma hidróxido. En la **Tabla 5.6**, se muestra las fases obtenidas junto con la estructura de la molécula empleada como ADE.

La estructura y estereoquímica de la isomanida permite la obtención de multitud de cationes derivados de imidazolios mediante activación del diol y posterior sustitución nucleofílica (SN2) de forma similar a la mostrada en los casos anteriores. La introducción de imidazoles con sustituyentes bencílicos (ORG4) constata la flexibilidad para sintetizar nuevos y diversos cationes quirales mediante esta metodología y precursores.

Tabla. 5.6. Compuestos derivados de ADE7, empleados como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas.

ORG.	Compuesto	Productos			
		SiO ₂ (F ⁻)	(HO ⁻)	Si/Al (F ⁻)	Si/Ge (F ⁻)
ORG 1		Am, D, MFI	Am	MFI	-
ORG 2		Am	Am	Am	STW
ORG 3		MTW	-	Am	STW, NI1, GeO ₂
ORG 4		Am	-	Am	Am
ORG 5		Am	-	Am	STW+NI2

Gel síntesis: $x\text{SiO}_2 \cdot (1-x)\text{GeO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.25\text{ORG}(\text{OH})_2 \cdot 0.25\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Condiciones de síntesis de los experimentos similares a las realizada para ADE8-12 ($T^{\text{a}}=175^{\circ}\text{C}$, $t=10\text{-}14\text{d}$; SiGeO_2 : $T^{\text{a}}=150^{\circ}\text{C}$, $t=3\text{-}7\text{d}$). D=Fase densa (cristobalita). NI = Fase/s no identificada/s.

Sin embargo, en líneas generales, los resultados son similares a los obtenidos con el ADE que contiene dimetilimidazol en la estructura de la isomanida (ADE7). Así, introduciendo tetrametilimidazol (ORG2 y ORG3), obtenemos la zeolita STW de nuevo, en presencia de grandes cantidades de Ge, mientras que en geles con composiciones síliceas se obtienen materiales amorfos. La introducción de metilimidazol en la estructura de la isomanida (ORG1) promueve, en ciertas preparaciones de gel de síntesis, la obtención de zeolita ZSM-5 (MFI). El uso de derivados de esta molécula, se han reportado anteriormente en la obtención de esta zeolita junto con el clásico tetrapropilamonio (TPA⁺).^[78] Finalmente, la introducción de imidazoles con sustituyentes muy voluminosos (ORG4) dificultan la solubilidad de los cationes obtenidos y/o promueven la formación de sólidos amorfos.

Como avanzaban los diversos modelos teóricos y computacionales, la presencia de pirazoles (ORG5) favorece de nuevo la cristalización de zeolita STW. Lamentablemente, tampoco se obtiene el material sin Ge en la estructura. Adicionalmente, se ha observado que la introducción de pirazoles en la isomanida está fuertemente condicionada a la propia estructura del pirazol. Pirazoles con sustituyentes en C3, C5 o con demasiado volumen estérico (ej: *i*-pr) no se han podido obtener experimentalmente mediante sustitución nucleofílica similar a los casos anteriores (**Fig. 5.19**).

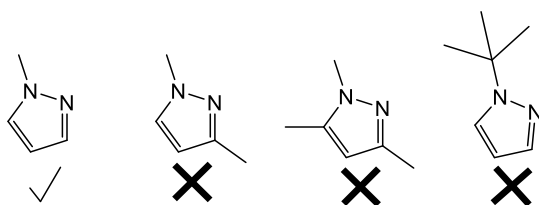


Fig. 5.19. Estructura química de los pirazoles que se han intentado sintetizar junto a la isomanida mediante SN2.

Durante el desarrollo de la presente tesis doctoral, el diseño y síntesis de nuevos compuestos orgánicos ha sido uno de los principales hitos intermedios y una de las tareas a la que se ha dedicado más tiempo de trabajo experimental. Un gran número de los mismos, no se han obtenido en el laboratorio debido a las particularidades que presenta la estereoquímica de la isomanida y sus derivados. En el **Anexo IV** se resumen las estructuras de varios compuestos orgánicos derivados de la isomanida y algunos de los que han resultado buenos candidatos según los estudios computacionales pero que no llegaron a emplearse como ADEs en la síntesis de zeolitas debido a problemas de estabilidad y/o a las mencionadas particularidades de la isomanida.

De manera similar, en el **Anexo V** se muestran otros compuestos orgánicos quirales sintetizados siguiendo la misma metodología presentada en el apartado experimental de síntesis orgánica en la que partiendo de alcoholes quirales se obtienen ADEs. Todos ellos, se obtienen como líquidos iónicos de forma similar a los ADEs de este capítulo, resultan estables tras al intercambio iónico en su forma hidróxido y su estudio como potenciales ADEs se encuentra actualmente en fase de desarrollo y estudio.

El objetivo continúa siendo el desarrollo de nuevas zeolitas y particularmente la obtención de zeolita Si-STW enantiomórficamente pura. A pesar del gran esfuerzo y dedicación, hasta el momento no se ha conseguido obtener la zeolita Si-STW empleando moléculas quirales como ADEs. El ITQ continúa esta línea de investigación para la obtención de esta zeolita debido a que supone un reto científico de elevado potencial en aplicaciones que involucren procesos quirales o asimétricos.

5.3.1.3 Caracterización de zeolitas STW obtenidas con ADE7.

Tras acotar el intervalo de composiciones en el que se obtiene la zeolita STW empleando ADE7 como agente director de estructura se llevó a cabo la caracterización exhaustiva de los materiales obtenidos, especialmente en las muestras 2-STW (relación de gel Si/Ge =2).

La integridad del catión ADE7 en el interior de las zeolita STW fue estudiada mediante análisis elemental y espectroscopía de ^{13}C -MAS-RMN. Como se muestra en la **Fig. 5.20**, el espectro de RMN de la zeolita 2-STW presenta resonancias similares a las observadas en el espectro del compuesto ADE7 disuelto en agua deuterada. Las señales marcadas (*) corresponden a la presencia del grupo tosionato (TsO^-), presente en el compuesto ADE7, pero intercambiado con resina Amberlite de forma previa a la síntesis de la zeolita.

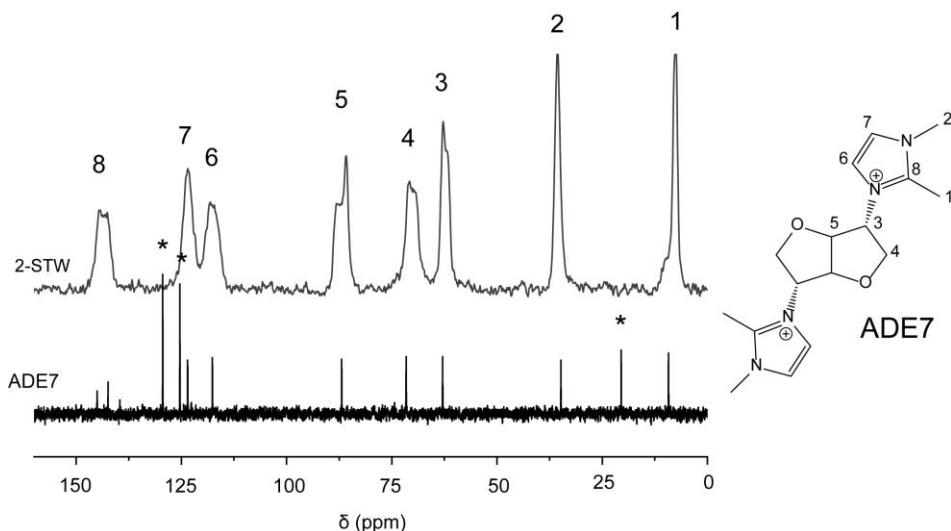


Fig. 5.20. Estructura del compuesto ADE7 y espectros de ^{13}C -MAS-RMN de la zeolita 2-STW y de ADE7 disuelto en D_2O . Las resonancias marcadas (*) se corresponden con el anión tosionato (TsO^-) no presente en la zeolita.

Se realizaron análisis similares de espectroscopía ^{13}C -MAS-RMN sobre muestras de zeolita STW con diferente relación Si/Ge de partida, obteniéndose

resultados prácticamente idénticos. Además, los análisis elementales (AE) de la zeolitas STW muestran unas relaciones molares C/N experimentales cercanas los valores teóricos calculados para la especie orgánica ADE7. En la **Tabla 5.7**, se muestran los análisis de las varias muestras obtenidas. Estos datos confirman que el catión ADE7 se incorpora de forma íntegra en los canales de la zeolita STW.

Los análisis químicos realizados por ICP, muestran que la relación Si/Ge en las zeolitas es menor que la del gel de síntesis en todas las muestras. Este hecho es característico de zeolitas con alto contenido en germanio y, durante la presente tesis se ha constatado en todos los germanosilicatos estudiados, independientemente de la zeolita obtenida. Las relaciones Si/Ge de los sólidos, son más similares a las del gel de partida al disminuir el contenido de Ge.

Tabla. 5.7. Análisis elemental y composiciones químicas obtenidas mediante ICP de las muestras STW empleando ADE7 en geles con composición de germanosilicato.

Muestra	Si/Ge (gel)	C/N teór.	Análisis químicos (% en peso)		Análisis elemental (% en peso)		Ratios experimentales	
			SiO ₂	GeO ₂	C	N	C/N	Si/Ge
2-STW	2		32.9	45.4	9.4	2.5	4.4	1.3
3.5-STW	3.5	4	47.3	32.3	13.7	3.7	4.3	2.6
5-STW	5		57.9	27.9	13.3	3.6	4.3	4.4

Respecto al análisis químico de las muestras de zeolita STW que contienen Al, de nuevo, el análisis por ICP indica un ratio Si/Ge del material final, menor al del gel de síntesis. Los análisis para estos materiales se pueden ver en la **Tabla 5.8**.

Tabla 5.8. Composiciones químicas obtenidas mediante ICP de las muestras STW empleando ADE7 en geles con composición de Si-Ge-Al.

Muestra	Si/Ge (gel)	(Si+Ge)/Al (gel)	Análisis químicos (% en peso)			Ratios experimentales		
			SiO ₂	GeO ₂	Al ₂ O ₃	Si/Ge	(Si+Ge)/Al	Si/Al
2-STW-100	2	100	29.8	46.9	0.2	1.1	245	129
2-STW-50	2	50	33.6	45.8	0.4	1.2	130	74
2-STW-25	2	25	31.1	41.9	1.1	1.3	43	25
2-STW-12	2	12	31.7	33.9	3.0	1.6	14	9

La introducción de Ge a su vez, favorece la incorporación de Al respecto a la zeolita STW sin Ge, donde solo se han obtenido sólidos amorfos. Además, estos resultados indican que los materiales con mayor contenido en Al (2-STW-12) muestran una relación Si/Ge ligeramente superior en los materiales finales, sugiriendo que existe cierta competitividad del Al con el Ge por ocupar posiciones en la estructura. De esta manera, la introducción de Al en esta síntesis disminuye la cantidad de Ge que incorpora el sólido final.

El análisis de las incorporaciones de cada elemento en los materiales obtenidos, mostrada en la **Tabla 5.9**, también sostendría esta hipótesis. Una baja concentración de Al en el gel de síntesis genera una incorporación al material alrededor de 25% (2-STW-100 y 2-STW-50), mientras que para la introducción de cantidades mayores de Al en la síntesis, resulta en incorporaciones de Al superiores al 50%. Por su parte, el Ge presenta una tendencia inversa a la del Al, mientras que la incorporación de Si varía muy poco en todo el estudio.

Tabla 5.9. Análisis de los rendimientos individuales de Si, Ge y Al en zeolitas STW obtenidas mediante ADE7.

Muestra	Si/Ge (gel)	(Si+Ge)/Al (gel)	Rdto. (%)	Incorp. Si (%)	Incorp. Ge (%)	Incorp. Al (%)
2-STW-100	2	100	48	26	48	26
2-STW-50	2	50	55	28	46	23
2-STW-25	2	25	62	29	45	35
2-STW-12	2	12	65	32	39	55

Adicionalmente, el análisis mediante espectroscopia de ^{27}Al -MAS-RMN de las diferentes zeolitas STW sin calcinar con relación Si/Ge = 2 y diferente contenido en Al, muestran una única resonancia localizada a 50 ppm asociada con la presencia de aluminio en coordinación tetraédrica en la red zeolítica. En la **Fig. 5.19**. se muestran los espectros de ^{27}Al -MAS-RMN.

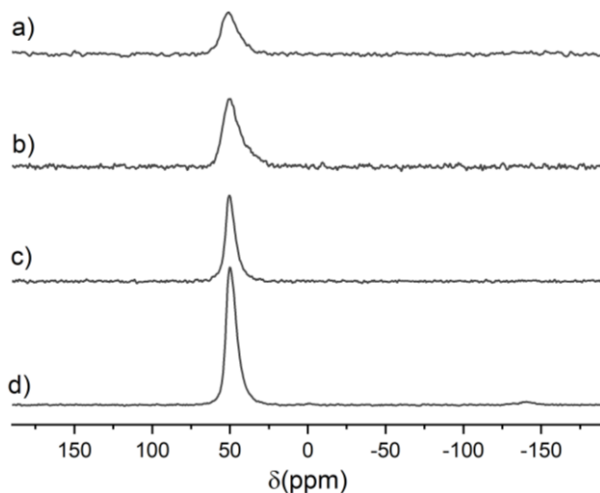


Fig. 5.21. Espectros de ^{27}Al -MAS-RMN de la zeolita sin calcinar a) 2-STW-100, b) 2-STW-50 c) 2-STW-25 y d) 2-STW-12.

Puesto que la síntesis de zeolita STW se ha llevado a cabo en medio fluoruro, se ha realizado la caracterización correspondiente mediante espectroscopía de ^{19}F -MAS-RMN. Todos los espectros de las zeolitas 2-STW (**Fig. 5.22**), muestran una resonancia centrada en -7 ppm, debida a la presencia de aniones fluoruro, ocluidos en cajas de dobles anillos de cuatro miembros (D4R) de la estructura de la zeolita STW. Además, la presencia de una resonancia se asocia a un único entorno del F en los materiales, descartando la presencia de gradientes de composición e impurezas de hexafluorosilicatos.

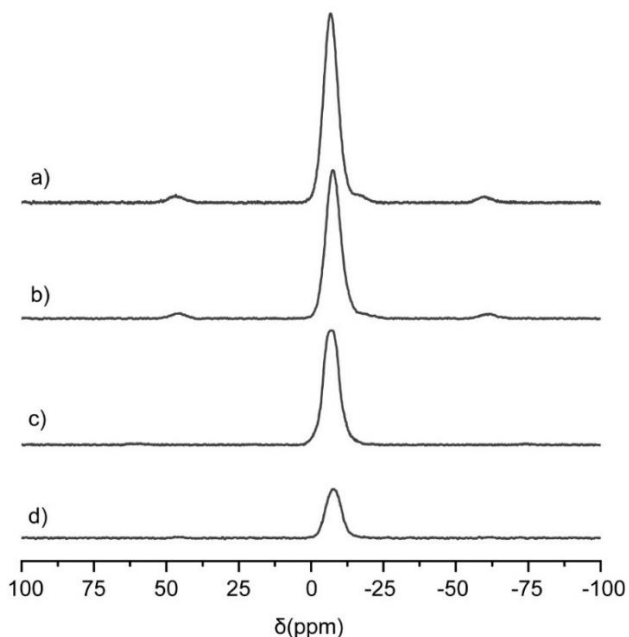


Fig. 5.22. Espectros de ^{19}F -MAS-RMN de la zeolita sin calcinar a) 2-STW, b) 2-STW-50 c) 2-STW-25 y d) 2-STW-12.

Como se observa en la figura anterior, las muestras enriquecidas en Al, disminuyen la intensidad de señal de la ^{19}F -MAS-RMN, indicando una menor incorporación de F al material. Adicionalmente, este análisis permite estimar el contenido de F en las zeolitas, comparando la intensidad de la señal con patrones de muestras conocidas, obteniéndose los siguientes valores (**Tabla. 5.10**).

Tabla. 5.10. Valores del porcentaje en peso de F, obtenidos a partir de análisis por ^{19}F -MAS-RMN.

Muestra	F (% en peso)	F/C.U. ^[1]	Al/C.U.
2-STW	2.7	7.4	-
2-STW-50	2.1	6.6	0.2
2-STW-25	1.3	4.4	0.7
2-STW-12	0.8	2.9	2.0

[1] C.U. = celda unidad STW con 60 átomos T y 3 ADEs dicatiónicos

Los resultados de los análisis de ^{19}F -MAS-RMN, junto con los datos del análisis químico cualitativamente indican la progresiva disminución de F en los materiales a la vez que se incorpora Al en los mismos. La muestra 2-STW-12 incorpora aproximadamente la mitad de F que su homólogo sin Al ($\sim 3\text{F/C.U.}$) siendo el Al el que genera la carga negativa restante en la red, para mantener la neutralidad del sistema y de este modo, compensar las cargas positivas del ADE.

Por otro lado, la morfología y la distribución de tamaño de cristal de las zeolitas STW obtenidas mediante ADE7, fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). En la **Fig. 5.23a**, se muestran micrografías obtenidas de varias muestras de zeolita STW donde puede verse la presencia de cristales de gran tamaño ($\sim 70 \times 40 \mu\text{m}$) muy regulares con forma de bipirámide de base hexagonal para la zeolita 2-STW. El gran tamaño de cristal es característico de zeolitas enriquecidas en Ge y preparadas en medio fluoruro. Sin embargo, una zeolita 2-STW preparada con el catión imidazolio no quirral (ADE10, ver exp. 6.4 en el siguiente capítulo) da lugar a cristales de menor “calidad” con un tamaño inferior ($\sim 20 \times 15 \mu\text{m}$) y con aristas y vértices más suavizados (**Fig. 5.23c**).

La introducción de Al, manteniendo la relación de gel $\text{Si/Ge}=2$, no afecta significativamente a la morfología ni al tamaño de los cristales (**Fig. 5.23b**). El gran tamaño de cristal que presentan las muestras de zeolita STW obtenidas empleando compuesto ADE7, ha permitido realizar medidas de difracción de RX de monocristal con el objetivo de conocer la configuración absoluta de los cristales y así determinar la riqueza enantiomórfica de las zeolitas STW obtenidas mediante el compuesto quirral ADE7, como veremos en el siguiente apartado.

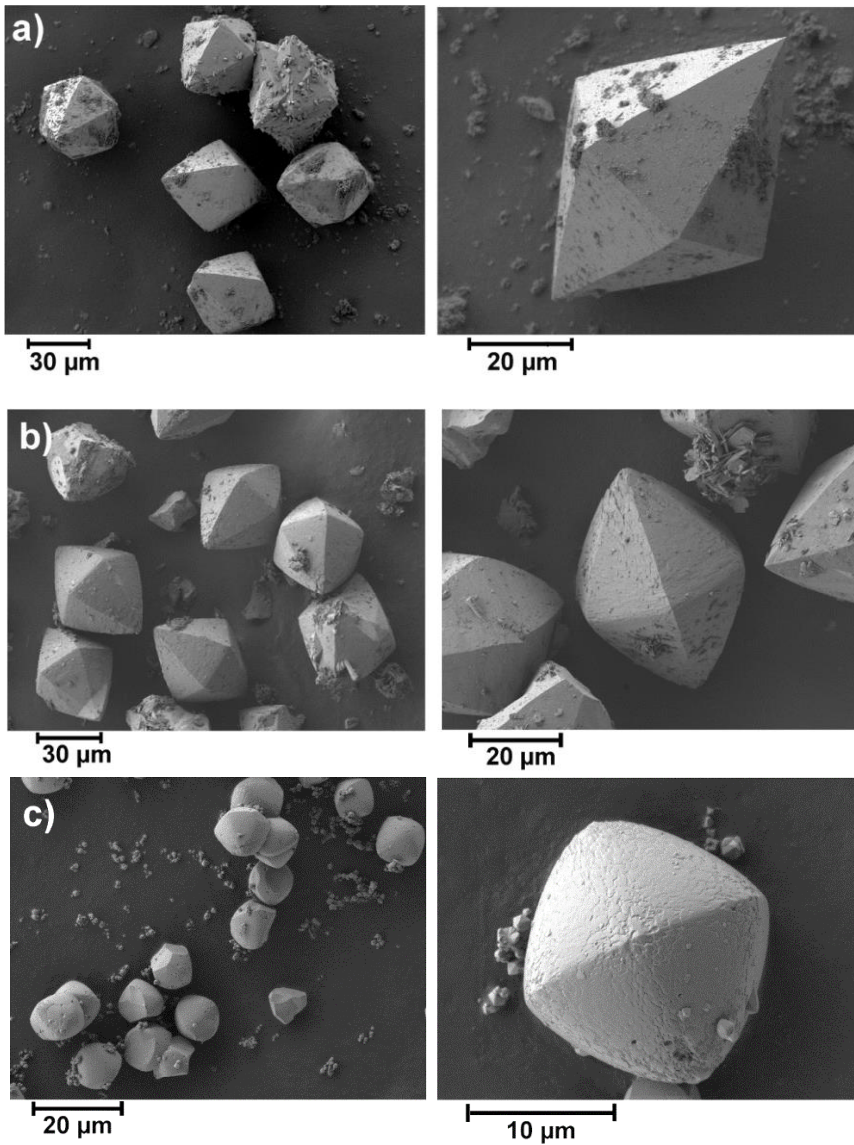


Fig. 5.23. Micrografías obtenidas mediante FE-SEM de las muestras a) zeolita 2-STW y b) 2-STW-25 obtenidas mediante ADE7 y c) 2-STW obtenida mediante ADE10 (exp. 6.4).

Adicionalmente, este gran tamaño de los cristales permite caracterizar los materiales mediante microscopía óptica. El comportamiento óptico de las muestras de zeolita 2-STW se ha estudiado en un microscopio óptico con un filtro

de luz polarizada bajo campo brillante y campo oscuro. En la **Fig. 5.24.** se muestran varias imágenes adquiridas de la muestra 2-STW.

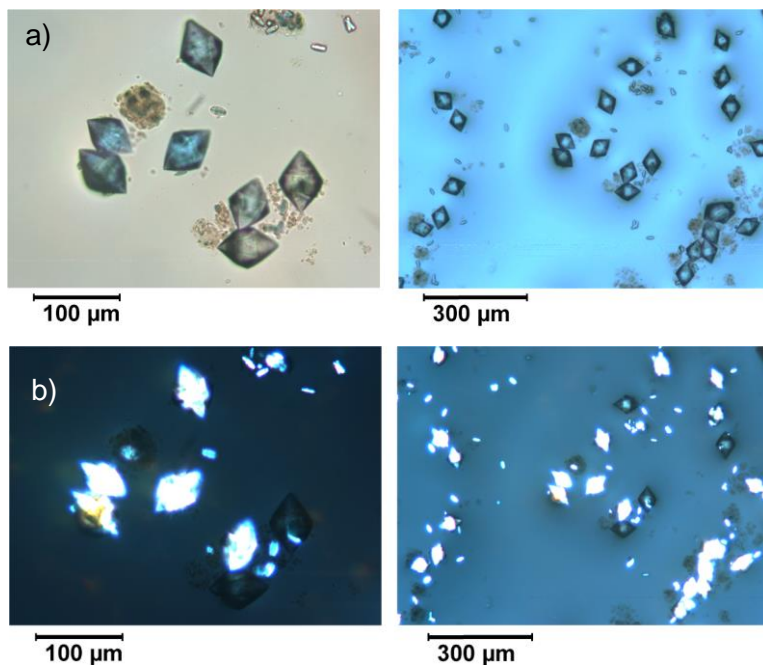


Fig. 5.24. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de la zeolita 2-STW bajo a) campo brillante y b) campo oscuro.

En primer lugar, se observó claramente la morfología de bipirámide que presenta la zeolita 2-STW a diferentes aumentos. Además, en las fotografías de campo brillante se observa un comportamiento óptico que proporciona un color azulado a los cristales que se encuentran orientados a 45° y 135° del plano polarizado situado a 0° (paralelo a la línea de la escala). Por el contrario, los cristales que se orientan a 0° y 90° no muestran coloración alguna.

De manera más visual, pero con un comportamiento inverso, bajo campo oscuro, los cristales situados a 45° y 135° del plano polarizado son ópticamente muy activos. Mientras que los que se sitúan a 0° y 90° producen una interferencia

de extinción (color negro). Este comportamiento anisotrópico, se asocia a una birrefringencia homogénea en cada cristal y podría estar relacionado con un enriquecimiento en uno de los enantiomorfos descritos para la estructura de la zeolita STW.

El análisis termogravimétrico (TG) de la zeolita 2-STW, presenta una pérdida de peso asociada a la descomposición térmica del catión orgánico presente en el interior del material. El proceso tiene lugar en una sola etapa entre 500 y 800°C y la pérdida de peso total es del 16%. El análisis se muestra en la **Fig. 5.25.** y es representativo de las diferentes muestras de zeolita STW, obteniéndose en todas ellas una curva con perfil muy similar variando ligeramente el porcentaje de masa perdido, dependiendo de la composición de la zeolita STW.

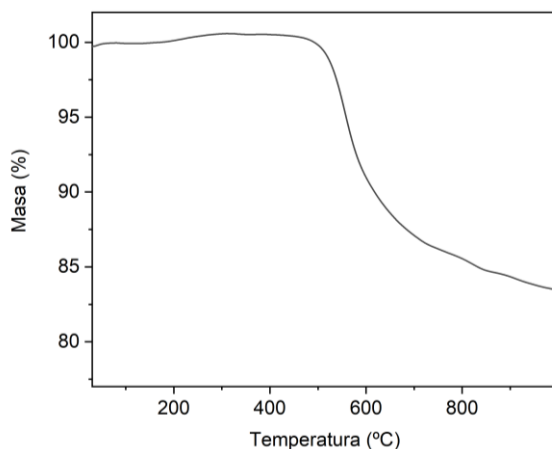


Fig. 5.25. Análisis termogravimétrico (TG) de la zeolita 2-STW.

Las zeolitas de baja relación Si/Ge son generalmente poco estables.^[79] Por ello, se realizó un estudio mediante difracción de RX *in situ* de la estabilidad térmica del material 2-STW, calcinándolo a 550°C en ausencia de humedad. El patrón de difracción de RX que se obtiene tras la calcinación y posterior enfriamiento hasta 25°C se muestra en la **Fig. 5.26.** comparado con el de la zeolita 2-STW antes de calcar.

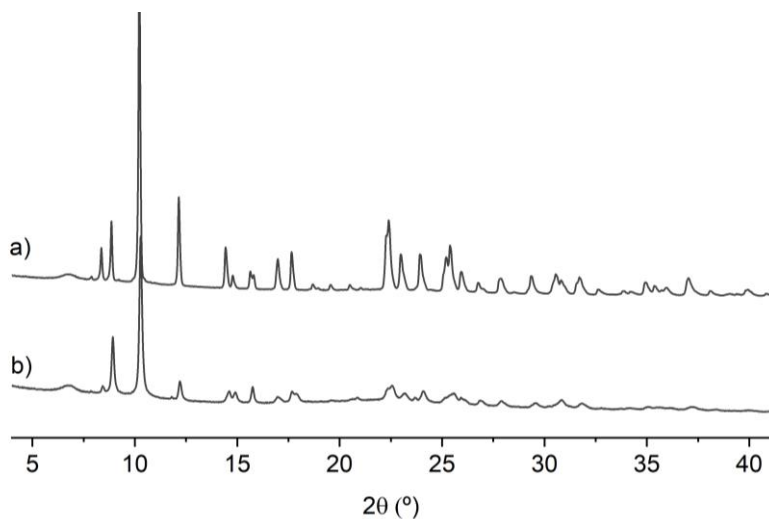


Fig. 5.26. Diagramas de difracción de RX obtenidos in situ de la zeolita 2-STW a) sin calcinar y b) calcinada a 550°C en atmósfera controlada.

El patrón de difracción de la muestra 2-STW calcinada indica que hay una clara disminución de la cristalinidad como indica la disminución de la intensidad de los picos y su ensanchamiento llegando un cierto ángulo en el que no se pueden distinguir sobre el fondo del difractograma. Sin embargo, debido a la conservación de todos los picos, podemos afirmar que la integridad estructural se mantiene tras la calcinación.

La estabilidad de la zeolita 2-STW calcinada se confirmó mediante la determinación de las propiedades texturales. Para ello, el material, se calcinó a 550°C durante 15h (1 °C/min) en un reactor tubular de cuarzo, bajo flujo constante de aire seco (40 mL/min). La manipulación del material se llevó a cabo en caja seca en atmósfera de N₂, evitando cualquier contacto con la humedad atmosférica.

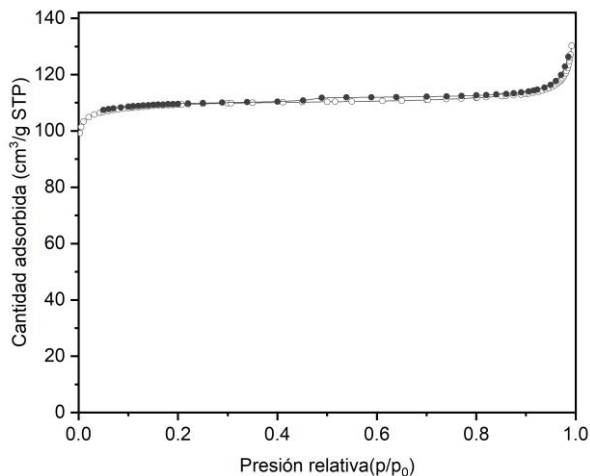


Fig. 5.27. Isotherma de (○) adsorción y (●) desorción de N_2 a $-196^\circ C$ de la zeolita 2-STW calcinada.

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ de la zeolita 2-STW calcinada se muestra en la **Fig. 5.27**, tratándose de una isoterma de tipo I según la clasificación de la IUPAC, asociada a materiales microporosos. Los valores de área superficial BET y volumen de microporo calculado con el método t-plot a partir de esta isoterma son $449 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0.17 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ respectivamente. Conociendo la relación Si/Ge que tiene la zeolita, los valores recalculados de las propiedades texturales para una hipotética zeolita Si-STW corresponderían con $597 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de área BET y $0.23 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ de volumen de microporo, valores coincidentes con los reportados para la zeolita Si-STW racémica HPM-1^[51] que confirmaría que la muestra 2-STW mantiene la integridad estructural tras la calcinación.

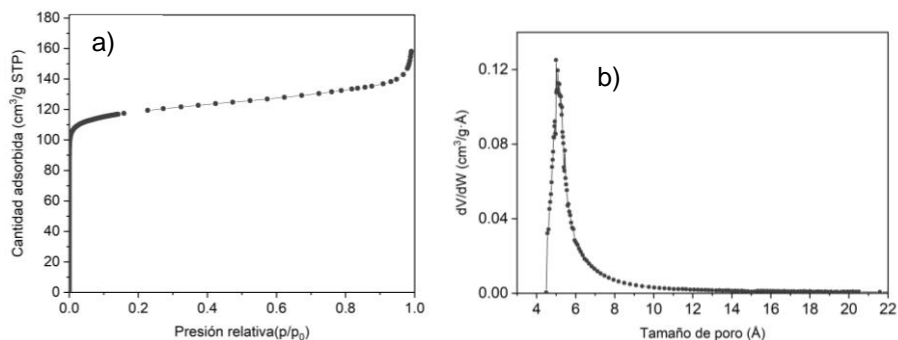


Fig. 5.28. a) *Isoterma de adsorción de Ar a -186°C y b) distribución del tamaño de poro calculado con el método H-K sobre la zeolita 2-STW calcinada.*

Por otro lado, en la **Fig. 5.28.** se muestra la isoterma de adsorción de Ar a -186°C y la distribución de diámetro de poro obtenida mediante el método de Horvath-Kawazoe. El diámetro de poro muestra una distribución centrada sobre 5Å, valor muy similar al reportado en la bibliografía para esta estructura zeolítica.^[80]

5.3.1.4 Estructura de la zeolita STW. Determinación de la pureza enantiomórfica.

Como se ha comentado anteriormente, la primera mención a la estructura de la zeolita STW, se remonta al trabajo reportado por Zou y col.^[48] donde el gran tamaño de cristal y la morfología característica que presenta la zeolita (SU-32), les permitió resolver la estructura mediante difracción de RX de monocristal en una muestra que contenía mezcla de varias fases.

La estructura STW contiene canales helicoidales constituidos por pequeñas cajas unidas a través de anillos de 10R. Dependiendo de la rotación de dicho canal y por tanto de la simetría de la estructura, se describen dos enantiomorfos en la estructura: R-STW y S-STW, con simetría $p6_522$ y $p6_122$, respectivamente. Debido a la estructura homoquiral que presentan los cristales

de esta zeolita, se ha llevado a cabo un estudio de la configuración absoluta en las zeolitas STW sintetizadas mediante el uso de ADE7 como agente director de estructura.

Una dificultad inherente al estudio de zeolitas quirales, consiste en la determinación con precisión del exceso enantiomórfico de una muestra tipo polvo ya que la configuración absoluta de las muestras no puede caracterizarse directamente mediante difracción de RX de polvo. Recientemente, se han reportado varios métodos para la determinación de distribuciones de población de cristales de zeolita STW: microscopía óptica de polarización^[50] y una combinación de microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) y tomografía de difracción de electrones (EDT).^[81] Sin embargo, estos métodos introducen cierta componente de incertidumbre en los resultados y/o no son fácilmente accesibles.

Debido al gran tamaño y la calidad de los cristales que presentan las muestras de zeolita STW obtenidas en este trabajo, estos se han analizado mediante difracción de RX de monocristal. Esta técnica permite la adquisición de datos de los cristales de manera individual y con ello, la determinación absoluta de la estructura y la simetría de los mismos. Así, con un número estadístico suficiente de cristales analizados, se pueden obtener datos de población o excesos enantiomórficos de las muestras de zeolita STW. Estos análisis se llevaron a cabo por el Dr. Llamas-Saiz en la unidad de Raios X de la Universidad de Santiago de Compostela (USC).

A continuación, se muestra un resumen de los datos cristalográficos obtenidos en 30 cristales seleccionados aleatoriamente a partir de tres muestras diferentes de zeolita STW (**Tabla 5.11**). Dos de las muestras, tienen composición de germanosilicato (2-STWa y 2-STWb) y la muestra restante contiene además Al (2-STW-25). Adicionalmente, se muestran los resultados para 11 cristales de zeolita STW sintetizada empleando el orgánico no quiral ADE10 con composición de germanosilicato (**Tabla 5.12**).

Tabla 5.11. Resumen de la información cristalográfica de 30 cristales de las diferentes muestras de STW obtenidas mediante el catión quirral ADEZ, recopilada de los análisis individuales de difracción de RX de monocristal.

Muestra	Cristal	Grupo espacial ^[a]	a (Å)	c (Å)	Parámetro de Flack ^[b]	
2-STWb	1	18RGA008	P6 ₂ 2 (S)	12.1912	30.0310	-0.02
	2	18RGA008B	P6 ₂ 2 (S)	12.2220	30.1610	-0.02
	3	18RGA008C	P6 ₂ 2 (S)	12.2031	30.0950	-0.09
	4	18RGA008D	P6 ₂ 2 (S)	12.2077	30.1300	-0.10
	5	18RGA008E	P6 ₂ 2 (S)	12.2093	30.1320	-0.05
	6	18RGA008F[*]	P6 ₂ 2 (S)	12.2110	30.1180	0.02
	7	18RGA008G	P6 ₂ 2 (S)	12.2031	30.0950	-0.11
	8	18RGA008H	P6 ₂ 2 (S)	12.2031	30.1180	0.01
	9	18RGA008I	P6 ₂ 2 (S)	12.2074	30.1150	-0.11
	10	18RGA008J	P6 ₂ 2 (S)	12.2034	30.1070	-0.03
	promedio	100% (S)	12.2061	30.1102	-	
2-STWa	11	19RGA003	P6 ₂ 2 (S)	12.1504	29.9991	0.01
	12	19RGA003B	P6 ₂ 2 (S)	12.1497	30.0043	0.03
	13	19RGA003C	P6 ₂ 2 (S)	12.1511	30.0081	-0.02
	14	19RGA003D	P6 ₂ 2 (S)	12.1481	30.0007	0.05
	15	19RGA003E	P6 ₂ 2 (S)	12.1514	30.0040	0.03
	16	19RGA003F	P6 ₂ 2 (S)	12.1481	29.9973	0.00
	17	19RGA003G	P6 ₂ 2 (S)	12.1494	30.0017	0.00
	18	19RGA003H	P6 ₂ 2 (S)	12.1465	29.9949	-0.02
	19	19RGA003I	P6 ₂ 2 (S)	12.1541	30.0185	-0.01
	20	19RGA003J	P6 ₂ 2 (S)	12.1481	29.9975	-0.04
	promedio	100% (S)	12.1497	30.0026	-	
2-STW-25	21	21RGA002	P6 ₂ 2 (S)	12.1050	30.1260	-0.02
	22	21RGA002B	P6 ₂ 2 (S)	12.1030	30.1280	0.012
	23	21RGA002C	P6 ₂ 2 (S)	12.1033	30.1220	-0.02
	24	21RGA002D	P6 ₂ 2 (S)	12.1025	30.1230	-0.03
	25	21RGA002E	P6 ₂ 2 (S)	12.1100	30.1000	-0.01
	26	21RGA002F	P6 ₂ 2 (S)	12.1006	30.1190	-0.02
	27	21RGA002G	P6 ₂ 2 (S)	12.1047	30.1320	0.012
	28	21RGA002H	P6 ₂ 2 (S)	12.1098	30.1190	0.01
	29	21RGA002I	P6 ₂ 2 (S)	12.1170	30.1890	-0.02
	30	21RGA002J	P6 ₂ 2 (S)	12.1036	30.1250	0.00
	Promedio	100% (S)	12.1059	30.1283	-	

Sistema triclinico: $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. [a] El parámetro de Flack se determina mediante cocientes $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$.^[82,83] Los valores cercanos a 0 indican enantiomorfo correcto, los valores cercanos a 1 el opuesto.[*] Cristal empleado para el refinamiento y la resolución estructural completa.

Tabla 5.12. Resumen de la información cristalográfica de 11 cristales seleccionados al azar de la la muestras de STW obtenidas mediante el catión no quiral ADE10, recopilada de los análisis individuales de difracción de RX de monocristal.

Muestra	Cristal	Grupo espacial	a (Å)	c (Å)	Parámetro de Flack ^[a]	
2-STWrac	1	21RGA003	P6 ₁ 22 (S)	12.1050	30.1260	0.03
	2	21RGA003A	P6 ₁ 22 (S)	12.1039	30.1290	-0.02
	3	21RGA003B	P6 ₁ 22 (S)	12.1030	30.1280	-0.01
	4	21RGA003C	P6 ₅ 22 (R)	12.1033	30.1220	-0.02
	5	21RGA003D	P6 ₁ 22 (S)	12.1025	30.1230	-0.01
	6	21RGA003E	P6 ₅ 22 (R)	12.1100	30.1000	0.02
	7	21RGA003F	P6 ₁ 22 (S)	12.1006	30.1190	0.05
	8	21RGA003G	P6 ₅ 22 (R)	12.1047	30.1320	-0,06
	9	21RGA003H	P6 ₅ 22 (R)	12.1989	30.1190	-0.07
	10	21RGA003I	P6 ₅ 22 (R)	12.1170	30.1890	0.01
	11	21RGA003J	P6 ₅ 22 (R)	12.1036	30.1250	0.04
promedio		45% (S) 55% (R)	12.1138	30.1283	-	

Sistema triclinico: $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [a] El parámetro de Flack se determina mediante cocientes $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$.^[82,83] Los valores cercanos a 0 indican enantiómero correcto, los valores cercanos a 1 el opuesto.

Los parámetros de simetría se calculan teniendo en cuenta la contribución de la densidad electrónica de la molécula ADE7 mediante el método estadístico de Spek y col.^[84] Este procedimiento se aplica a la determinación de la configuración absoluta de datos experimentales obtenidos mediante difracción de RX el cual genera una asignación de configuración absoluta confiable para cada muestra de cristal. Los valores del parámetro de Flack cercanos a 0, confirman la estructura absoluta asignada a cada cristal de forma individual.^[85]

Todos los cristales de zeolita STW analizados, presentan un sistema triclinico con valores de celda muy similares entre sí, y con los reportados en bibliografía.^[80] Los análisis de los 30 cristales analizados de las tres muestras indican un 100% de cristalización selectiva con simetría P6₁22, es decir, el enantiómero S, independientemente de la composición del material (**Tabla 5.9**). Por el contrario, con el catión ADE13 se obtiene una mezcla racémica de enantiómeros conteniendo cinco cristales con simetría P6₅22 y seis cristales con

$P6_722$ de los once analizados. Todos los parámetros de Flack calculados para los cristales resultan muy cercanos a cero, indicando la ausencia de maclas meroédricas en los cristales o valores con baja certidumbre.

Con estos resultados podemos afirmar que nos encontramos ante el primer ejemplo de síntesis selectiva de una zeolita enantiomórficamente pura con estructura STW (S-STW) obtenida a partir del compuesto orgánico quiral ADE7. Además, la indexación de los datos recopilados en uno de los cristales, permitió la resolución estructural completa del material en la que se incluye la localización de todos los átomos de la red y de la molécula ADE7 ocluida su interior.

El refinamiento completo se ha llevado a cabo en uno de los cristales de la muestra 2-STW (18RGA008F), con unas dimensiones de $50 \times 70 \times 90 \mu\text{m}^3$. Para la resolución estructural se han empleado datos de difracción de RX obtenidos a 100K empleando radiación monocromática de Cu. Los datos de difracción de fueron indexados a una celda unidad hexagonal con los siguientes parámetros

La adquisición de datos se optimiza a 100K empleando radiación de Cu ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), tras varias adquisiciones a 250K y con radiación de Mo. Los valores de celda unidad obtenidos con simetría hexagonal son los siguientes: $a = b = 12.2039$ y $c = 30.1128 \text{ \AA}$ y $V = 3884 \text{ \AA}^3$. La fórmula empírica obtenida es $\text{Si}_{4.85}\text{Ge}_{5.12}\text{O}_{21}\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{12}\text{F}$ con una densidad final de la estructura de 2.57 g/cm^3 . En la **Tabla 5.13**, se muestran algunos de los parámetros cristalográficos obtenidos que incluyen la localización espacial de todos los átomos del cristal (con una resolución de 0.78 \AA), su ocupación y el principal parámetro térmico.

Tabla 5.13. Coordenadas atómicas, ocupación y parámetro térmico de la zeolita 2-STW sin calcinar.

Átomo	x	y	z	Ocupación	U(eq)
Ge1	0.70132(7)	0.37828(7)	0.03303(2)	0.65	0.0139(2)
Si1	0.70132(7)	0.37828(7)	0.03303(2)	0.35	0.0139(2)
Ge2	0.52739(7)	0.41658(7)	0.96721(2)	0.65	0.0143(2)
Si2	0.52739(7)	0.41658(7)	0.96721(2)	0.35	0.0143(2)
Ge3	0.29974(8)	0.39807(8)	0.85057(3)	0.54	0.0137(3)
Si3	0.29974(8)	0.39807(8)	0.85057(3)	0.46	0.0137(3)
Ge4	0.24613(8)	0.33777(8)	0.95179(3)	0.55	0.0122(4)
Si4	0.24613(8)	0.33777(8)	0.95179(3)	0.45	0.0122(4)
Ge5	0.96834(10)	0.11982(10)	0.96678(3)	0.17	0.0139(2)
Si5	0.96834(10)	0.11982(10)	0.96678(3)	0.83	0.0139(2)
O1	0.9179(6)	0.000000	0.000000	1	0.0364(16)
O2	0.5692(4)	0.3309(4)	0.00074(15)	1	0.0272(9)
O3	0.1207(4)	0.2069(4)	0.97346(14)	1	0.0279(10)
O4	0.9339(3)	0.0661(3)	0.916667	1	0.0368(17)
O5	0.8997(4)	0.2033(4)	0.97626(14)	1	0.0293(10)
O6	0.6417(7)	0.3208(4)	0.083333	1	0.066(3)
O7	0.3696(5)	0.3285(6)	0.9682(3)	1	0.079(2)
O8	0.7695(6)	0.3027(8)	0.0097(2)	1	0.069(2)
O9	0.7820(7)	0.5359(5)	0.0287(3)	1	0.092(3)
O10	0.2278(6)	0.3235(6)	0.89718(16)	1	0.083(3)
O11	0.5867(8)	0.5595(6)	0.9904(2)	1	0.085(3)
O12	0.5847(4)	0.4153(4)	0.916667	1	0.081(4)
F1	0.8985(11)	0.4492(6)	0.083333	1	0.095(3)
O31_1	0.3243(18)	0.0253(16)	0.1159(5)	0.25	0.030(4)
C32_1	0.236(2)	0.917(2)	0.0905(7)	0.25	0.032(5)
C33_1	0.255(2)	0.969(2)	0.0430(7)	0.25	0.024(4)
C34_1	0.276(2)	0.102(2)	0.0501(11)	0.25	0.027(4)
O35_1	0.1541(16)	0.091(2)	0.0569(7)	0.25	0.045(4)
C36_1	0.180(3)	0.198(3)	0.0844(9)	0.25	0.042(5)
C37_1	0.272(2)	0.198(2)	0.1192(11)	0.25	0.032(5)
C38_1	0.341(2)	0.139(2)	0.0951(8)	0.25	0.029(4)
N39_1	0.370(3)	0.978(4)	0.0223(9)	0.25	0.033(6)
C40_1	0.408(3)	0.998(4)	0.9795(12)	0.25	0.033(6)
N41_1	0.523(3)	0.019(4)	0.9746(10)	0.25	0.044(7)
C42_1	0.569(3)	0.006(3)	0.0184(11)	0.25	0.039(6)
C43_1	0.470(3)	0.982(3)	0.0468(10)	0.25	0.035(6)
C44_1	0.325(4)	0.999(4)	0.9429(11)	0.25	0.048(9)
C45_1	0.595(4)	0.055(5)	0.9305(13)	0.25	0.073(13)
N46_1	0.361(3)	0.328(3)	0.1345(9)	0.25	0.054(6)
C47_1	0.401(5)	0.377(5)	0.1755(11)	0.25	0.057(13)
N48_1	0.495(3)	0.494(3)	0.1759(11)	0.25	0.050(7)
C49_1	0.532(5)	0.528(4)	0.1290(13)	0.25	0.053(10)
C50_1	0.442(3)	0.424(3)	0.1049(11)	0.25	0.049(7)
C51_1	0.341(5)	0.300(4)	0.2164(13)	0.25	0.057(11)
C52_1	0.574(4)	0.555(5)	0.2178(15)	0.25	0.064(11)

Los números entre paréntesis corresponden a la desviación estándar en las unidades de la última cifra significativa.

El modelo estructural incluye cinco posiciones cristalográficas T diferentes: T1, T2, T3 y T4, pertenecen a unidades D4R donde se localiza preferentemente el Ge, mientras que T5 constituye una posición de unión entre diferentes unidades D4R, ocupada preferentemente por átomos de Si.

El compuesto ADE7, se localiza íntegramente en el interior de la zeolita, tal como habían adelantado los análisis químicos y la espectroscopía de RMN de ^{13}C . En la **Fig. 5.29a**, se muestra la conformación del derivado de isomanida, la cual, permite a los grupos imidazolios posicionarse formando ángulos de 60° entre sí. Además, la rigidez de su estructura restringe la movilidad intramolecular reduciendo las posibles conformaciones que puede adaptar el compuesto y acotando el ángulo en el que se localizan estos grupos imidazolios. Adicionalmente, el análisis mediante difracción de RX de monocristal del compuesto orgánico ADE7 en forma de $\text{ADE7}[\text{OTs}]_2$, indica una conformación similar al observado en la zeolita STW (ver **Anexo VI**).

El derivado de isomanida actúa como espaciador con una longitud coincidente con la separación entre cavidades $[4^65^88^210^2]$ del poro helicoidal de la zeolita STW, lo que permite al catión ADE7 acomodarse en el interior de la zeolita, situando cada grupo imidazol (con carga formal positiva) en cavidades $[4^65^88^210^2]$ adyacentes (**Fig. 5.29b**). Los grupos metilos - CH_3 - del imidazolios, situados en los extremos de la molécula completan estéricamente el volumen de la cavidad, siendo posiblemente un factor muy importante en la estabilización de estas unidades.

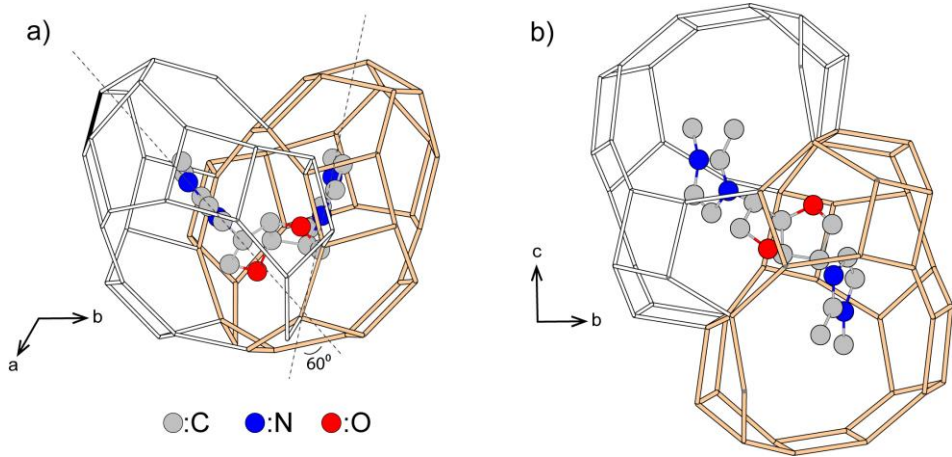


Fig. 5.29. Conformación de la molécula de ADE7 en el interior de dos cajas $[4^65^88^210^2]$ adyacentes (en blanco y naranja) de la zeolita 2-STW vista desde a) eje c y b) plano ab.

La estructura tridimensional completa de la zeolita 2-STW confirma el ordenamiento helicoidal a lo largo del eje *c*, donde cada giro completo contiene seis cavidades $[4^65^88^210^2]$, en buen acuerdo con los trabajos donde se describe esta estructura. El acceso a estas cavidades tiene lugar por aperturas de 10R cuyos valores mínimo y máximo de diámetro para la zeolita 2-STW fueron 5.39 y 5.87 Å (descontando dos radios de Van der Waals del O).

Cada vuelta de la hélice de 360° en el canal de la zeolita, incluye tres moléculas de ADE7 que contienen a su vez seis grupos imidazolio, localizados en el centro de cada cavidad $[4^65^88^210^2]$, tal y como se muestra en el **Fig 5.30**.

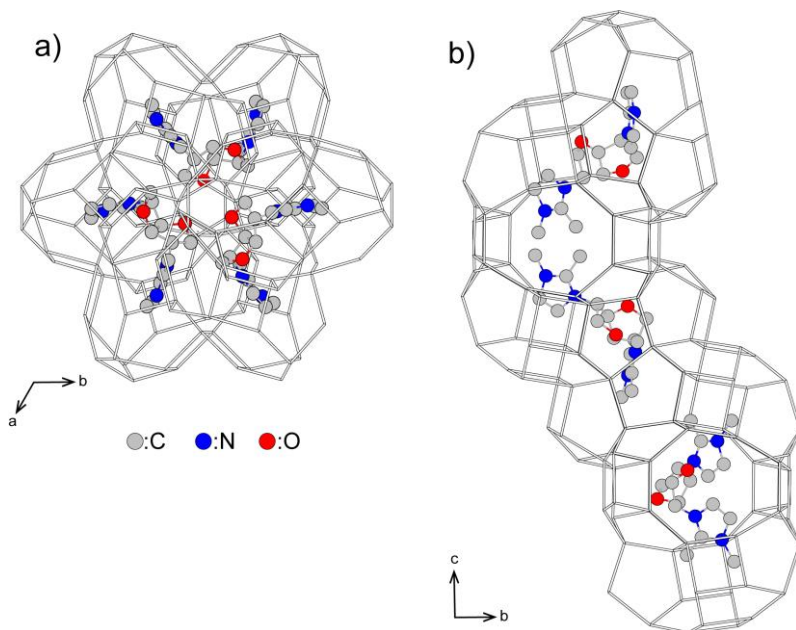


Fig. 5.30. Representación de la estructura de la zeolita 2-STW junto a la molécula de ADE7 ocluida en el interior

La estereoselectividad de la molécula ADE7 generada por la presencia de dos centros quirales (R, R), dirige selectivamente la condensación entre cajas adyacentes en el mismo sentido de giro a la derecha, según el elemento de simetría $p6_322$ (60°). De esta manera, el resultado final es la cristalización exclusiva de uno de los dos posibles enantiomorfos de la zeolita STW, concretamente el S-STW.

Por otro lado, la ausencia de elementos de simetría en la estructura de la molécula orgánica ADE7, genera cuatro posibles localizaciones de la misma con una ocupación de 0.25 cada una de ellas, es decir, con igual probabilidad en la estructura de la zeolita (ver **Tabla 5.7**). Esto se debe a las posibles orientaciones del compuesto en las cajas que, manteniendo el grupo imidazolio en la posición central de la cavidad, modifica la localización de los átomos del espaciador. Sin embargo, esta ocupación particular del orgánico es compatible con la simetría observada $p6_322$ y con la cristalización selectiva de la zeolita con canales en un

único sentido de giro. Las cuatro posibles posiciones de ADE7 en el canal helicoidal, se representan en el **Anexo VII**.

Recientemente se han reportado efectos de transferencia electrónica desde los ADEs que ayudan a estabilizar determinadas estructuras zeolíticas aparentemente poco factibles.^[86] Esta transferencia de carga aumenta la polaridad de los enlaces Si-O, haciéndolos más iónicos y flexibles estabilizando redes zeolíticas fuertemente tensionadas.^[50,87] Por ello, una hipótesis de los problemas de obtención de zeolita Si-STW con los derivados de isomanida es la presencia de O en la estructura del catión. La electronegatividad de este elemento afectaría sensiblemente a la capacidad de los grupos imidazolio para ionizar los enlaces de la red y consecuentemente, la interacción del ADE con la red de la zeolita disminuiría lo suficiente como para acomodar estructuras germanosilíceas, pero no redes compuestas exclusivamente por sílice, mucho más rígidas y tensionadas.

Actualmente, se está estudiando detalladamente los resultados cristalográficos obtenidos en la resolución estructural de la zeolita 2-STW para intentar diseñar un catión orgánico que sea capaz de dirigir la obtención de la zeolita STW enantiomórficamente pura con composición puramente silícea.

Por otro lado, el difractograma de RX de polvo de la zeolita 2-STW a temperatura ambiente, se refinó utilizando el método Rietveld. El análisis confirmó que el cristal medido era representativo de toda la muestra, de que no había impurezas apreciables en el material y de que no se producían cambios significativos en los parámetros de la celda unidad ni en la estructura, a temperatura ambiente. El refinamiento se llevó a cabo con el programa FULLPROF,^[88] obteniéndose un buen ajuste entre el patrón de difracción observado y el calculado como se puede ver en la **Figura 5. 29**.

De forma similar, se lleva a cabo el refinamiento Rietveld sobre el patrón de difracción RX de la muestra 2-STW calcinada. El resultado del análisis se muestra en el Fig. **5.30** observándose un buen ajuste entre los difractogramas observado y calculado. Por su parte, el análisis confirma que la zeolita conserva

su estructura de forma íntegra el proceso de calcinación, y como es frecuente en zeolitas, una ligera variación en los parámetros de la celda unidad como se observa en la **Tabla 5.8**.

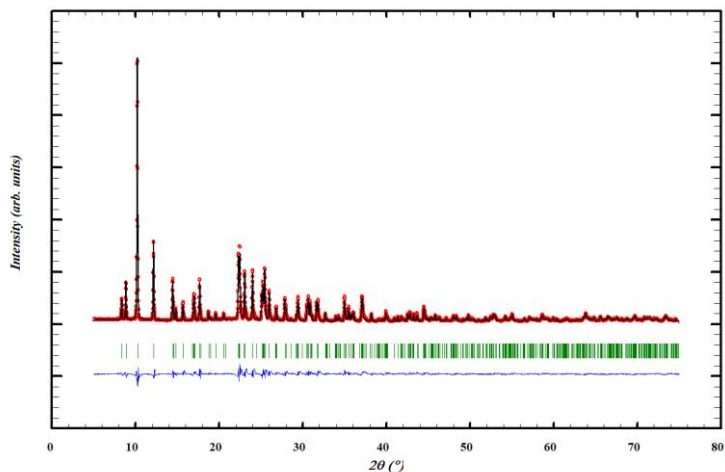


Fig. 5.31. Refinamiento de Rietveld de la zeolita 2-STW. Patrón de DRX observado (puntos rojos), calculado (línea roja), líneas verticales (reflexiones de Bragg) y diferencia entre observado y calculado (línea azul inferior). $R_{wp} = 0.182$, $R_{exp} = 0.044$, $R_B = 0.087$, $R_F = 0.049$

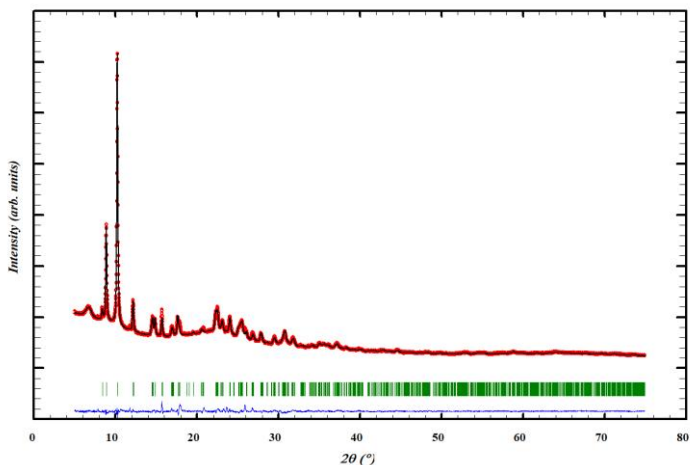


Fig. 5.32. Refinamiento de Rietveld de la zeolita 2-STWcalcificada. Patrón de DRX observado (puntos rojos), calculado (línea roja), líneas verticales (reflexiones de Bragg) y diferencia entre observado y calculado (línea azul inferior) $R_{wp} = 0.122$, $R_{exp} = 0.069$, $R_B = 0.030$, $R_F = 0.046$

Tabla 5.14. Parámetros de celda obtenidos a partir del análisis de Rietveld para la zeolita 2-STW, antes y después de calcinar.

Muestra	a = b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)
2-STW	12.2228	30.1454	3900.3
2-STWcal	12.1576	30.1390	3858.0

Como se observa en la tabla anterior, el análisis Rietveld muestra una ligera contracción del valor del volumen de la celda unidad con la que cristaliza la zeolita 2-STW, tal y como sucede en la mayoría de las estructuras zeolíticas durante este proceso. Sin embargo, en la zeolita HPM-1 (Si-STW) se reportó una pequeña expansión (2%) de la red durante esta etapa, sugiriendo una fuerte y específica interacción de la red de la zeolita Si-STW con el ADE.^[50] De acuerdo con lo mencionado anteriormente, estos datos, nuevamente podrían sugerir una menor interacción electrónica del ADE con los átomos de la red, ya sea debido a la mayor flexibilidad de los enlaces Si-O-Ge (respecto a los Si-O-Si) o debido a la menor capacidad de polarización que presentaría ADE7.

Con estos resultados, podemos concluir que la zeolita 2-STW constituye el primer ejemplo de obtención selectiva de una zeolita enantiomórficamente pura. La zeolita se obtiene en forma de germanosilicato y aluminogermanosilicato y es estable tras la calcinación, por lo que se ha estudiado su aplicabilidad en procesos catalíticos y de adsorción selectiva. Estos estudios se muestran en los apartados siguientes y su objetivo es evaluar las capacidades del material para transmitir asimetría o reconocimiento quiral en los procesos.

5.3.1.5 Aplicaciones

Se ha estudiado la posible aplicación de las zeolitas S-STW obtenidas en este trabajo, en procesos catalíticos o de adsorción enantioselectiva. Para ello, tanto las condiciones de operación como el proceso experimental deben contemplar las siguientes particularidades:

- En el caso de procesos catalíticos, la reacción debe estar catalizada por centros ácidos tipo Bronsted.
- Los sustratos y productos deben ser de tamaño similar o inferior al tamaño mínimo del canal de 10R de la zeolita STW ($\leq 5\text{Å}$).
- El proceso debe realizarse en condiciones anhidras para evitar la amorfización de la estructura de la zeolita (sensibilidad de silicogermanatos a la humedad tras la calcinación).
- Las condiciones de reacción deben ser suaves (temperatura y presión) con objeto de aumentar probabilidad de reconocimiento quiral por parte de la estructura de la zeolita.

En este trabajo se ha seleccionado la zeolita 2-STW que contiene Al y, por tanto, capacidad para generar centros ácidos, para estudiar su posible aplicación como catalizador en la apertura enantioselectiva de epóxidos.

Estudio de propiedades catalíticas

La actividad catalítica de las zeolitas STW sintetizadas se ha estudiado mediante diversos ensayos de apertura de 1,2-epoxialcanos - epóxidos terminales asimétricos - con diferentes alcoholes. Los epóxidos asimétricos constituyen compuestos proquirales cuya tensión en el anillo facilita su apertura. Además, la apertura de estos compuestos tiene una regioquímica diferente según el medio de reacción empleado en fase homogénea. Los reactivos y productos de esta reacción se muestran en la **Fig. 5.33**.

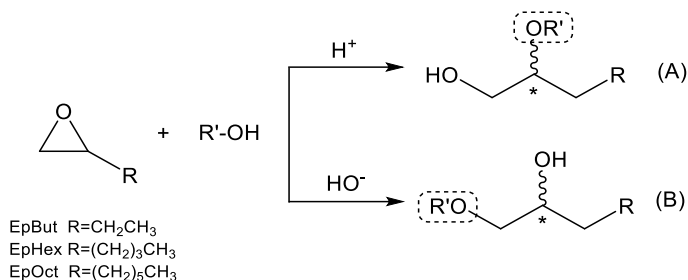


Fig. 5.33. Esquema de los productos de reacción de apertura de 1,2-epoxialcanos mediante alcoholes alifáticos. Los productos (A) y (B) corresponden con el medio de reacción descrito ácido y básico, respectivamente.^[89] Los mecanismos de formación de cada regioisomero se muestran en el **Anexo VIII**.

La muestra seleccionada para ser empleada como catalizador en este estudio es la zeolita 2-STW-25 (ratio gel Si+Ge/Al = 25). En primer lugar, la muestra se calcinó a 550°C en un horno tubular de cuarzo con llaves a la entrada y la salida, que permiten trasladar el sólido al interior de una caja seca y así, evitar cualquier contacto con la humedad atmosférica. Las reacciones se llevaron a cabo en reactores de vidrio, preparados en la caja seca, provistos de agitación magnética y válvula de extracción de muestras. El seguimiento de la reacción e identificación de los productos se realizó mediante cromatografía de gases (GC) y espectrometría de masas (GC-MS).

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la apertura de varios epóxidos de diferente tamaño (1,2-epoxibutano, 1,2-epoxihexano y 1,2-epoxioctano) empleando metanol. La reacción se llevó a cabo a varias temperaturas y los resultados se presentan a modo de cinética. La selectividad a 48h de reacción se muestra para los posibles productos A y B.

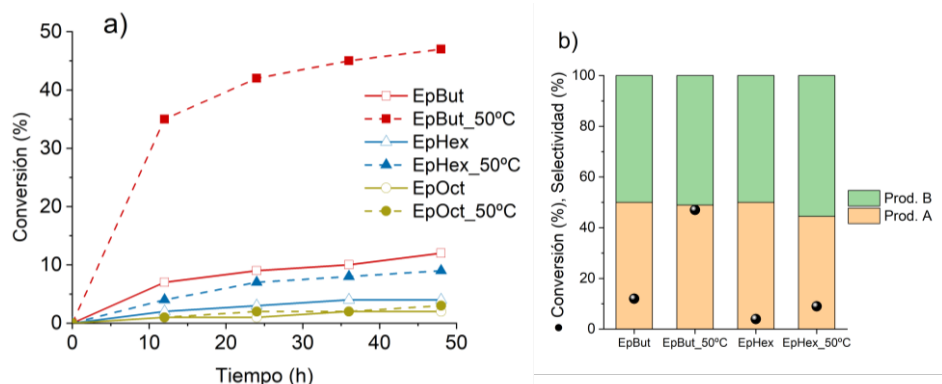


Fig. 5.34. a) Cinéticas de reacción para la apertura de diferentes epoxialcanos con MeOH en presencia de 2-STW-25 a temp. ambiente y 50°C. b) Conversión (puntos negros) y selectividades observadas para los diferentes productos a 48h de reacción. Condiciones: 7 mmol sustrato, 14 mmol MeOH, 30 mg cat.

Como se observa en el estudio cinético, las conversiones para todos los epóxidos empleando la zeolita 2-STW-25 son relativamente bajas. Los valores más elevados se obtienen para el epóxido de menor tamaño (1,2-epoxibutano) que, tras 48h de reacción, proporciona conversiones del 12% a temperatura ambiente y del 47% a 50°C. El aumento de la temperatura aumenta los valores conversión, sin embargo, en los epóxidos de seis y ocho carbonos (EpHex y EpOct, respectivamente), los valores de conversión alcanzados son muy bajos ($\leq 10\%$), incluso aumentado la temperatura de reacción.

De manera similar, se llevaron a cabo experimentos de reacción con 2-STW-25 empleando otros alcoholes. Los resultados de la **Tabla 5.15**, muestran los valores obtenidos a las 48h de reacción para ambas temperaturas, comparados con otros catalizadores compuestos por zeolitas MFI y FAU, zeolitas de poro medio y grande respectivamente.

Tabla 5.15. Conversión y selectividades observadas para la reacción de apertura de epoxialcanos mediante varios alcoholes en presencia de varios catalizadores.

Cat.	Sustrato	EtOH			i-Prop		
		Conv. (%)	Select. (%)		Conv. (%)	Select. (%)	
			Prod. A	Prod. B		Prod. A	Prod. B
2-STW-25	1,2-epoxybutano	10	59	41	6	67	33
	1,2-epoxybutano ^[50°C]	39	49	51	25	54	46
	1,2-epoxyhexano	3	-	-	<2	-	-
	1,2-epoxyhexano ^[50°C]	8	50	50	5	49	51
	1,2-epoxyoctano	<2	-	-	<2	-	-
	1,2-epoxyoctano ^[50°C]	<2	-	-	<2	-	-
MFI-25 ^[1]	1,2-epoxybutano	14	55	45	-	-	-
FAU-15	1,2-epoxybutano	94	46	54	-	-	-
HCl ^[2]	1,2-epoxybutano	N/C	51	49	N/C	56	44
NaOH ^[3]	1,2-epoxybutano	N/C	11	89	N/C	10	90
-	1,2-epoxybutano ^[4]	0	-	-	0	-	-

[*]48h de reacción. N/C: no calculado. [1] El valor tras el código de la zeolita corresponde a la relación Si/Al analizada por ICP. [2] 0.05mL HCl 0.1M [3] 0.05mL de NaOH 0.1M [4] ausencia de catalizador.

Como muestra la tabla anterior, los valores de conversión más elevados nuevamente se obtienen para el epóxido de menor tamaño (1,2-epoxibutano), siendo muy bajos en el caso del epóxido estudiado de tamaño intermedio (1,2-epoxihexano) y prácticamente nulos en el caso del epóxido de 8 carbonos (1,2-epoxioctano). Paralelamente, alcoholes con menor tamaño favorecen la reacción siguiendo la secuencia MeOH>EtOH>i-Prop.

La comparación de los resultados con los proporcionados por una zeolita con topología similar (MFI-25) y una zeolita de poro grande y mayor cantidad de Al (FAU-15), muestran los serios problemas difusionales que presentan las zeolitas de poro medio (10R) para llevar a cabo la apertura de epóxidos. Con la zeolita FAU se alcanzan valores de conversión superiores al 90% a las 48h de reacción a temperatura ambiente, mientras que la zeolita MFI-25 da lugar a valores de conversión comparables a los que se obtienen en la zeolita STW quiral. Además de estas limitaciones, probablemente la acidez de la zeolita STW

sintetizada, resulta demasiado débil para llevar a cabo eficientemente esta reacción a bajas temperaturas en comparación al catalizador compuesto por faujasita con una relación Si/Al de 15 en la estructura y por tanto un mayor número de centros ácidos.

Por otro lado, el análisis de los productos formados indica que la reacción de apertura de epóxidos asimétricos catalizada por la zeolita 2-STW-25, no presenta una elevada regioselectividad con los alcoholes estudiados. La **Tabla 5.9** muestra un ligero enriquecimiento en el producto A, especialmente al emplear compuestos de mayor tamaño (*i*-Prop>EtOH>MeOH). Esta tendencia se anula completamente a mayores temperaturas, obteniéndose mezclas racémicas de ambos regioismeros, sugiriendo que el aumento de la temperatura de reacción, mejora la conversión, pero empeora la regioselectividad.

Por último, el empleo de HCl_(ac) como catalizador da lugar a la obtención de ambos productos de forma racémica, mientras que la apertura en medio básico (NaOH_[ac]) sí que tiene lugar de forma regioselectiva, de acuerdo con el producto esperado para la apertura en medio básico (**Anexo III**). Este resultado indica que la presencia de cadenas alifáticas como sustituyentes asimétricos de epóxidos terminales, no estabilizan significativamente el carbocatión en el carbono más sustituido y la apertura del epóxido tiene lugar de manera no selectiva. Lamentablemente, el aumento del tamaño de este sustituyente genera problemas de difusión en la zeolita 2-STW-25, por lo que podríamos afirmar que difícilmente se puede llevar a cabo esta reacción de forma regioselectiva empleando la zeolita 2-STW-25 como catalizador.

Para finalizar, en los experimentos catalíticos en los que se obtienen productos, se llevó a cabo un análisis cromatográfico de los mismos empleando una columna quirál β-DEX 120, capaz de separar compuestos quirales. En la **Tabla 5.16** se resumen los resultados de los análisis.

Tabla 5.16. Excesos enantioméricos observados para la reacción de apertura de epoxialcanos mediante varios alcoholes en presencia de zeolita 2-STW25.

Sustrato	Exceso enantiomérico (%)					
	MeOH		EtOH		<i>i</i> -Isop	
	Prod. A	Prod. B	Prod. A	Prod. B	Prod. A	Prod. B
1,2-epoxybutano	1.8	1.6	2.0	1.7	-1.4	-2.5
1,2-epoxybutano ^[50°C]	0.5	0.6	0.6	0.9	-0.2	-0.7
1,2-epoxyhexano	-1.5	-2.0	-1.3	-1.2	-4.0	-3.6
1,2-epoxyhexano ^[50°C]	0.5	0.8	-0.1	-0.7	-0.6	-0.9

[*] Valores positivos o negativos de e.e. corresponden a la mayor abundancia del primer o del segundo enantiómero de cada regioisómero respectivamente, según el orden de aparición en el cromatograma

Como se observa en la tabla, la zeolita 2-STW-25 con estructura enantiomórficamente pura (S-STW) no presenta enantioselectividad en ninguno de los experimentos de reacción de apertura de epóxidos estudiados. Los experimentos se han repetidos varias veces, confirmando valores practicamente nulos de enantioselectividad para la reacción, en las condiciones y con las zeolitas STW estudiadas. Estos resultados obtenidos, contrastan con el trabajo publicado por Davis y col. donde a pesar de no obtener la zeolita enantioméricamente pura, son capaces de obtener hasta un 11% de exceso enantiomérico en el caso del 1,2-epoxioctano con metanol. En el presente trabajo la conversión del 1,2-epoxioctano es nula por lo que no ha sido posible determinar el exceso enantiomérico. La tabla-resumen de los resultados obtenidos por Davis et al.^[90] se puede ver en la **Fig. 5.3**.

Las principales hipótesis para la obtención de estos resultados, son por un lado el gran tamaño de cristal que presenta la zeolita 2-STW-25 y por otro la presencia de Ge. Los cristales de 70 µm de diámetro podrían estar desfavoreciendo la difusión de reactivos y productos a través de la estructura de la zeolita. La sensibilidad de los materiales frente a la humedad, podría haber producido una pérdida de cristalinidad durante el traslado y manipulación de la zeolita después de la calcinación o durante la propia reacción donde reactivos

con pequeñas concentraciones de agua podrían estar amorfizando la zeolita STW.

Paralelamente, estudios preliminares de adsorción llevados a cabo con alcoholes sobre la zeolita 2-STW, presentan capacidades de adsorción prácticamente nulas comparadas con isothermas de CO₂, N₂ y Ar. Estos resultados contrastan con la elevada capacidad de adsorción observada en la zeolita Si-STW racémica donde se obtienen adsorciones de hasta un 20% en peso de metanol. Por ello, en la actualidad continúa estudiándose el comportamiento anómalo que presentan los alcoholes con la zeolita STW con composición de germanosilicato con el objetivo de llevar a cabo separaciones enantioméricas de alcoholes quirales. Por último, actualmente están siendo consideradas otras reacciones alternativas a la apertura de epóxidos para emplear la zeolita enantiomórficamente pura 2-STW-25 y así, aprovechar el potencial reconocimiento quiral que se espera de estos nuevos materiales.

5.4 CONCLUSIONES

- Se han desarrollado y sintetizado de forma sencilla más de 10 dicaciones quirales derivados de un azúcar, que actúa como espaciador entre los extremos, donde se localizan grupos amonio, fosfonio, imidazolio, pirazolio, etc. Todos los compuestos se obtienen en forma de líquidos iónicos y la mayoría de ellos, son estables en su forma hidróxido.
- Los compuestos derivados de isomanida se han empleado en la síntesis hidrotermal de zeolitas como ADEs orgánicos, obteniéndose con éxito, estructuras zeolíticas como Beta, BEC, STW, ITQ-21 o MTW.
- El uso de la isomanida como espaciador de grupos imidazolio terminales en el ADE, ha permitido la obtención de la zeolita STW enantiomórficamente pura (S-STW) en forma de germanosilicato y aluminogermanosilicato. La cristalización de esta zeolita en forma de monocristal ha permitido la determinación de la configuración absoluta mediante técnicas de difracción de RX de monocristal.
- En este trabajo, no se ha obtenido la zeolita STW en su forma puramente silíceo (Si-STW) empleando ADEs quirales.
- La zeolita S-STW en forma de germanoaluminosilicato, se ha estudiado como catalizador en la reacción de apertura de 1,2-epoxialcanos alifáticos mediante alcoholes, obteniéndose valores muy bajos de conversión probablemente debido a problemas difusionales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, *Nature* **1988**, 332, 249–251.
- [2] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. De Gruyter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1988**, 420, 375–405.
- [3] J. Yu, R. Xu, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 4021–4030.
- [4] T. Lu, W. Yan, R. Xu, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 1938–1951.
- [5] S. K. Brand, J. E. Schmidt, M. W. Deem, F. Daeyaert, Y. Ma, O. Terasaki, M. Orazov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, 114, 5101–5106.
- [6] N. M. Chernavskaya, D. S. Chernavsky, R. F. Polishchuk, in *Progress Biol. Chirality* (Eds.: G. Payly, C. Zucchi, L. Caglioti), **2004**, pp. 257–260.
- [7] K. Tsuji, P. Wagner, M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 28, 461–469.
- [8] H. Damien, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 446–451.
- [9] W. S. Kim, J. Rho, K. T. Nam, *Nature* **2018**, 556, 360–365.
- [10] M. K. Campbell, S. O. Farrell, *Bioquímica*, Cengage Learning, **2010**.
- [11] L. F. Wiggins, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1950**, 191–228.
- [12] J. Feldmann, H. Koebernick, K. Richter, H. U. Woelk, *Process for recovering pure crystalline monoanhydrohexitols and dianhydrohexitols* U.S. Patent, **1986**, 4,564,692.
- [13] G. Fleche, P. Fuertes, R. Tamion, H. Wyart, *Method for Purifying a Composition Containing at Least an Internal Dehydration Product for a Hydrogenated Sugar*, **2001**, WO 2,001,094,352.
- [14] R. Montgomery, L. F. Wiggins, *J. Chem. Soc.* **1946**, 61–63.
- [15] C. C. Arthur, T. Y. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**.
- [16] E. M. F. Muri, B. A. Abraham, T. G. Barros, J. S. Williamson, O. A. C. Antunes, *Mini. Rev. Org. Chem.* **2010**, 7, 75–83.
- [17] A. Okumu, Y. Lu, S. Dellos-nolan, J. L. Papa, B. Koci, N. T. Cockroft, J. Gallucci, D. J. Wozniak, J. C. Yalowich, M. J. Mitton-fry, *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, 199, 112324.
- [18] T. Barros, S. Pinheiro, J. Williamson, A. Tanuri, H. Pereira, R. Brindeiro, J. Neto, O. Antunes, E. Muri, *Synthesis (Stuttg)*. **2009**, 2009, 620–626.
- [19] S. Kumar, U. Ramachandran, *Tetrahedron* **2005**, 61, 4141–4148.
- [20] B. T. Cho, S. K. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, 26, 1101–1103.
- [21] G. De Coster, K. Vandyck, E. Van Der Eycken, J. Van Der Eycken, *Tetrahedron Asymmetry* **2002**, 13, 1673–1679.
- [22] M. Kadraoui, T. Maunoury, Z. Derriche, S. Guillaume, C. Saluzzo, *European J. Org. Chem.* **2015**, 441–457.
- [23] K. Sikora, A. Nowacki, A. Sikorski, B. Dmochowska, *J. Mol. Struct.* **2015**, 1101, 228–235.
- [24] Hans R. Kricheldorf, “*Sugar Diols*” as Building Blocks of Polycondensates, **1997**.
- [25] G. Yang, R. Zhang, H. Huang, L. Liu, L. Wang, Y. Chen, *RSC Adv.* **2015**, 67574–67582.
- [26] ‘Nobel Prize in Chemistry 2021’, can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2021/press-release/>, **2021**.

- [27] J. M. Carceller, M. Mifsud, M. J. Climent, S. Iborra, A. Corma, *Green Chem.* **2020**, *22*, 2767–2777.
- [28] P. McMorn, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 108–122.
- [29] P. R. Kavasmaneck, W. A. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 44–50.
- [30] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768.
- [31] M. P. Manning, J. Warzywoda, O. Karahan, A. Sacco, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154 B*, 1957–1960.
- [32] T. Lu, W. Yan, R. Xu, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1938–1951.
- [33] J. M. Castillo, T. J. H. Vlugt, D. Dubbeldam, S. Hamad, S. Calero, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22207–22213.
- [34] X. Bao, R. Q. Snurr, L. J. Broadbelt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *172*, 44–50.
- [35] X. Kuang, Y. Ma, H. Su, J. Zhang, Y. Bin Dong, B. Tang, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 1277–1281.
- [36] M. Zhang, Z. J. Pu, X. L. Chen, X. L. Gong, A. X. Zhu, L. M. Yuan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5201–5203.
- [37] Q. H. Xia, S. C. Shen, J. Song, S. Kawi, K. Hidajat, *J. Catal.* **2003**, *219*, 74–84.
- [38] M. Tong, D. Zhang, W. Fan, J. Xu, L. Zhu, W. Guo, W. Yan, J. Yu, S. Qiu, J. Wang, F. Deng, R. Xu, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–10.
- [39] P. J. Bereciartua, Á. Cantín, A. Corma, J. L. Jordá, M. Palomino, F. Rey, S. Valencia, E. W. Corcoran, P. Kortunov, P. I. Ravikovitch, A. Burton, C. Yoon, Y. Wang, C. Paur, J. Guzman, A. R. Bishop, G. L. Casty, *Science* **2017**, *358*, 1068–1071.
- [40] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062–6096.
- [41] A. Sartbaeva, S. A. Wells, M. M. J. Treacy, M. F. Thorpe, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 962–965.
- [42] R. Bueno-Perez, S. R. G. Balestra, M. A. Cambor, J. G. Min, S. B. Hong, P. J. Merkling, S. Calero, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4121–4132.
- [43] M. Onaka, M. Kawai, Y. Izumi, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 779–782.
- [44] B. Tang, W. Dai, G. Wu, N. Guan, L. Li, M. Hunger, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2801–2810.
- [45] H. Ogawa, Y. Miyamoto, T. Fujigaki, T. Chihara, *Catal. Letters* **1996**, *40*, 253–255.
- [46] R. I. Kureshy, S. Singh, N. ul H. Khan, S. H. R. Abdi, E. Suresh, R. V. Jasra, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *264*, 162–169.
- [47] R. de la Serna, D. Nieto, R. Sainz, B. Bernardo-Maestro, Á. Mayoral, C. Marquez-Álvarez, J. Perez-Pariente, L. Gómez-Hortigüela, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18, 8249–8256.
- [48] L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B. L. Lee, M. Kritikos, R. G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 381–385.
- [49] L. Gomez-Hortigüela, *Insights into the Chemistry of Organic Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolitic Materials*, Springer, **2018**.
- [50] A. Rojas, O. Arteaga, B. Kahr, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**,

- 135, 11975–11984.
- [51] A. Rojas, M. A. Cambor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 3920–3922.
- [52] D. Jo, S. B. Hong, M. A. Cambor, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2270–2274.
- [53] J. H. Kang, L. B. McCusker, M. W. Deem, C. Baerlocher, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **2021**, 1–8.
- [54] Z. R. Gao, S. R. G. Balestra, L. Gómez-Hortigüela, J. Li, C. Márquez-Alvarez, M. A. Cambor, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 3197–3205.
- [55] M. E. Davis, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10082–10088.
- [56] L. Bieseki, R. Simancas, J. L. Jordá, P. J. Bereciartua, Á. Cantín, J. Simancas, S. B. Pergher, S. Valencia, F. Rey, A. Corma, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2122–2125.
- [57] A. Sala, E. Pérez-Botella, J. L. Jordá, A. Cantín, F. Rey, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *133*, 11851–11856.
- [58] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546–552.
- [59] K. Karim, J. Zhao, D. Rawlence, J. Dwyer, *Microporous Mater.* **1995**, *3*, 695–698.
- [60] T. Chatelain, J. Patarin, E. Fousson, M. Soulard, J. L. Guth, P. Schulz, *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 231–238.
- [61] P. Lu, L. Gómez-Hortigüela, L. Xu, M. A. Cambor, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 1485–1495.
- [62] P. Vinaches, A. Rojas, A. E. Alencar, E. Rodríguez-Castellón, B. T. B., S. B. Pergher, *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1634.
- [63] P. Vinaches, K. Bernardo-Gusmão, S. B. Pergher, *Molecules* **2017**, *22*, 1307.
- [64] S. M. Tomlinson, R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 813–816.
- [65] J. Simancas, R. Simancas, P. J. Bereciartua, J. L. Jorda, F. Rey, A. Corma, S. Nicolopoulos, P. Pratim Das, M. Gemmi, E. Mugnaioli, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10116–10119.
- [66] Y. Yun, M. Hernández, W. Wan, Z. Xiaodong, J. L. Jordá, A. Cantín, F. Rey, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 7602–7605.
- [67] R. Simancas, J. L. Jordá, F. Rey, A. Corma, A. Cantín, I. Peral, C. Popescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3342–3345.
- [68] A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, *418*, 514–517.
- [69] L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B.-L. Lee, M. Kritikos, R. G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 381–385.
- [70] C. Shi, L. Li, L. Yang, Y. Li, *Chinese Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1951–1955.
- [71] J. E. Schmidt, M. W. Deem, M. E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8372–8374.
- [72] R. B. LaPierre, A. C. Rohrmanjr, J. L. Schlenker, J. D. Wood, M. K. Rubin, W. J. Rohrbaugh, *Zeolites* **1985**, *5*, 346–348.
- [73] C. A. Fyfe, Y. Feng, H. Gies, H. Grondy, G. T. Kokotailo, **1990**, 3264–3270.
- [74] Y. Zhi, A. Tuel, Y. Ben Taarit, C. Naccache, **1992**, *12*, 1990–1993.

- [75] K. M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1994**, 1491–1492.
- [76] M. Gálvez-Llompart, J. Gálvez, F. Rey, G. Sastre, *J. Chem. Inf. Model.* **2020**, *60*, 2819–2829.
- [77] M. Gálvez-Llompart, A. Cantín, F. Rey, G. Sastre, *Zeitschrift fur Krist. - Cryst. Mater.* **2019**, *234*, 451–460.
- [78] A. Sachse, C. Wuttke, E. Lissner, M. O. De Souza, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 14996–14999.
- [79] C. J. Heard, L. Grajciar, F. Uhlík, M. Shamzhy, M. Opanasenko, J. Čejka, P. Nachtigall, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2003264.
- [80] C. Baerlocher, L. B. McKusker, 'Database of zeolite structures', can be found under <http://www.iza-structure.org/databases/> **2022**.
- [81] Y. Ma, P. Oleynikov, O. Terasaki, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 755–759.
- [82] S. Parsons, H. D. Flack, T. Wagner, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2013**, *69*, 249–259.
- [83] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [84] R. W. W. Hoof, L. H. Straver, A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 96–103.
- [85] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* **2008**, *20*, 681–690.
- [86] G. Sastre, A. Corma, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1667–1673.
- [87] C. M. Zicovich-Wilson, F. Gándara, A. Monge, M. A. Camblor, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3461–3471.
- [88] J. Rodríguez-Carvajal, *FullProf*, France, **2001**.
- [89] L. G. Wade, *Organic Chemistry*, Pearson, Washington DC, **2010**.
- [90] S. K. Brand, J. E. Schmidt, M. W. Deem, F. Daeyaert, Y. Ma, O. Terasaki, M. Orazov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, *114*, 5101–5106.

CAPÍTULO 6

**SÍNTESIS Y APLICACIONES
DE ZEOLITA STW EMPLEANDO
CATIONES IMIDAZOLIO**

6.1 INTRODUCCIÓN

La estructura zeolítica STW fue reportada originalmente por Zou y col. como germanosilicato denominado SU-32.^[1] Su estructura conteniendo canales helicoidales y su obtención en forma de cristales homoquirales generó gran interés debido a las posibles aplicaciones de reconocimiento quiral que potencialmente, podría llevar a cabo esta nueva zeolita. Sin embargo, debido a su alto contenido en Ge (ratio Si/Ge<1) y su co-cristalización junto a otras zeolitas, imposibilitaron el estudio de sus aplicaciones.

Cambor y col., reportaron la obtención de la zeolita HPM-1 con estructura STW y composición exclusivamente silíceo, mediante el uso de un catión imidazolio (2-etil-1,3,4-trimetilimidazolio: 2E134TMI).^[2] Esta zeolita se obtuvo de forma pura y presentó una gran estabilidad térmica. Desde entonces, los principales intereses acerca de la zeolita STW, se focalizaron en sus potenciales aplicaciones tanto en la industria petroquímica como en química fina, así como para la obtención de precursores de fármacos dada su inherente estructura quiral.^[3]

Recientemente, la introducción de Al en la estructura de la zeolita HPM-1 ha permitido su aplicación en procesos catalíticos como la isomerización de isobuteno^[4] o la deshidratación de etanol.^[5] Sin embargo, únicamente se ha descrito la incorporación de una cantidad pequeña de Al en la estructura en ausencia de Ge (Si/Al = 110) por lo que las aplicaciones se limitan a reacciones que demanden poca acidez.

Durante el transcurso de la presente tesis doctoral (2019), Zou y col., publicaron una patente en la que reclaman la invención de la zeolita SSZ-110 con estructura STW y relación Si/Al entre 10 y 40. La patente describe el uso de varios dicaciones imidazolio con cadenas alifáticas de cuatro, cinco y seis miembros para obtener la zeolita,^[6] sin embargo todavía no se han reportado estudios más completos y específicos sobre el efecto director de estructura de estos compuestos y su influencia en la introducción de Al en la zeolita STW.

La limitada composición en la que se obtiene la zeolita STW en forma de aluminosilicato en el momento que se inició el trabajo experimental de esta tesis, junto con el gran interés por obtener la zeolita enantiomórficamente pura, han dejado en un segundo plano el estudio de las aplicaciones de la misma, tanto como tamiz molecular puramente silíceo en adsorción, como en otros procesos catalíticos que demanden acidez.

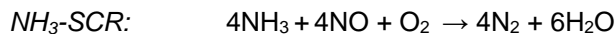
En este contexto, se describe la síntesis de zeolita STW en forma de aluminosilicato y su aplicación como catalizador en la reducción catalítica selectiva de NO_x, así como el empleo de zeolita STW puramente silíceo como adsorbente selectivo en la separación de hidrocarburos lineales y ramificados.

6.1.1 REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) constituyen uno de los principales contaminantes atmosféricos debido a sus efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana.^[7,8] Aunque rigurosamente el término NO_x engloba hasta siete compuestos - debido a los diferentes estados de oxidación del N - la expresión "NO_x", contabiliza únicamente el monóxido y dióxido de nitrógeno (NO y NO₂). Ambos gases, resultan lo suficientemente estables y reactivos en la atmósfera como para tener efectos nocivos sobre los seres vivos. Las principales fuentes antropomórficas de emisión de NO_x a la atmósfera tienen lugar en muchos de los procesos industriales, generación de electricidad y transporte, donde estos compuestos se generan como subproductos de la combustión.^[9]

Una de las tecnologías empleadas para la eliminación de estos compuestos consiste en la reducción catalítica selectiva (SCR "*selective catalytic reduction*") mediante la cual, los NO_x se convierten a N₂ en presencia de un agente reductor y O₂, por ello se considera una reacción selectiva. Entre los posibles agentes reductores destaca en primer lugar el amoníaco (NH₃). Esta metodología (NH₃-SCR), resulta uno de los métodos más eficientes, hasta el momento, para transformar estos gases contaminantes en compuestos inocuos,

incluso aprovechables para otros fines.^[10] La reacción general que tiene lugar en este proceso es la siguiente:



Sin embargo, el amoníaco es costoso, tóxico y corrosivo, por lo que su transporte y manipulación presenta serios inconvenientes además de la posibilidad de generar sales de amoníaco explosivas durante el proceso de reacción. Una alternativa consistente en la sustitución de NH_3 por urea, ha situado a catalizadores compuestos por zeolitas de poro pequeño (8R) como Cu-SSZ-13 o Cu-SAPO-34 como uno de los catalizadores más prometedores para este proceso.^[11–13]

Por otro lado, la posibilidad de reducir los NO_x empleando hidrocarburos (HC-SCR) - propuesta por primera vez en la década de los 90^[14,15] - constituye otra alternativa interesante para la eliminación de los NO_x , ya que éstos suelen estar presentes en los gases de combustión. Este proceso, además de evitar la presencia de amoníaco o urea y el espacio físico necesario para su almacenamiento, conlleva la descomposición de estos hidrocarburos, resultando en un proceso ecológicamente de gran interés. El mecanismo propuesto en bibliografía para este proceso se muestra en la **Fig. 6.1**.

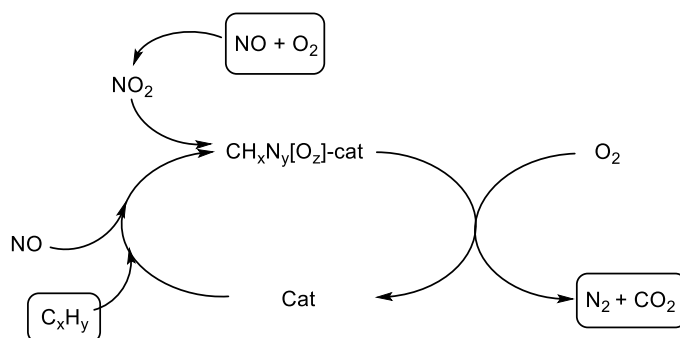


Fig. 6.1. Mecanismo propuesto en bibliografía para la reducción selectiva de NO con hidrocarburos (C_xH_y).^[16]

Durante décadas, esta reacción ha sido objeto de estudio y optimización. Los catalizadores más utilizados incluyen gran número de óxidos, metales soportados y combinaciones de estos. Entre los más prometedores, destaca la presencia de catalizadores compuestos por zeolitas de poro mediano y grande - Beta, MFI, MWW, FAU, etc.^[17,18] - intercambiadas con metales como Cu, Co, Ce, Ga o Fe. Estas zeolitas modificadas, han demostrado actividad para reducir NOx en presencia de HC como propano, propileno y etileno, entre otros.

Los parámetros clave que controlan la reacción son el equilibrio entre la acidez de Brønsted y la actividad oxidativa del catalizador ^[19] Entre las zeolitas, el catalizador de referencia en la actualidad se compone de ZSM-5 intercambiada con cobre (Cu-MFI).^[18,20] Los puntos críticos de estos catalizadores que impiden su comercialización, son la baja actividad que presentan a bajas temperaturas, el envenenamiento de los mismos en presencia de H₂O y/o SO₂ y la pérdida de la estabilidad de la estructura durante numerosos ciclos catalíticos de trabajo.^[21]

6.2 PLANTEAMIENTO

Dada la alta selectividad que muestran algunos cationes imidazolio hacia la cristalización de zeolita STW, este capítulo de tesis se centra en estudiar y comparar el rango de composiciones en el que se obtiene esta zeolita empleando dos cationes imidazolio como agentes directores de estructura orgánicos. La estructura de ambas moléculas orgánicas se muestra a continuación en la **Fig. 6.2.**

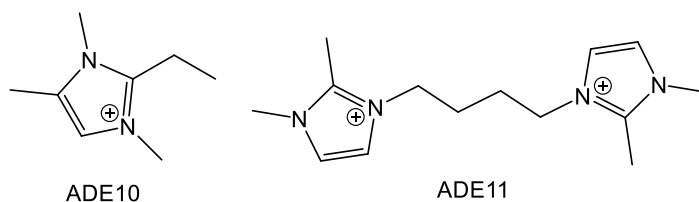
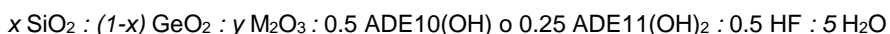


Fig. 6.2. Cationes imidazolio utilizados en este capítulo como ADEs.

El dicatión ADE11, consiste en una modificación sintética del compuesto ADE10, originalmente descrito y abreviado como 2E134TMI, para obtener la zeolita STW en forma totalmente silíceo o zeolita HPM-1.^[2] Su estructura incluye dos grupos imidazolios separados por una cadena alifática de cuatro miembros. La unión entre estos grupos en el compuesto pretende favorecer la selectividad de la síntesis hacia la cristalización de la zeolita STW en forma de aluminosilicato, ya que esta cadena es flexible y podría adaptarse a la forma helicoidal del poro de la estructura de la zeolita y a las pequeñas variaciones en la misma, permitiendo la introducción de Al en la red.

6.3 RESULTADOS GENERALES

Los cationes imidazolio sintetizados ADE10 y ADE11 fueron estables frente al intercambio aniónico con resina Amberlite. Su estabilidad en disolución, en forma de hidróxidos (HO⁻) durante varias semanas, se analizó mediante la determinación del pH de la disolución y espectroscopía de ¹H-RMN periódicamente. Los compuestos fueron empleados como agentes directores de estructura en la síntesis hidrotermal de zeolitas, en medio fluoruro, a temperaturas y tiempos variables entre 150 - 200 °C y 1 - 35 días, respectivamente. La cristalización se llevó cabo en estufas provistas de sistemas de rotación de los autoclaves. La composición general de los geles de síntesis empleados se puede expresar con la siguiente fórmula:



donde “x” e “y” se ajustan para obtener las relaciones molares de los geles de síntesis mostradas en la **Tabla 6.1** y **Tabla 6.2**, donde se recopilan los experimentos más relevantes y los materiales que se obtienen.

Como describió por primera vez Cambor y col., el imidazol ADE10 dirige en ciertas composiciones de gel, la formación de zeolita STW. Esta se

obtiene con buenos rendimientos partiendo de geles de síntesis con bajas relaciones H₂O/Si y en medio fluoruro. La zeolita STW con composición silíceo o Si-STW, cristaliza con alta reproducibilidad en un intervalo de temperaturas y tiempos variable, destacando las condiciones de la **Tabla 6.1** por su rendimiento optimizado (exp. 6.1). Además, mediante el uso del catión ADE10 se obtiene la zeolita STW con un amplio rango de composiciones de germanosilicato (exp. 6.2 - 6.4). La zeolita Si-STW se ha empleado durante la presente tesis doctoral como patrón de comparación, material de referencia y además, como veremos en apartados siguientes, como adsorbente selectivo en la separación de hidrocarburos C5-C7.

Tabla 6.1. Condiciones experimentales de síntesis más relevantes junto con las fases que se obtienen utilizando ADE10 como agente director de estructura en medio fluoruro.

Exp.	Muestra	Si/Ge	Siembra ^[a] (%)	T/Al ^[b]	Tiemp. (d)	Temp. (°C)	Productos ^[c]	Rdto. (%) ^[d]
6.1	Si-STW ^[e]	∞	-	-	7	175	STW	91
6.2	10-STW	10	-	-	2	175	STW	70
6.3	5-STW	5	-	-	2	175	STW	64
6.4	2-STW	2	-	-	2	175	STW	61
6.5	STW110	∞	-	110	14	175	STW	90
6.6	-	∞	-	75	14	175	Am + (STW)	N/C
6.7	-	∞	-	75 ^[f]	14	175	Am	N/C
6.8	-	∞	-	50	14	175	Am	N/C
6.9	-	∞	6	75	12	150	Am + (STW) + (STF)	N/C
6.10	-	∞	6	50	20	150	Am	N/C

[a] % (p/p) de Si-STW respecto a SiO₂ + GeO₂ [b] T = (Si + Ge). [c] Las fases entre paréntesis corresponden con una baja cantidad relativa. [d] El rendimiento de los sólidos se calculó asumiendo un 17% de orgánico incorporado. N/C No calculado. Los rendimientos para experimentos con siembra, contempla la masa aportada de la misma al cálculo. [e] Para mantener la misma nomenclatura durante la tesis, la zeolita HPM-1 se denomina Si-STW. [f] B³⁺ en lugar de Al³⁺

Respecto a la incorporación de Al en los geles de síntesis, la zeolita STW, únicamente se obtiene con pequeñas cantidades de Al (exp. 6.5.). La adición de mayores cantidades de Al en el gel de partida da lugar a la formación de material

amorfo. Se han estudiado diferentes combinaciones de precursores y condiciones de síntesis, sin diferencias destacables entre ellos (Ludox AS-40/ $\text{Al}(\text{OH})_3$, TEOS/Isopropóxido). La introducción de B en los geles de síntesis en lugar de Al, da lugar a resultados similares (exp 6.7). Los experimentos realizados empleando siembra como metodología para forzar la incorporación Al, desafortunadamente, tampoco favorece la obtención de la zeolita enriquecida en Al (exp. 6.9 - 6.10). La composición final de las zeolitas obtenidas, analizada por ICP ($\text{Si}/\text{Al} \sim 100$), corresponde a un contenido de Al relativamente bajo para llevar a cabo potenciales aplicaciones que realizan otras zeolitas de poro medio (10R) cuando se llevan a su forma ácida (H-zeolita) mediante tratamientos térmicos. En la **Fig. 6.3.** se muestran algunos de los difractogramas de RX de las muestras comentadas.

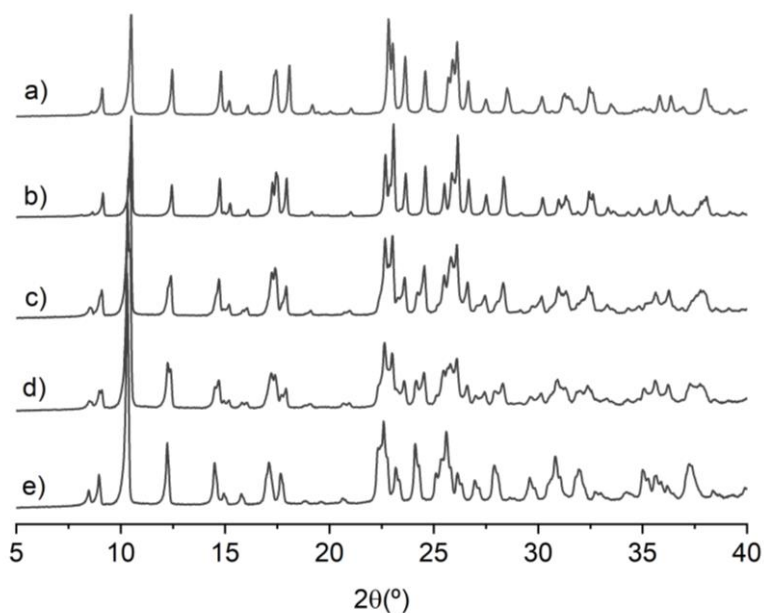


Fig. 6.3. Patrones de difracción de RX de a) Si-STW (exp. 6.1), b) STW110 (exp. 6.5), c) 10-STW (exp 6.2), d) 5-STW (exp.6.3) y e) 2-STW (exp 6.4).

Todos los sólidos presentan un patrón de RX similar, característico de la estructura zeolítica STW, sin la presencia significativa de impurezas. Los

patrones de las muestras Si-STW y STW110, presentan una gran similitud entre sí, así como una elevada cristalinidad asociada a la presencia de picos estrechos en los difractogramas. Las muestras de zeolita STW que contienen Ge, presentan un ligero ensanchamiento de los picos y un desplazamiento hacia ángulos menores debido al ligero aumento de la celda unidad producida por la sustitución de Si por Ge. Además, se observa el desdoblamiento de algunos de ellos, a la vez que se introduce Ge. Este comportamiento del patrón de RX podría asociarse a la cristalización preferencial de dos composiciones Si/Ge en la zeolita STW en presencia de ADE10, siendo el ratio de gel Si/Ge el que condiciona la distribución final de ambas, en el sólido final.

Las zeolitas Si-STW y STW110, cristalizan con morfología de prisma hexagonal. La zeolita Si-STW presenta aglomerados de cristales con una longitud máxima de 6 μm aprox. Con la introducción de una pequeña cantidad de aluminio (zeolita STW110), no se observan aglomerados y disminuye el tamaño de cristal por debajo de 2 μm . Las micrografías de zeolitas STW con Ge, muestran la presencia de cristales que mantienen la morfología de prisma hexagonal con una distribución de tamaños bimodal. Independientemente del contenido de Ge en las zeolitas STW estudiadas (Si/Ge en el gel, entre 2 y 10), se observa la presencia de grandes cristales de ~ 20 μm de longitud y cristales más pequeños, de 2 μm . En la **Fig. 6.4**, se muestran varias micrografías adquiridas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), de las zeolitas STW obtenidas mediante ADE10.

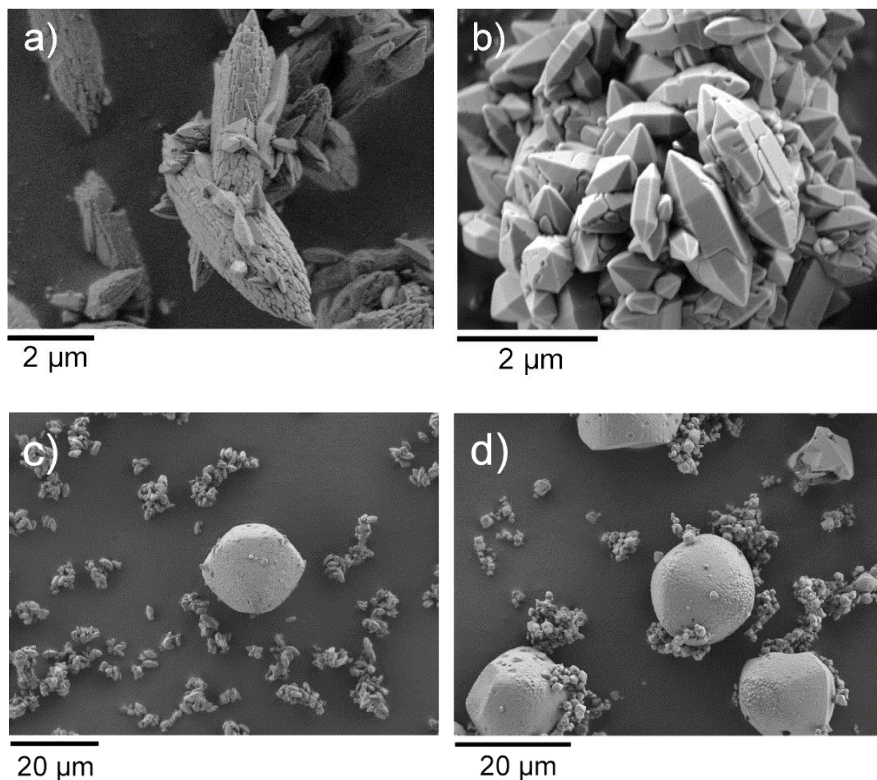


Fig. 6.4. Micrografías obtenidas mediante FE-SEM de las muestras a) Si-STW (exp. 6.1), b) STW110 (exp. 6.5.), c) 10-STW (exp. 6.2) y d) 2-STW (exp. 6.4)

El análisis mediante EDS (*energy dispersive X-ray*), por un lado, descarta la presencia de gradientes de composición en los cristales de forma individual, además se observa un enriquecimiento en Ge en los cristales de mayor tamaño. De esta manera, la relación Si/Ge analizada mediante EDS para los cristales de mayor tamaño es de Si/Ge \sim 2.0, mientras que los cristales de menor tamaño presentan un ratio de Si/Ge \sim 17, lo que explicaría el desdoblamiento de los picos de difracción de RX en estas muestras, tal y como se ha discutido anteriormente. En la **Fig. 6.5** se muestran los resultados del análisis sobre la muestra 10-STW

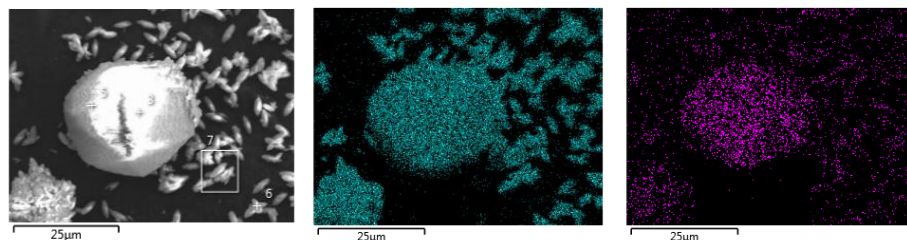


Fig. 6.5. Imagen de FESEM de la muestra 10-STW y mapeo mediante EDS de los elementos Si (azul) y Ge (rosa).

Como alternativa al uso del catión imidazolio ADE10, en este capítulo se estudia un compuesto orgánico alternativo (ADE11) para llevar a cabo la síntesis de la zeolita STW. La estructura del compuesto ADE11 consta de dos grupos imidazolios unidos mediante una cadena alifática de cuatro carbonos. El dicatión, se ha empleado en la síntesis de zeolita STW con el objetivo de obtenerla zeolita STW ampliando su rango de composición, especialmente con mayor contenido en Al. Como se ha comentado anteriormente, durante el transcurso de la presente tesis doctoral se ha publicado una patente que incluye esta molécula entre los ADEs que son capaces de dirigir hacia la cristalización de zeolita STW con Al.^[6] Los experimentos de síntesis empleando ADE11 en medio fluoruro junto a los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 6.2**.

Tabla 6.2. Condiciones experimentales de síntesis más relevantes junto con las fases que se obtienen utilizando ADE11 como agente director de estructura en medio fluoruro.

Exp	Muestra	Si/Ge	Siembra [a] (%)	T/Al ^[b]	Tiemp. (d)	Temp. (°C)	Productos ^[c]	Rdto. (%) ^[d]
6.11	2-STW	2	-	-	2	150	STW	65
6.12	Si-STW	∞	-	-	4	150	STW	93
6.13	Si-STW	∞	-	-	1	200	STW	87
6.14	STW150	∞	-	150	12	175	STW	89
6.15	STW100	∞	-	100	12	175	STW	86
6.16	-	∞	-	100 ^[e]	20	175	Am	N/C
6.17	-	∞	-	75	12	175	Am + (STW)	N/C
6.18	-	∞	-	50	12	175	Am	N/C
6.19	STW75	∞	6	75	12	150	STW	70
6.20	-	∞	6	75 ^[f]	15	150	Am	N/C
6.21	STW50	∞	6	50	12	150	STW+(FD2)	67
6.22	-	∞	6	30	12	150	STW+FD2	76
6.23	-	∞	6	20	12	150	FD2+STW	78
6.24	FD2	∞	6	15	12	150	FD2+(STW) +(RTH)	83
6.25	-	∞	6	10	12	150	RTH	86
6.26	-	∞	6	7.5	20	150	Am	N/C

[a] % (p/p) de Si-STW respecto a SiO₂ + Al₂O₃ [b] T = (Si + Ge). [c] Las fases entre paréntesis corresponden con una baja cantidad relativa. [d] El rendimiento de los sólidos se calculó asumiendo un 17% de orgánico incorporado. N/C No calculado. Los rendimientos para experimentos con siembra, contemplan la masa aportada de la misma al cálculo. [e] B³⁺ en lugar de Al³⁺

El dicatión ADE11, de manera similar a ADE10, dirige la síntesis hacia la cristalización de zeolita STW, en composiciones germanosilíceas y especialmente, en composiciones puramente silíceas (exp. 6.11 - 6.13). En ambos casos, la zeolita se obtiene con alta cristalinidad y sin impurezas significativas ni material amorfo en un amplio rango de condiciones de cristalización, llegando a obtenerse incluso a 200°C en 24h (exp. 6.13).

La zeolita STW cristaliza también, introduciendo pequeñas cantidades de Al en el gel de síntesis (exp. 6.14 y 6.15). Al igual que en el caso de ADE10, para composiciones más enriquecidas en Al se obtienen en todos los casos

estudiados materiales amorfos (exp. 6.17 y 6.18). Sin embargo, el uso de siembra (6% de zeolita Si-STW sin calcinar) permite la obtención de zeolita STW con relaciones de hasta Si/Al = 20 en el gel de síntesis (exp. 6.19 - 6.23), aunque impurificada por otra fase cristalina que aumenta con el contenido Al. Los difractogramas de RX de las composiciones estudiadas se muestran en la **Fig. 6.6**.

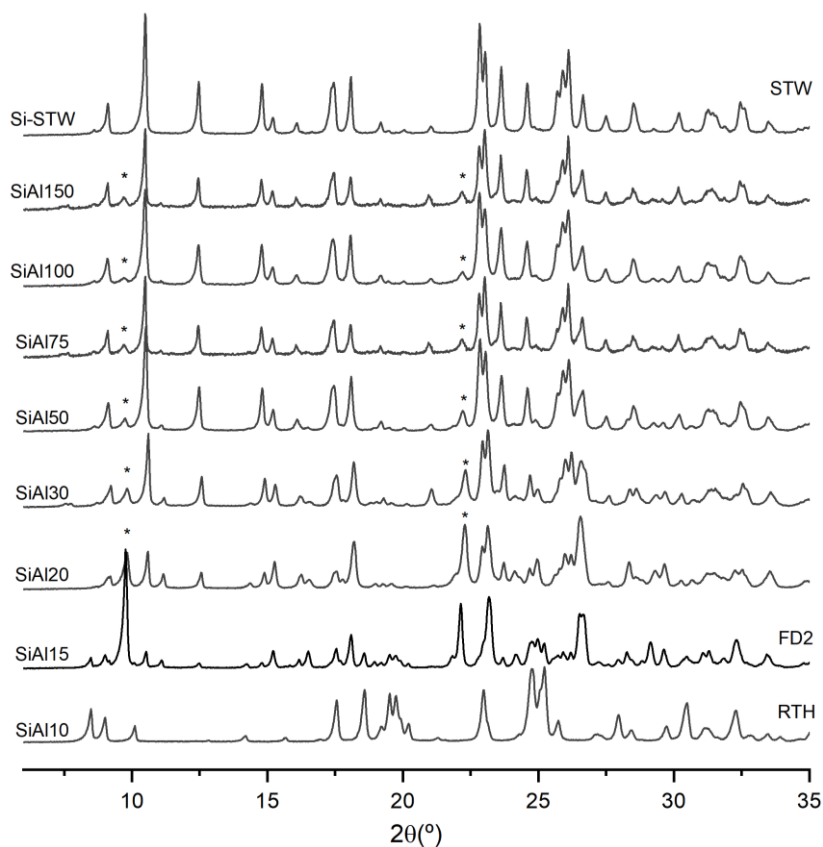


Fig. 6.6. Diagramas de difracción de RX para los materiales obtenidos con diferente ratio S/Al en el gel, empleando el compuesto ADE11 como agente director de estructura. En (*) se muestran las señales más intensas asociadas a la presencia de fase desconocida FD2.

Los patrones de difracción muestran la presencia mayoritaria de zeolita STW en los productos obtenidos hasta ratios Si/Al = 30. En la figura también se observa la presencia de picos asignados a una fase desconocida, que llamaremos fase FD2, sin aparente patrón equivalente en la base de datos de la IZA. El patrón de esta fase está presente como traza desde la introducción de pequeñas cantidades de Al en el gel, acompañando la cristalización de la zeolita STW. A medida que se introduce más cantidad de Al se ve favorecida, siendo la fase mayoritaria en relaciones de gel de Si/Al = 15. Por su parte, cantidades superiores de Al, favorecen la cristalización de zeolita RTH hasta llegar a ratio Si/Al = 7 donde no cristaliza ninguna zeolita, obteniéndose sólidos amorfos. En la **Fig. 6.7**, se muestran varias micrografías adquiridas mediante FESEM, donde se aprecia la morfología de los cristales de varios materiales sintetizados con ADE11.

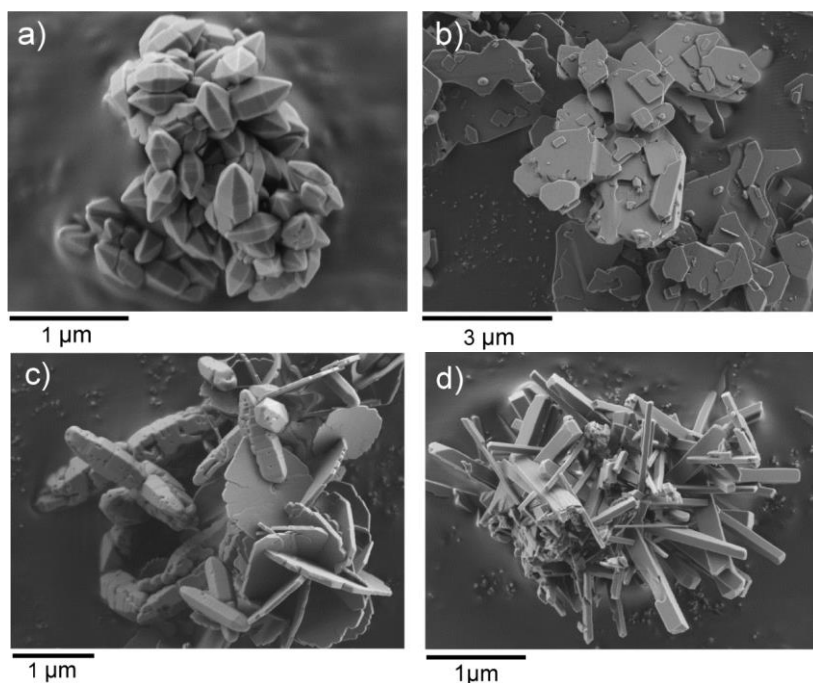


Fig. 6.7. Micrografías obtenidas mediante FE-SEM de los productos de síntesis empleando ADE11. a) STW50 (exp. 6.21), b) FD2 (exp. 6.24), c) mezcla FD2+STW (Exp. 6.23) y d) zeolita RTH (exp. 6.25)

A pesar del uso de siembra, los cristales de la zeolita STW disminuyen su tamaño a medida que incorporamos Al, siendo menores a 1 μm para relaciones de Si/Al=50 (**Fig. 6.6a**). La zeolita RTH presenta cristales alargados de aproximadamente 1 μm de longitud máxima (**Fig. 6.7d**), morfología característica de esta zeolita.^[22]

Los sólidos enriquecidos en la fase FD2, presentan una alta población de cristales de morfología laminar de dimensiones entre 0.5 y 3.0 μm , con un espesor inferior a 100 nm (**Fig. 6.7b**). Consecuentemente, se asocian estos cristales a la fase FD2. Sin embargo, el difractograma de RX de esta fase desconocida no es compatible con un material laminar, lo que se confirma tras el análisis de una muestra tratada térmicamente hasta 600°C, donde se observa la presencia de la fase FD2 sin modificaciones aparentes en los picos de RX característicos. El estudio de estabilidad estructural de la fase FD2, realizado mediante difracción de RX in situ y registrado a diferentes temperaturas, se muestra en la **Fig. 6.8**.

La muestra enriquecida en fase FD2 empleada en el estudio anterior se ha analizado y se ha confirmado la integridad del catión ADE11 en el interior del material, mostrando una relación de Si/Al = 9.9, ligeramente superior a la del gel de partida. Además, los análisis por espectroscopía de RMN de la muestra, indican que, tras la calcinación, la mayor parte del Al (82%) se mantiene en coordinación tetraédrica en la red. Además, a pesar de que la síntesis se lleva a cabo en medio fluoruro, el material no incorpora F en la estructura, como era previsible debido a la gran cantidad de Al que contiene el material. Actualmente, se continúa con esta línea de investigación tratando de aislar la fase FD2 e identificarla.

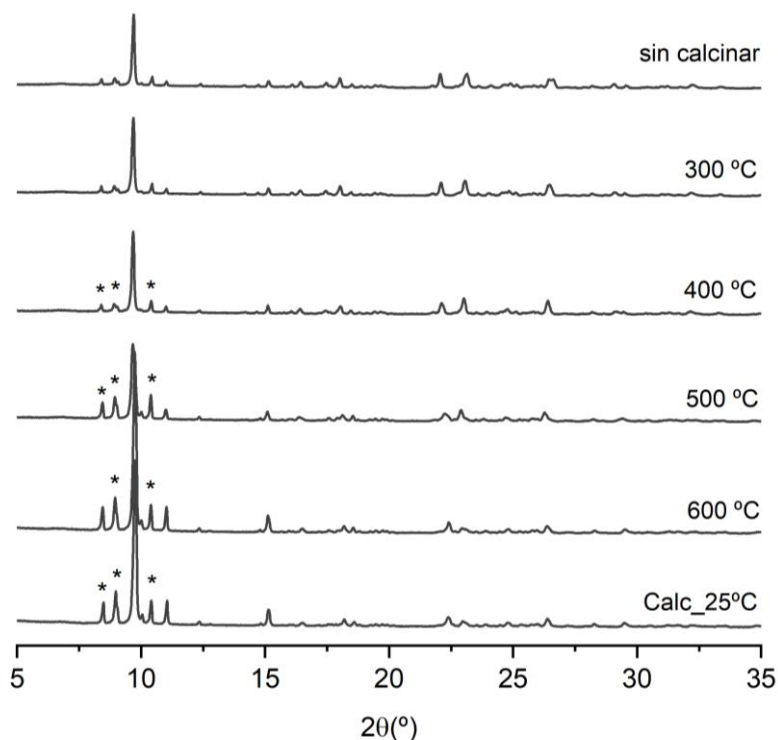


Fig. 6.8. Estudio térmico-estructural en flujo de aire seco de la fase FD2 mediante DRX *in situ*. La muestra empleada para el estudio (exp. 6.24) contiene impurezas (*) de zeolita STW y RTH.

Los resultados mostrados en este capítulo, demuestran que a pesar de la dificultad para incorporar Al en la zeolita STW en ausencia de Ge, es posible su obtención. Además, la muestra con ratio Si/Al=50 presentaría la suficiente pureza como para evaluar las capacidades catalíticas de este material en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO_x (SCR “*Selective catalytic reduction*”) que se discutirá en siguientes apartados.

6.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS STW

Con objeto de estudiar la aplicabilidad de varias de las zeolitas STW obtenidas mediante el compuesto ADE11 en estudios catalíticos y de adsorción, se muestran los análisis de caracterización llevados a cabo para las zeolitas de composición pura sílice o Si-STW y para el aluminosilicato con relación Si/Al = 50, abreviado como STW50.

La presencia del catión ADE11 en el interior de las zeolita STW fue estudiada mediante espectroscopia de ^{13}C -MAS-RMN en estado sólido y análisis elemental. Así, los espectros de ambas zeolitas STW, presenta resonancias similares a las observadas en el espectro del compuesto ADE11 disuelto en agua deuterada. (**Fig. 6.9**).

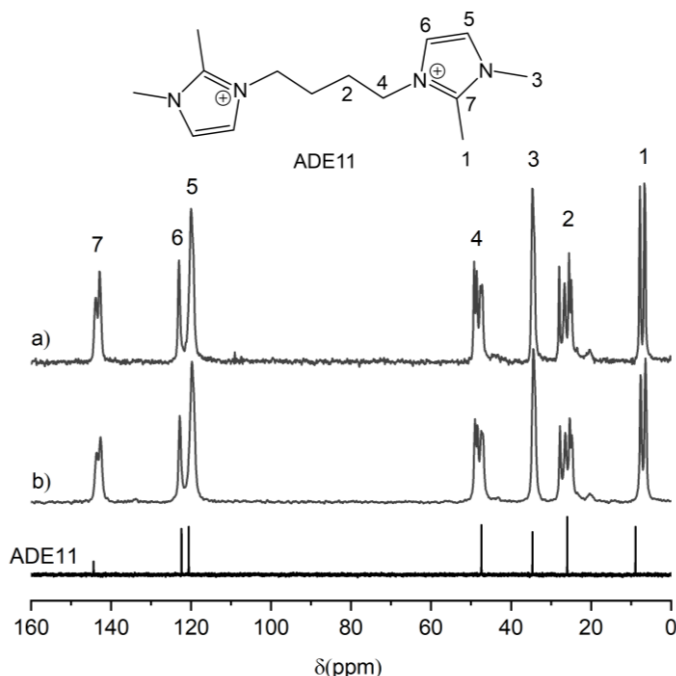


Fig. 6.9. Estructura de ADE11. Espectros de ^{13}C -MAS-RMN de la zeolita a) Si-STW y b) STW50, comparados con el espectro de ^{13}C -RMN de ADE11 disuelto en D₂O.

Sin embargo, como se puede ver en los espectros RMN, varias de las señales aparecen desdobladas en múltiples señales, especialmente las que se asignan a la cadena alifática (señales 2 y 4 en la **Fig. 6.9**). Al tratarse de varias señales a desplazamientos químicos difícilmente atribuibles a diferentes entornos químicos del compuesto en el interior de la zeolita, el análisis podría indicar que un porcentaje no despreciable del compuesto orgánico ADE11 incorporado a la zeolita, está parcialmente degradado.

Por otro lado, el análisis elemental revela una relación similar de C/N en ambas zeolitas, ligeramente superior al valor calculado de forma teórica para la estructura del orgánico ADE11 (**Tabla 6.3**). Esto indica que el orgánico incorporado en ambas zeolitas STW contiene menos N del esperado, sugiriendo una pérdida parcial de grupos imidazolio durante la cristalización, en buen acuerdo con los resultados de RMN de ^{13}C .

Tabla 6.3. Composiciones químicas (ICP) y análisis elemental (AE) de dos muestras diferentes de zeolita STW obtenidas mediante ADE11.

Muestra	Si/Al (gel)	C/N teórico	Análisis químicos (wt%)		Ratios experimentales	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	C/N	Si/Al
Si-STW	-	3.5	81.2	-	3.9	-
STW50	50		81.6	1.5	4.1	46

Además, el análisis químico en la **Tabla 6.3**, indica que la relación Si/Al experimental de la zeolita STW50 es de 46, valor similar al de la composición del gel de síntesis que da lugar al material.

El análisis termogravimétrico de las zeolitas Si-STW y STW-50, presenta la correspondiente pérdida de peso asociada a la descomposición del orgánico ocluido en el interior de los materiales. La pérdida de peso total es del 19% para la zeolita pura sílice, mientras que para el aluminosilicato resulta del 18% y tiene

lugar entre 450 y 700°C en una sola etapa. El perfil del análisis para ambas zeolitas, puede verse en la **Fig. 6.10**.

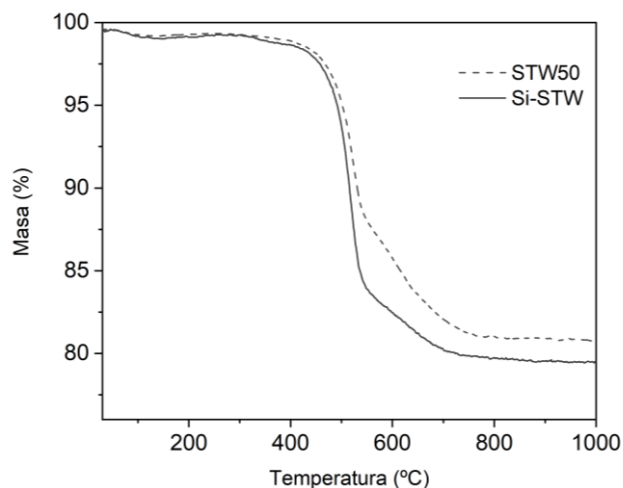


Fig. 6.10. Análisis termogravimétrico (TG) de las zeolitas STW50 y Si-STW.

La estabilidad de ambas zeolitas tras al proceso de calcinación se comprobó por difracción de RX. Ambas muestras se calcinaron en una mufla a 550°C durante 6h. En la **Fig. 6.11**, se muestran los diagramas correspondientes tras dicho tratamiento, donde se puede comprobar la estabilidad térmica de los materiales, puesto que se mantiene el patrón de RX característico de la zeolita STW y no se observa presencia de material amorfo.

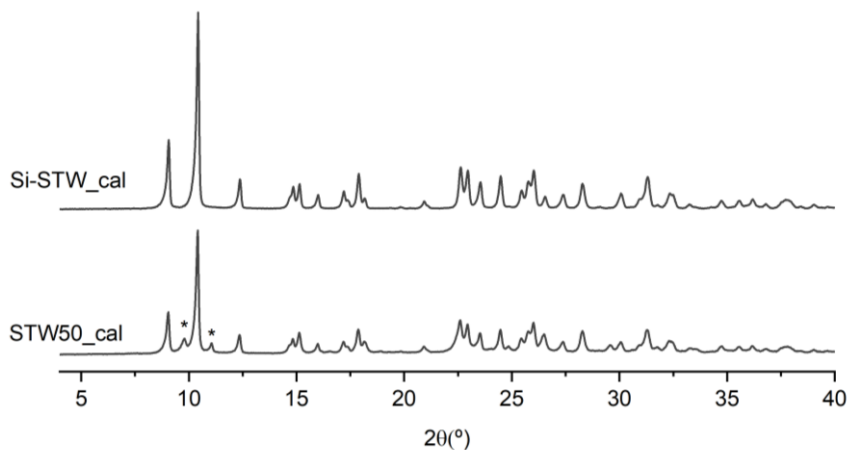


Fig. 6.11. Difracción de RX de la zeolita Si-STW y STW50 calcinadas a 550°C. (*) Impureza de fase FD2

Dado que las zeolitas se han sintetizado en medio fluoruro, se analizan los materiales mediante espectroscopía ^{19}F -MAS-RMN. En la **Fig 6.12**, se muestran los espectros de ambas zeolitas STW.

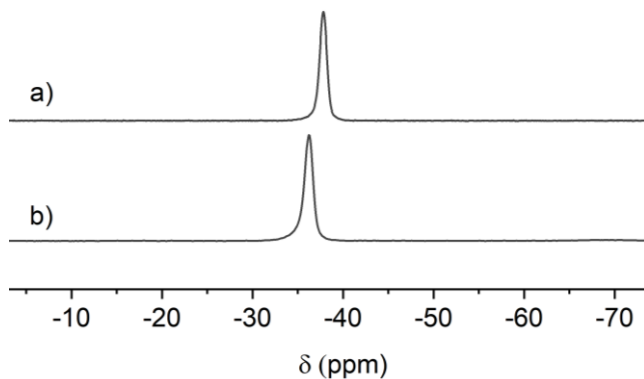


Fig. 6.12. Espectros de ^{19}F -MAS-RMN de la zeolita a) Si-STW y b) STW50.

En los espectros de ^{19}F -RMN se puede ver una única señal a -38 ppm en la muestra Si-STW y a -36 ppm para STW50, característica de la presencia de aniones fluoruro (F^-), ocluidos en el interior de pequeñas cavidades silíceas, en concreto de dobles anillos de cuatro tetraedros o (D4R) presentes en la estructura. La ausencia de otras señales descartaría la presencia de impurezas significativas y sales de hexafluorosilicatos en los materiales.

Por otro lado, se llevó a cabo análisis mediante ^{29}Si -MAS-RMN de las distintas zeolitas STW (**Fig. 6.13**). En primer lugar, en el espectro de la zeolita Si-STW sin calcinar, se pueden observar dos grupos de resonancias alrededor de -106 y -113 ppm con intensidades relativas 4:1, ambas en el rango de entornos $\text{Si}[(\text{OSi})_4]$ o Q4. Además, este espectro confirma la ausencia de defectos de conectividad del Si o presencia de Si con diferente coordinación, no observándose la señal característica de entornos Q3 ($\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ o $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}^-]$) a alrededor de -100ppm.

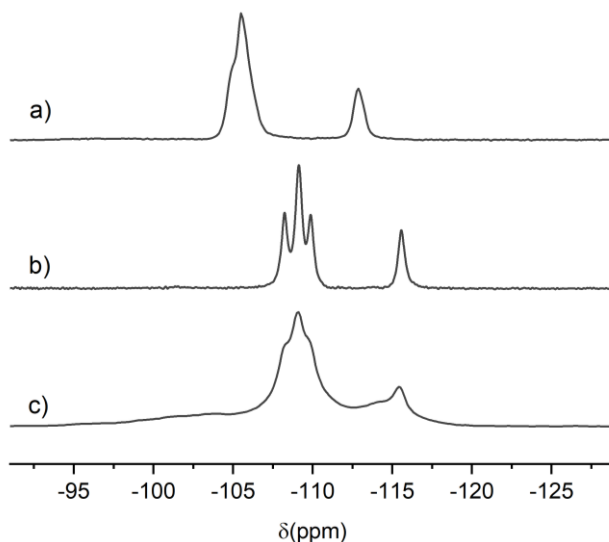


Fig. 6.13. Espectro de ^{29}Si -MAS-RMN de las zeolitas a) Si-STW sin calcinar y b) Si-STW calcinada y c) STW50 calcinada (550 °C).

Por su parte, el espectro de la zeolita Si-STW calcinada (**Fig. 6.13c**), muestra 4 resonancias de entornos Si bien definidas con intensidades relativas 1:2:1:1. Aunque se observa un desplazamiento respecto al espectro de la zeolita sin calcinar, todas las señales se sitúan en la región de Si en entornos Q4. De nuevo, no se observan resonancias a -100 ppm confirmando la ausencia de defectos de conectividad o Q3, de acuerdo con lo descrito en la bibliografía.^[2]

El espectro de RMN de ^{29}Si de la zeolita STW50 calcinada presenta señales similares a las de la zeolita Si-STWcal, pero con menor resolución. Además, se puede observar la presencia de otras señales más débiles y anchas, que se atribuyen a Si en entornos con Al como segundo vecino (Si-O-Al). Estas señales se localizan a desplazamientos químicos mayores y su valor observado dependerá del número de Al vecinos que contenga el Si, siendo además de poca intensidad en la muestra STW50 debido a la pequeña cantidad relativa de átomos de Al que contiene el material.

Además, la muestra STW50 se analizó mediante espectroscopía de ^{27}Al -MAS-RMN. En la **Fig. 6.14**, se muestra el espectro registrado para la zeolita STW50 antes y después de calcinar a 550°C.

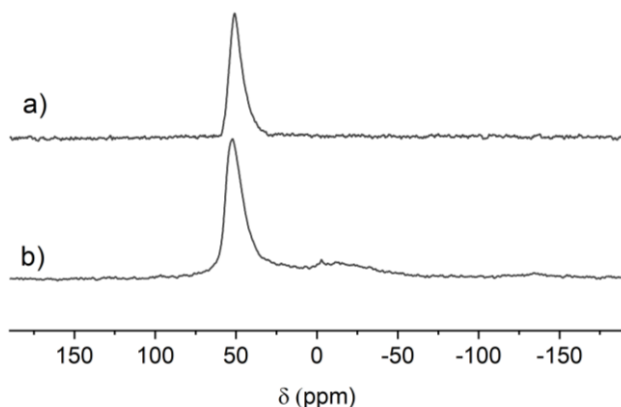


Fig. 6.14. Espectros de ^{27}Al -MAS-RMN de la zeolita STW50 a) sin calcinar y b) calcinada a 550°C.

La zeolita STW50 sin calcinar muestra una única resonancia centrada en -49 ppm, asociada a la presencia de Al en coordinación tetraédrica. Tras la calcinación del material, la mayor parte del Al (87%), permanece en coordinación tetraédrica en la estructura de la zeolita STW50. Adicionalmente, se observa la presencia de una resonancia poco intensa alrededor de 0 ppm, que se atribuye a una pequeña parte del Al con entorno octaédrico localizado en posiciones extrareticulares, que se generan durante el proceso de calcinación a 550°C, algo común durante la calcinación de zeolitas con Al.

La caracterización textural, se lleva a cabo mediante la determinación de las isothermas de adsorción de N₂ a -196°C de las muestras calcinadas. Las isothermas, se muestran representadas en la **Fig. 6.15**. Ambos materiales presentan una isoterma de tipo I, asociada a materiales microporosos según la clasificación de la IUPAC. Los valores de área BET y de volumen de microporo calculado con el método t-plot a partir de las isothermas se muestran en la **Tabla 6.4**.

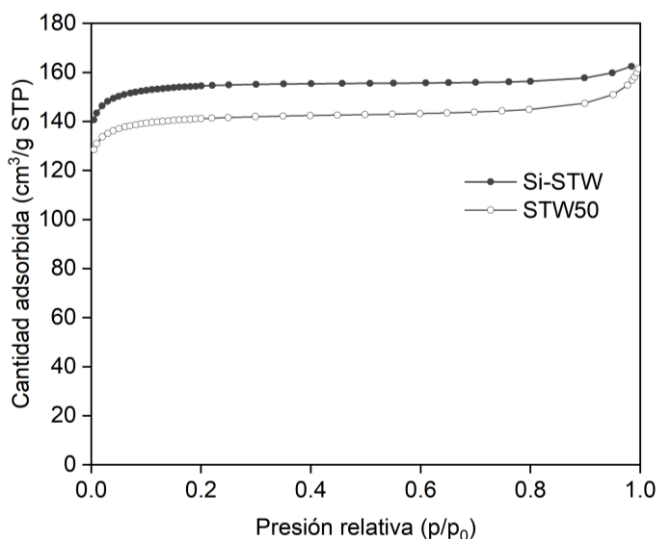


Fig. 6.15. Isothermas de adsorción de N₂ a -196°C de las zeolitas calcinadas (●) Si-STW y (○) STW50.

Por otro lado, la **Fig. 6.16.** muestra la distribución de diámetro de poro obtenida mediante el método de Horvath-Kawazoe a partir de la isoterma de Ar a -186°C de la zeolita Si-STW. El diámetro de poro la zeolita, muestra una distribución centrada sobre 5 \AA , en buen acuerdo con el valor de la apertura de poro descrita en bibliografía para la zeolita STW.^[23]

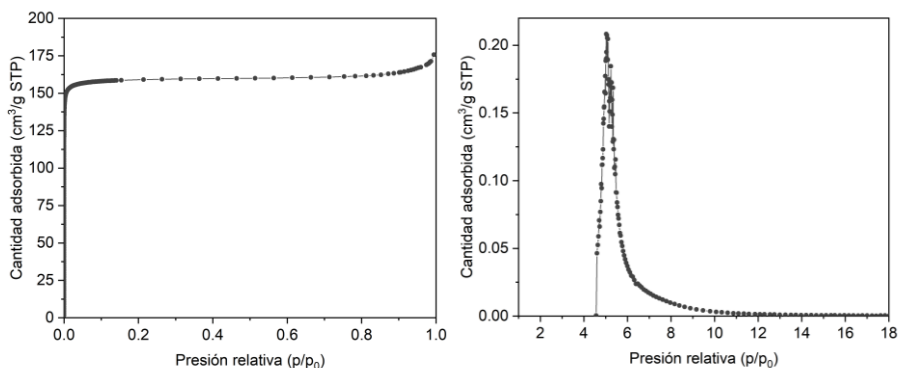


Fig. 6.16. Isotherma de adsorción de Ar a -186°C y distribución del tamaño de poro calculado con el método H-K sobre la zeolita Si-STW calcinada.

Como se ha mencionado anteriormente, la zeolita STW50 presenta una ligera impureza (FD2), observada por difracción de RX. Sin embargo, tras la caracterización de la muestra, podemos confirmar que la impureza no resulta significativa y que, mediante ADE11, se puede obtener STW con ratio Si/Al = 50, con una pureza suficiente como para evaluar la capacidad del material en aplicaciones catalíticas.

Tabla 6.4. Resumen de los parámetros texturales de las zeolitas Si-STW y STW50

Muestra	$S_{\text{BET}}^{[a]}$ (m^2g^{-1})	$V_{\text{Mic}}^{[b]}$ (cm^3g^{-1})	$D_{\text{Por}}^{[c]}$ (\AA)
Si-STW	630	0.24	5
STW50	575	0.22	N/C

[a] Datos obtenidos a partir de la isoterma de N_2 a -196°C . [b] Calculado por el método t-plot. [c] A partir de la isoterma de Ar a -186°C aplicando el método de Horvath-Kawazoe. N/C: no calculado

6.4 ESTUDIO DE LA ZEOLITA STW EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO MEDIANTE PROPANO

La incorporación de Al en la zeolita STW introduce carga formal negativa en la red zeolítica, compensada por cationes. Particularmente, en este trabajo se ha hecho uso de este exceso de carga de la estructura para incorporar cobre (Cu), mediante intercambio iónico.

Así, las propiedades catalíticas de la zeolita STW con ratio Si/Al = 50, se han evaluado para la reacción de reducción catalítica de NO_x con hidrocarburos. Para ser activa en esta reacción, la zeolita requiere la presencia de iones de Cu en posiciones de intercambio atómico, por ello, se ha incorporado cobre obteniéndose con éxito un catalizador denominado Cu-STW50. Los resultados se comparan con otro catalizador de referencia, compuesto de zeolita MFI de la misma relación Si/Al y un nivel de intercambio metálico similar (Cu-MFI50). Ambas zeolitas, comparten una estructura de canales de 10R y ausencia de grandes cavidades, características óptimas reportadas para un equilibrio actividad/estabilidad, que evite la formación de especies de CuO, no activas en esta reacción.^[21]

La preparación de ambos catalizadores se lleva a cabo mediante intercambio iónico y se describe en el **apartado 3.3.3.2** del procedimiento experimental. La zeolita STW50 se lleva a su forma ácida mediante calcinación. Debido a la dificultad para intercambiar los protones (H⁺) directamente por cobre (Cu²⁺), se realiza una etapa previa de intercambio iónico en la zeolita con una sal sódica (Na⁺). Sin embargo, este intercambio no resultó cuantitativo obteniéndose una relación en el material de Na/Al = 0.53. La preparación de Cu-MFI-50 sigue un procedimiento similar, sin embargo, en la síntesis de la zeolita MFI50 se parte de precursores que contienen sodio y por ello, se sintetiza directamente en forma parcialmente sódica (relación Na/Al = 0.87). Tras calcinar la zeolita MFI50 y realizar un intercambio adicional con una sal sódica, se obtiene una relación en la MFI50 de Na/Al = 0.96. Finalmente, ambos catalizadores se intercambian con un precursor de Cu y seguidamente se calcinan para eliminar

posibles restos de materia orgánica durante los intercambios.

Los difractogramas de RX y la composición química de los catalizadores empleados, se muestran a la **Fig. 6.17**. Los análisis, indican que ambos catalizadores contienen menos de un 1% de Cu (% p/p). Además, ambos presentan un sobre-intercambio de Cu, respecto a la relación estequiometría ($\text{Cu}^{+2}/\text{Al} = 0.5$). Este exceso en la introducción de Cu respecto al de Al, según se ha reportado en la bibliografía resulta beneficioso para la obtención de catalizadores más activos en la reacción de SCR con zeolitas.^[24] Ambos catalizadores, presentan el patrón de difracción correspondiente a cada una de las estructuras zeolitas (STW y MFI, respectivamente), sin apreciarse impurezas significativas a parte de la impureza de FD2 en la STW), ni pérdida aparente de la cristalinidad durante los procesos de intercambio y calcinación realizados para su preparación.

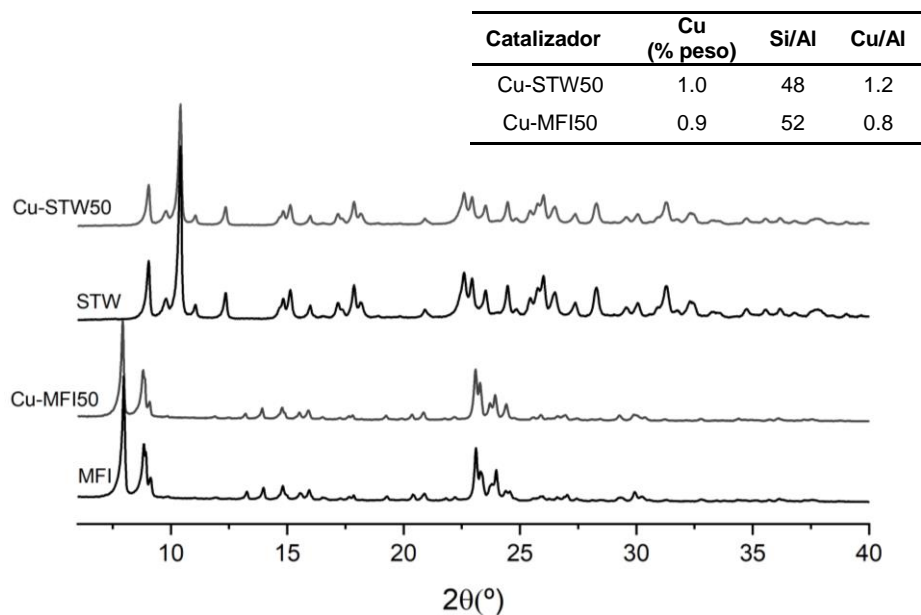


Fig. 6.17. Diagramas de difracción de RX de los catalizadores Cu-STW50 y Cu-MFI50, comparados con los patrones de las zeolitas STW y MFI calcinadas. En la parte superior se muestra la **Tabla 6.5**, con la composición química de ambos obtenida mediante ICP.

El análisis mediante FESEM de ambos catalizadores (**Fig. 6.18**), muestra la presencia de pequeños prismas con forma poco regular y con un tamaño inferior a 400 nm para el catalizador Cu-MFI50. Por su parte, en las micrografías de Cu-STW50 se observa la presencia de cristales con morfología de prisma hexagonal con un tamaño inferior a 1 μm , morfología descrita en el apartado anterior para la zeolita STW50.

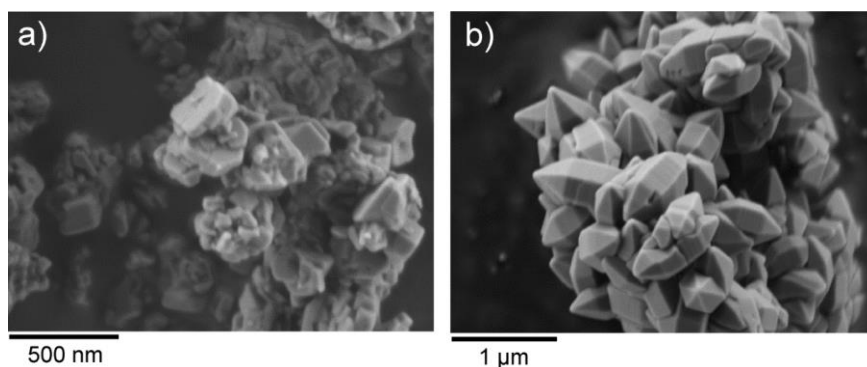


Fig. 6.18. Micrografías obtenidas mediante FE-SEM de los catalizadores a) Cu-MFI50 y b) Cu-STW50.

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor continuo de cuarzo de lecho fijo a presión atmosférica. En primer lugar, la muestra se activa a 550°C en atmósfera de N_2 . A continuación, se introduce al sistema una mezcla de gases compuesta por NO, propano (C_3H_8), N_2 y O_2 en las proporciones indicadas en la Fig. 6.19. El estudio de la reacción se lleva a cabo entre 250°C y 550°C y se monitoriza mediante varios detectores en serie, que determinan la concentración de N_2O y NO en línea. Además, la reacción se estudia en presencia de vapor de agua para simular condiciones de trabajo más severas, haciendo atravesar la mezcla de gases por un borboteador. Los resultados obtenidos se muestran en la **Fig. 6.19**.

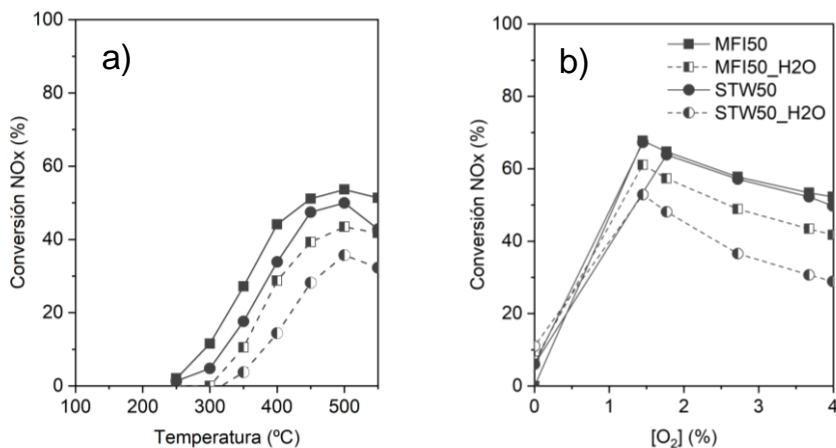


Fig. 6.19. a) Actividad catalítica de los catalizadores Cu-STW50 y Cu-MFI50 a distintas temperaturas en ausencia y presencia de humedad (500 ppm NO, 500 ppm Prop, 4% O₂ y resto N₂, $m_{cat}= 400$ mg, Q: 600 mL*min⁻¹). b) Variación en la actividad a diferentes [O₂] a 450°C.

En la **Fig. 6.19a** se observa que, en ausencia de humedad, ambos catalizadores presentan actividad catalítica a temperaturas superiores a 250°C. A partir de esta temperatura, la conversión aumenta hasta alcanzar un máximo en 500°C (~50%). La formación de N₂O es despreciable en todo el rango de temperatura, siendo N₂ y CO₂, los productos formados en la reacción.

Comparando la actividad de ambos catalizadores, se observa que tienen un comportamiento muy similar en todo el rango de temperaturas. Sin embargo, la actividad que presenta el catalizador Cu-MFI50 es ligeramente superior a la de Cu-STW50 (5-15% superior) en todo el rango de temperaturas. La presencia de vapor de agua en la reacción disminuye en ambos casos la actividad del catalizador manteniendo la misma temperatura para el valor máximo de la conversión. Todos los valores se obtienen de forma estacionaria y aparentemente son reversibles respecto a las condiciones de reacción.

En la **Fig. 6.19b** se observa que la disminución de la concentración de O₂ (<4%) en el medio, favorece el aumento progresivo de la actividad de ambos catalizadores hasta conversiones cercanas al 70% a 450°C y 1.5% de O₂. En

presencia de vapor de agua, los valores de conversión alcanzados son de 61% y 53% para Cu-MFI50 y Cu-STW50, respectivamente. Por su parte, la ausencia total de O₂ genera una actividad residual, prácticamente nula en los catalizadores.

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores Cu-MFI50 y Cu-STW50 durante un extenso periodo de trabajo, ambos se someten a un proceso de envejecimiento acelerado mediante tratamiento de calcinación en presencia de vapor de agua. Posteriormente se caracterizan y se estudia de nuevo su actividad catalítica. En la **Fig. 6.20** se muestran los resultados catalíticos obtenidos.

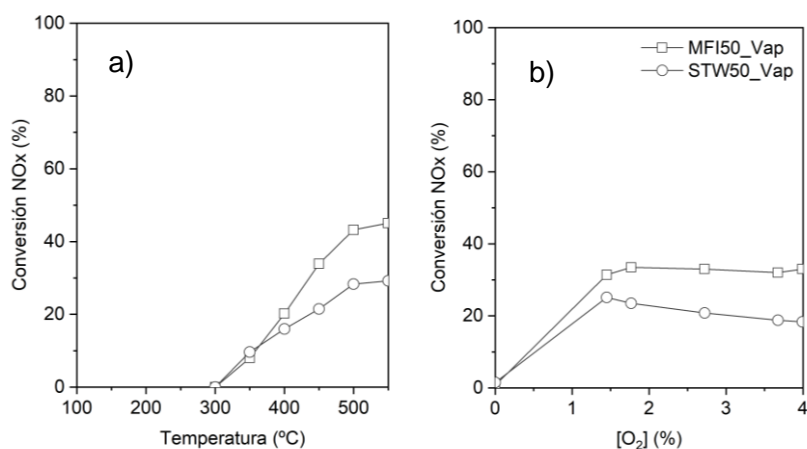


Fig. 6.20. a) Actividad catalítica del catalizador Cu-STW50 y Cu-MFI50 tras el tratamiento hidrotérmico a distintas temperaturas (500 ppm NO, 500 ppm Prop, 4% O₂ y resto N₂, $m_{cat}= 400$ mg, $Q: 600$ mL·min⁻¹). b) Variación en la actividad a diferentes [O₂] a 450°C.

En la **Fig. 6.20a** se observa que la actividad de ambos catalizadores disminuye significativamente tras la etapa de envejecimiento y el máximo de conversión se desplaza hasta los 550°C. Las conversiones de NO observadas a 450 °C en presencia de 4% de O₂, son de 34% y 22% sobre los catalizadores Cu-MFI50 y Cu-STW50, respectivamente (**Fig. 6.20b**). En este caso, la

conversión se ve mucho menos afectada por la disminución de la concentración de O_2 , obteniéndose valores prácticamente constantes de conversión hasta concentraciones de 1.5% de O_2 . Comparando estos resultados con los de las muestras frescas, podría deducirse que las especies activas en ambos catalizadores se modifican en condiciones de alta temperatura y humedad.

Para estudiar esta disminución en la actividad, se analiza de nuevo la estructura de ambos materiales tras los ciclos de reacción. Los difractogramas de RX se muestran en la **Fig. 6.21**.

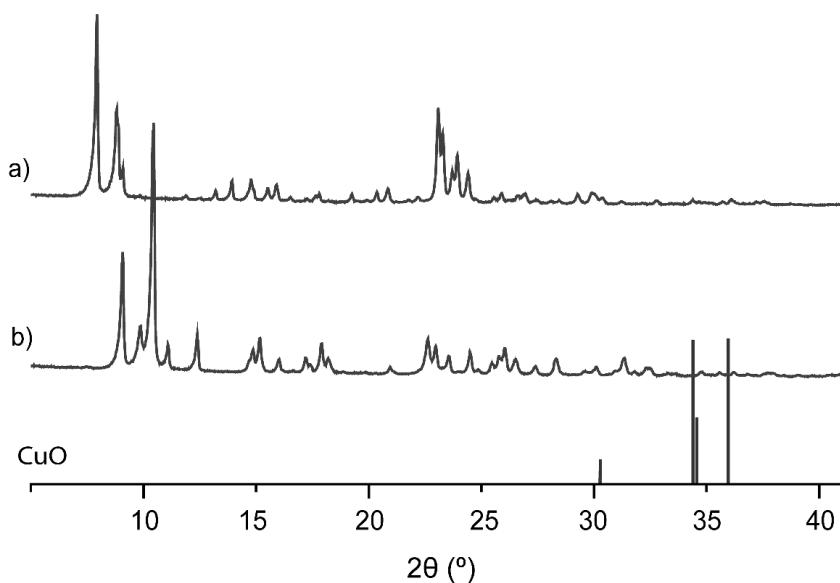


Fig. 6.21. Difractograma de RX de los catalizadores después del tratamiento hidrotérmico a) CuMFI50vap y b) CuSTW50vap. En la parte inferior se muestra un patrón simulado de CuO.

Ambos patrones muestran la ausencia de picos adicionales correspondientes a la presencia de CuO u otras posibles especies sinterizadas de cobre. Sin embargo, la cantidad Cu en las muestras es de ~1% (p/p) por lo que, de estar presente esta especie, difícilmente podría observarse por difracción de RX. Además, el análisis muestra el mantenimiento de una elevada cristalinidad de ambas muestras a pesar del tratamiento térmico en presencia de vapor de agua. Además, se estudió la cantidad de Al y el estado del mismo en las muestras mediante análisis de ICP y espectroscopía de ^{27}Al -MAS-RMN. Los valores de ICP confirman la relación Si/Al ~ 50 que presentaban las muestras inicialmente y los espectros de ^{27}Al -MAS-RMN de ambos catalizadores que se muestran en la **Fig. 6.22**.

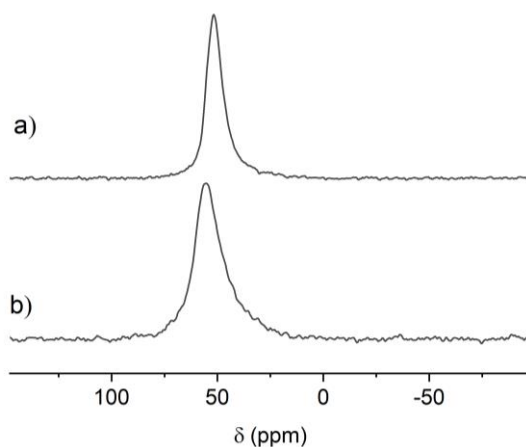


Fig. 6.22. Espectros de ^{27}Al -MAS-RMN de los catalizadores a) Cu-MFI50 tras condiciones de SCR de NO y b) Cu-STW50 después del tratamiento térmico con vapor y tras emplearse de nuevo en la reacción.

Ambos materiales mantienen la totalidad de Al en coordinación tetraédrica (50 ppm), descartando procesos de desaluminización durante alguna de las etapas a los que se les ha sometido. Adicionalmente, se han analizado las propiedades texturales de ambos catalizadores, comparándolas con los resultados de las muestras antes del estudio catalítico. Las isotermas de

adsorción de N_2 a $-196^\circ C$, se muestran en la **Fig. 6.23** junto con los valores de superficie BET y el volumen de microporo obtenidos de la misma y mostrados en la **Tabla 6.6**.

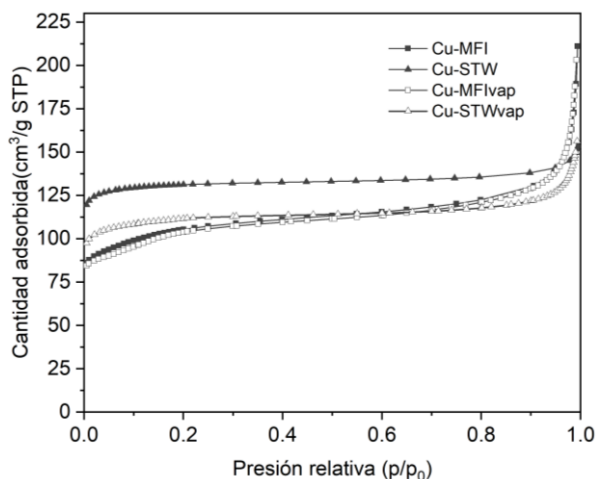


Fig. 6.23. Isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de los catalizadores frescos (\blacksquare) Cu-MFI50 fresca y (\blacktriangle) Cu-STW50 comparados con los catalizadores tras tratamiento térmico con vapor y posterior reacción SCR de NO: (\square) Cu-MFIvap y (\triangle) Cu-STWvap.

Como se observa en la **Tabla 6.6**, tanto la S_{BET} como el V_{Mic} del catalizador Cu-STW50 disminuyen considerablemente tras los ciclos catalíticos llevados a cabo. Por el contrario, el catalizador Cu-MFI50 muestra una menor afectación y conserva los valores texturales tras ser sometido a condiciones severas de reacción.

Tabla. 6.6. Propiedades texturales calculadas a partir de la isoterma de N_2 para los catalizadores Cu-MFI50 y Cu-STW50, antes y después del estudio catalítico.

Catalizador	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{Mic} (cm^3g^{-1})
Cu-MFI50	390	0.15
Cu-MFI50vap	374	0.15
Cu-STW50	544	0.21
Cu-STW50vap	440	0.17

Por ello, la principal hipótesis para explicar la desactivación del catalizador Cu-STW podría relacionarse con la deposición irreversible de pequeñas cantidades de coque o con la modificación de las especies de cobre iónicas tras el contacto con vapor de agua a elevadas temperaturas, siendo este efecto mucho más notable que el catalizador de Cu-MFI.

Los resultados de este estudio sugieren que los catalizadores intercambiados con Cu, compuestos por zeolita Al-STW, son activos y selectivos en el proceso de reducción catalítica de NO con propano. El comportamiento del catalizador CuSTW50 resulta similar al observado con CuMFI50, sin embargo, este último presenta una menor disminución en la conversión tras someterse a extensos ciclos catalíticos en presencia de agua y tratamientos de envejecimiento acelerado.

Sin embargo, estos resultados son prometedores ya que hasta el momento solo se ha podido estudiar catalizadores compuestos por zeolita STW con relaciones Si/Al de 50 y, por tanto, con una baja concentración de especies de Cu (~1% en p/p) cuya fracción en forma iónica (Cu^{2+}) - considerada la especie activa en la reacción de *HC-NOx* – con gran probabilidad, es muy inferior.

La posibilidad de incorporar mayor cantidad de Al en la estructura y de optimizar los intercambios iónicos, favorecería el diseño de catalizadores más activos con Cu, Co u otros metales, al igual que sucede con los de zeolita MFI, cuya relación óptima de Si/Al se sitúa alrededor de 25 para llevar a cabo la reacción de *HC-NOx*.^[16,25] En la **Fig. 6.24** se pueden ver los valores de conversión para este catalizador (Cu-MFI25, 2.4% Cu p/p) en ausencia de agua, comparados con los catalizadores Cu-MFI50 y Cu-STW50, estudiados en este apartado.

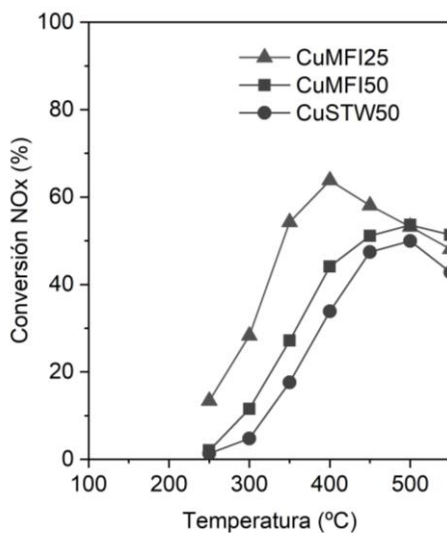


Fig. 6.24. Actividad catalítica de los catalizadores (▲) CuMFI25, (■) CuSTW50 y (■) CuMFI50 a distintas temperaturas (500 ppm NO, 500 ppm Prop, 4% O₂ y resto N₂, $m_{cat}= 400\text{mg}$, Q: $600\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

La obtención de un hipotético catalizador Cu-STW25 favorecería un estudio más completo sobre cómo afecta la estructura de la zeolita a la dispersión y coordinación de los cationes Cu²⁺, optimización del grado de intercambio iónico e influencia en la estabilidad, el estudio de las especies activas y la activación del hidrocarburo para determinar la viabilidad final de la zeolita STW en el desarrollo de catalizadores optimizados para esta reacción de alto interés.

6.5 ZEOLITA STW PARA LA SEPARACIÓN DE ALCANOS LINEALES, MONORRAMIFICADOS Y DIRRAMIFICADOS

En el contexto de esta tesis, se ha estudiado la zeolita STW con composición puramente silíceo o Si-STW, como adsorbente selectivo para llevar a cabo la separación de hidrocarburos ligeros, en concreto, alcanos lineales, mono y dirramificados. Los valores obtenidos para la zeolita Si-STW en los experimentos monocomponente, son superiores en términos de capacidad máxima de adsorción, selectividad cinética y equilibrio termodinámico para llevar a cabo el proceso de separación, que los que presenta la Si-MFI.

El estudio completo forma parte de la tesis de Eduardo Perez-Botella y los resultados más relevantes fueron patentados (*WO/2022/003223*)^[26] y publicados en la revista: *The Journal of Physical Chemistry C* en 2020.^[27]

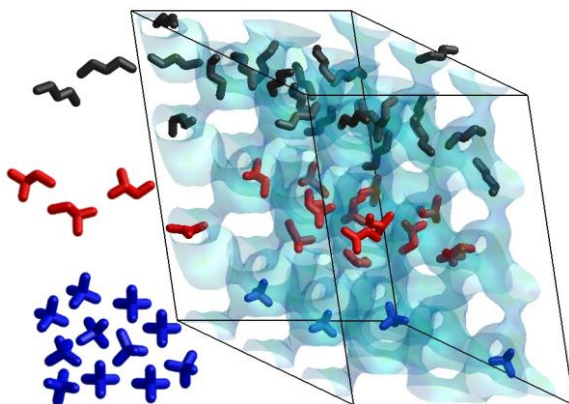


Fig. 6.25. Esquema del proceso de separación de alcanos lineales en zeolita Si-STW. Adaptación ref:[27]

6.6 CONCLUSIONES

- La zeolita STW obtenida mediante ADE10 en forma de germanosilicato, cristaliza preferentemente con dos composiciones de Si/Ge. La relación Si/Ge en el gel de síntesis determina la contribución de ambas composiciones en la zeolita STW final.
- El empleo de ADE11, permite la obtención de zeolita STW en forma de aluminosilicato con mayor contenido en Al que el descrito en la bibliografía.
- Las síntesis en presencia de altos contenidos de Al conduce a la obtención de una fase desconocida (FD2), limitando la cristalización de zeolita STW pura con relaciones de Si/Al menores de 50.
- La zeolita Al-STW intercambiada con Cu es un catalizador activo y selectivo en la reducción de NO con propano. Su actividad es similar al catalizador de referencia con estructura MFI de similar relación Si/Al, pero presenta una mayor desactivación en condiciones de operación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B.-L. Lee, M. Kritikos, R. G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 381–385.
- [2] A. Rojas, O. Arteaga, B. Kahr, M. A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11975–11984.
- [3] S. K. Brand, J. E. Schmidt, M. W. Deem, F. Daeyaert, Y. Ma, O. Terasaki, M. Orazov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, *114*, 5101–5106.
- [4] D. Jo, S. B. Hong, M. A. Cambor, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2270–2274.
- [5] P. Vinaches, A. Rojas, A. E. Alencar, E. Rodríguez-Castellón, T. P. Braga, S. B. Pergher, *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1634.
- [6] S. I. Zones, T. M. Davis, D. Xie, C.-Y. Chen, H. S. Lacheen, *Molecular Sieve SSZ-110, Its Synthesis and Use*, **2019**, US 20,200,171,471.
- [7] G. Hanrahan, *Key Concepts in Environmental Chemistry*, Elsevier, **2011**.
- [8] L. Zhang, V. L. Dawson, T. M. Dawson, *Pharmacol. Ther.* **2006**, *109*, 33–41.
- [9] R. Delmas, D. Serça, C. Jambert, *Nutr. Cycl. Agroecosystems* **1997**, *48*, 51–60.
- [10] I. Nova, E. Tronconi, *Urea-SCR Technology for DeNOx After Treatment of Diesel Exhausts*, Springer, Milan, **2014**.
- [11] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 246–258.
- [12] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Catal. Rev.* **2008**, *50*, 492–531.
- [13] J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *J. Catal.* **2010**, *275*, 187–190.
- [14] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, *Appl. Catal.* **1990**, *64*, L1–L4.
- [15] S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Appl. Catal.* **1991**, *70*, L1–L5.
- [16] C. Gaudin, D. Duprez, G. Mabilon, M. Prigent, *J. Catal.* **1996**, *160*, 10–18.
- [17] U. Díaz, V. Fornés, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 73–80.
- [18] A. Corma, V. Fornés, E. Palomares, *Appl. Catal. B Environ.* **1997**, *11*, 233–242.
- [19] L. Li, N. Guan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 450–457.
- [20] M. Iwamoto, H. Yahiro, *Catal. Today* **1994**, *22*, 5–18.
- [21] A. Corma, A. E. Palomares, V. Fornés, *Res. Chem. Intermed.* **1998**, *24*, 613–623.
- [22] S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 111–121.
- [23] C. Baerlocher, L. B. McKusker, 'Database of zeolite structures', can be found under <http://www.iza-structure.org/databases/> **2022**.
- [24] M. Moreno-González, A. E. Palomares, M. Chiesa, M. Boronat, E. Giamello, T. Blasco, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3501–3509.
- [25] Z. Chajar, V. Le Chanu, M. Primet, H. Praliaud, *Catal. Letters* **1998**, *52*,

- 97–102.
- [26] A. Sala, E. Pérez-Botella, S. Valencia, A. Corma, F. Rey, M. Palomino, *Use of Crystalline Microporous Zeolitic Material with STW Structure in Hydrocarbon Adsorption and Separation Processes*, **2022**, WO 2022003223.
- [27] E. Pérez-Botella, A. Misturini, A. Sala, M. Palomino, A. Corma, G. Sastre, S. Valencia, F. Rey, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 26821–26829.

CAPÍTULO 7

SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO
CATIONES ORGANOFOSFORADOS
COMO ADEs

7.1 INTRODUCCIÓN

Los cationes organofosforados han demostrado ser unos excelentes agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas.^[1-4] Sin embargo, el diseño y obtención de estos compuestos presenta serias dificultades debido a la gran inflamabilidad y toxicidad de las fosfinas precursoras, especialmente aquellas con bajo peso molecular. Por ello, la metodología a seguir para su obtención requiere de condiciones estrictamente anhidras y muy controladas para evitar la formación de óxidos de fósforo o la evaporación de las fosfinas al ambiente.

Por otro lado, la obtención de estos compuestos suele presentar rendimientos de síntesis prácticamente cuantitativos, en contraste con los rendimientos de los ADEs nitrogenados, frecuentemente mucho menores. Además, los cationes de fósforo y sus derivados, presentan una gran estabilidad, especialmente en condiciones hidrotermales severas en medios fuertemente alcalinos. Así, estos compuestos son menos propensos a sufrir reacciones de eliminación de Hoffman durante la síntesis de zeolitas y permiten ampliar el rango de condiciones de síntesis – tiempo, temperatura y pH - sin descomposición significativa de las especies catiónicas activas capaces de actuar como ADEs. Además, su mayor versatilidad respecto al N, permite la obtención de una variedad de compuestos similares a los fosfonios con diversidad estructural y electrónica, tales como aminofosfonios, fosfacenos, etc. (naturaleza catiónica), capaces también de dirigir la formación de zeolitas (**Fig. 7.1**).^[5] Por otra parte, la introducción de compuestos de P en la etapa de síntesis permite su uso como molécula sonda para el estudio de la interacción entre el ADE y la estructura de la zeolita mediante MAS-RMN.^[6,7]

Los cationes tetraalquilfosfonio constituyen los compuestos clásicos fosforados más empleados en la síntesis de zeolitas (P-ADEs). Se caracterizan por presentar una esfera de coordinación de 4 enlaces P-C y su uso se ha reportado para la obtención, tanto de nuevas estructuras, como para la

incorporación de P a zeolitas conocidas, con objeto de mejorar la estabilidad hidrotérmica en diversos procesos catalíticos.^[8] El principal método de síntesis de los fosfonios, reportados como ADEs, consiste en la alquilación de la fosfina precursora correspondiente, mediante un haluro de alquilo.

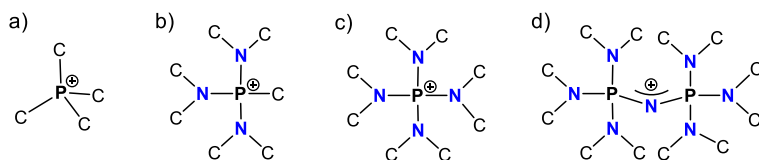


Fig. 7.1. Compuestos organofosforados capaces de actuar como ADEs en la síntesis de zeolitas a) alquilfosfonios, b) alquilaminofosfonios, c) tetraaminofosfonios d) fosfacenios.

En cuanto a los otros cationes derivados de P, mencionados anteriormente, se encuentran la familia de alquilaminofosfonios y tetraaminofosfonios (**Fig. 7.1b y 7.1c**). Estos compuestos se caracterizan por presentar tres o cuatro enlaces P-N respectivamente en la primera esfera de coordinación. Ambos compuestos, mantienen un comportamiento y reactividad similar a sus homólogos sin N en la estructura.^[9] La síntesis de alquilaminofosfonios a partir de aminofosfinas se lleva a cabo de manera similar a los alquilfosfonios o alquilamonios, mediante alquilación con un haluro de alquilo de la correspondiente triaminofosfina. Las aminofosfinas se emplean frecuentemente como ligandos en química organometálica,^[10] pero su menor toxicidad, inflamabilidad y mayor presión de vapor frente a otros compuestos fosforados, les confiere menor peligrosidad manteniendo un alto potencial para la síntesis de nuevos ADEs.

A pesar de la existencia de estos compuestos desde hace décadas, su uso por primera vez como ADEs fue reportado recientemente, obteniéndose excelentes resultados tanto para zeolitas conocidas como para nuevas estructuras: ITQ-52 (IFW) (IFV),^[11,12] ITQ-58,^[13] etc. Así, los aminofosfonios conforman una familia de compuestos fosforados de gran interés en el campo de la síntesis de nuevos materiales. En este trabajo se describe el uso del primer

tetraaminofosfonio para la síntesis de zeolitas, siendo típicamente alquilaminofosfonios, los empleados hasta la fecha.

Por último, entre los cationes que contienen fósforo se encuentran también las bases de fosfaceno. Estos compuestos se caracterizan por presentar una primera esfera de coordinación de cuatro enlaces P-N, sin embargo, uno de ellos es un doble enlace. (**Fig. 7.1d**). Los fosfacenos se clasifican en función del número de fósforos presente en la estructura, a saber: P1, P2, P3, etc. y presentan una elevada basicidad y fortaleza básica, con valores de $pK_B(\text{CH}_3\text{CN}) > 30$.^[14] Así, estos compuestos se protonan espontáneamente en contacto con agua, formando una especie formalmente iónica con elevada solubilidad, estabilidad térmica y muy baja nucleofilia, características óptimas de los ADEs orgánicos (**Fig. 7.2**).^[15]

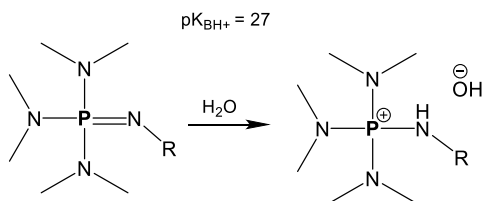


Fig. 7.2. Esquema de protonación de la base de fosfaceno P1 en disolución acuosa junto a su valor de pK_B en CH_3CN para formar un hidróxido de fosfacenio.

La obtención de estos compuestos presenta serias dificultades debido al uso de compuestos de difícil manipulación como pentacloruro de fósforo (PCl_5) y amoníaco gas (NH_3). A pesar de ello, algunas aplicaciones recientes en almacenamiento de energía, óptica, polímeros y ciencia de los materiales,^[16] han favorecido que varios de ellos se encuentren disponibles comercialmente. De esta manera, su uso como agentes directores de estructura ha permitido la obtención de varias zeolitas nuevas: ITQ-45^[17] e ITQ-47 (BOG).^[2] Con el objetivo de continuar esta línea de investigación iniciada, en este capítulo de la tesis se presenta un fosfaceno como posible agente director de estructura para la síntesis de zeolitas.

7.2. PLANTEAMIENTO

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados en el apartado anterior, este capítulo se centra en el uso de tres derivados de fósforo como ADEs en la síntesis de zeolitas. Dada la diversidad de cationes fosforados posibles, los ADEs empleados presentan diferente naturaleza química.

La estructura de los compuestos empleados en este capítulo se muestra en la **Fig. 7.3**. Todos ellos son monocatiónicos y presentan un tamaño considerable, de manera que *a priori*, se esperaría que favorecieran la cristalización de zeolitas que presenten grandes cavidades donde se alojen los compuestos.

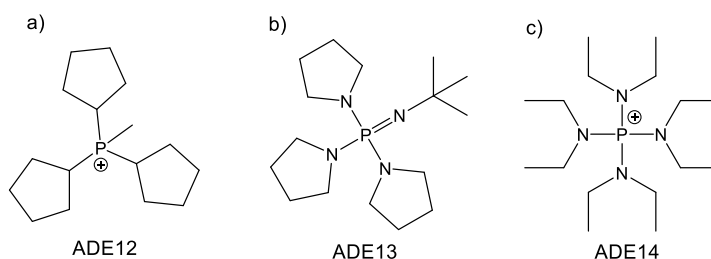


Fig. 7.3. Estructura de los compuestos de fósforo empleados en este capítulo como ADEs. a) alquil-fosfonio ADE12, b) base de fosfaceno ADE13, c) tetraaminofosfonio ADE14.

El catión ADE12 pertenece a la familia de los tetra-alkilfosfonios y contiene sustituyentes cíclicos de cinco miembros, considerados rígidos y con una alta capacidad para dirigir la formación de estructuras como hemos visto en capítulos anteriores. El catión ADE13 mantiene en su estructura anillos de 5 miembros, pero varía su naturaleza química, constituyendo una base de fosfaceno. Por último, la estructura del compuesto ADE14 corresponde a un tetra-aminofosfonio con sustituyentes alquílicos alifáticos, que introducen cierta

flexibilidad como variable estructural respecto a los restantes derivados de fósforo estudiados.

De esta manera, todos los compuestos de P empleados, presentan una estructura similar pero una naturaleza química diferente debido a las variaciones entre los enlaces P-N y P-C. En este capítulo, se estudia cómo afectan pequeñas variaciones químicas en los ADEs sobre los productos de síntesis obtenidos, con el objetivo de desarrollar nuevas estructuras zeolíticas.

7.3 RESULTADOS GENERALES

El catión fosfonio ADE12 se obtiene mediante alquilación con yoduro de metilo de la correspondiente fosfina y el compuesto se caracterizó mediante RMN de líquidos y AE. Los compuestos restantes mencionados en este capítulo, ADE13 y ADE14, se adquieren comercialmente y se realizó la caracterización correspondiente para confirmar su integridad y pureza.

Los cationes ADE12 y ADE14 fueron estables durante el intercambio aniónico con resina Amberlite. Su estabilidad en disolución, en forma de hidróxidos (HO^-) durante varias semanas, se analizó mediante la determinación del pH y la realización de espectros de RMN de ^1H y ^{31}P periódicamente. La base de fosfaceno ADE13 forma espontáneamente el hidróxido de fosfacenio en disolución acuosa. Todo ellos, fueron utilizados como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas en un amplio rango de composiciones de gel y condiciones de cristalización. Los resultados de los experimentos más relevantes se resumen en la **Tabla 7.1**.

Tabla 7.1. Resumen de las fases obtenidas utilizando ADE12, ADE13, ADE14 como agentes directores de estructura

Condiciones	Composición	Agente Mov.	ADE12	ADE13	ADE14
175°C 7-14d	Si	HO ⁻	Am	Am, MTN	FD3 ^[1] + FD3 ^[2] +Am
150°C 7-14d		F ⁻	Am	Am	Lam
175°C 7-14d	Si/Ge = 1;2	HO ⁻	-	GeO ₂	Am
150°C 4-7d		F ⁻	ITQ-7	GeO ₂ , Am	GeO ₂ , Ni ^[3]
175°C 10d	Si/Al = 25;50	F ⁻	Am	Am	Lam
150°C 7-14d	(Si+Ge)/Al = 50	HO ⁻	Am	Am ^[4]	Am, GeO ₂
150°C 4-7d		F ⁻	ITQ-7	Am	-

Gel de síntesis: $x\text{SiO}_2$: $y\text{Al}_2\text{O}_3$: 0.5 ADE(OH): 0.5 HF (medio F): 5-10 H₂O; siendo x e y los valores correspondientes con las composiciones mostradas. [1] FD3: Fase desconocida 3. [2] FD4: Fase desconocida 4. [3] Ni: Mezcla de fases no identificadas. [4] condiciones para la obtención de zeolita BOG mediante fosfacenos: (Si+Ge)/B=25 ; 10H₂O; 0.4 ADE, HO⁻, 25d ,150°C.^[18]

Como se observa en la tabla, a pesar de la similitud entre la estructura de los ADEs, los resultados de los experimentos de síntesis no presentan una conexión evidente entre ellos. Por ello, se comentarán brevemente los principales materiales que se obtienen para cada uno de los ADEs de manera independiente.

En el caso del fosfonio ADE12, empleando geles con composiciones silíceas o en forma de aluminosilicato, únicamente se obtienen sólidos amorfos. La variación de precursores (LUDOX-AS40 y TEOS), cantidad de agua (5 y 10 H₂O) y ADE (0.5 y 0.4), no ha favorecido la obtención de ninguna zeolita. Sin embargo, la introducción de grandes cantidades de Ge, dirige la cristalización hacia la zeolita ITQ-7 (ISV). Esta zeolita fue descrita por primera vez por Camblor et al. con composición de pura sílice mediante el uso de un complejo catión amonio sintético.^[19] Su estructura contiene un sistema tridimensional de poros de 12R, y una densidad de red baja (15.37 T/1000Å³). Su obtención en forma de germanosilicato se reportó junto a un completo estudio de localización de átomos de germanio en la red, y análisis por espectroscopía de ²⁹Si-MAS-RMN de la

zeolita con diferente ratio Si/Ge.^[20] El diagrama de RX de la zeolita ITQ-7 obtenida empleando ADE12, se muestra en la **Fig. 7.4**.

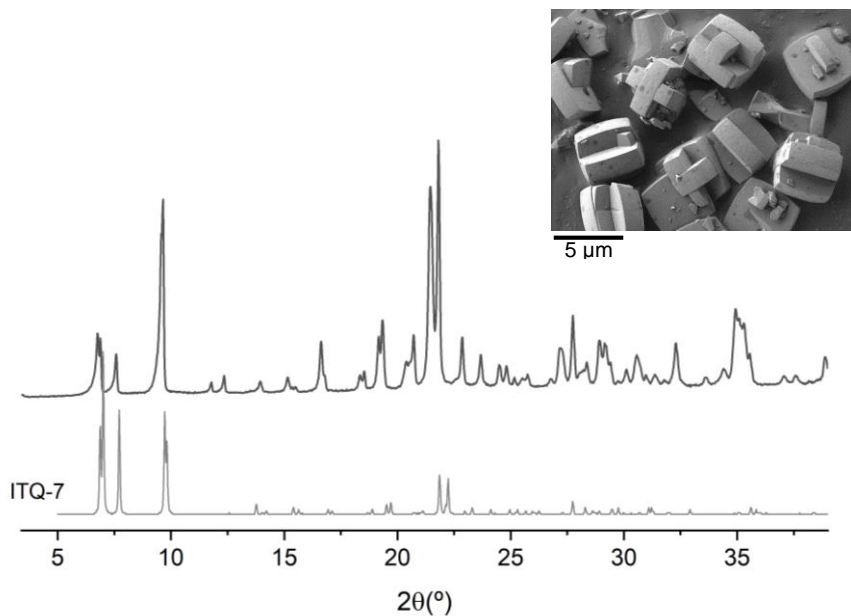


Fig. 7.4. Diagrama de RX de la zeolita ITQ-7 obtenida como germanosilicato usando ADE12. Comparación con el patrón de RX simulado de la zeolita ITQ-7 (ISV). En la parte superior se muestran una micrografía de FESEM de la muestra.

El germanosilicato obtenido con estructura ISV, se ha analizado mediante espectroscopia de RMN de sólidos para confirmar el estado del catión en el interior de la estructura zeolítica. Los espectros de RMN de ^{13}C y ^{31}P , mostrados en la **Fig. 7.5**, indican la presencia del catión en el interior de la estructura. El análisis elemental confirma la integridad de la molécula incorporada (C/P = 15.7; teórico = 16).

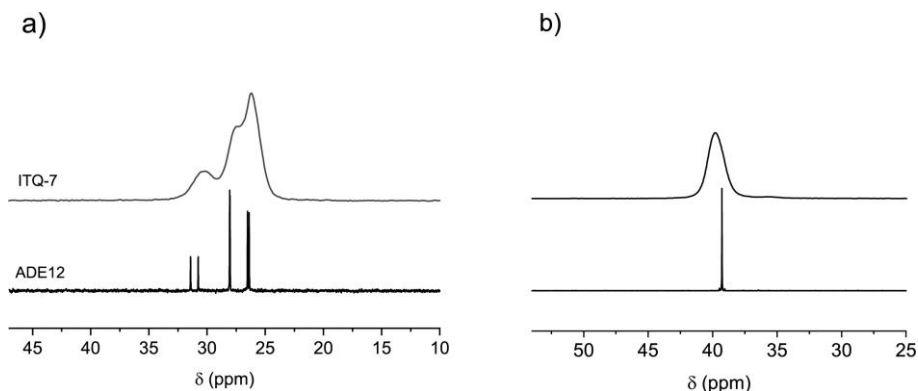


Fig. 7.5. Espectros de a) ^{13}C -MAS-RMN y b) ^{31}P -MAS-RMN de la zeolita ITQ-7 obtenida mediante ADE12 comparados con los espectros para el compuesto aislado ADE12 en D_2O .

Actualmente, tanto el fosfonio ADE12 como ligeras modificaciones del mismo se encuentran en fase de desarrollo y estudio como potenciales ADEs en la síntesis de nuevas zeolitas ya que, recientemente se ha reportado un catión orgánico muy similar (estructura en **Tabla 1.2**) para la obtención de una nueva zeolita con composición de aluminosilicato: ZEO-1.^[21] Este material, presenta un sistema de poros tridimensionales de tamaño extragrande (16 x 16 x 12), lo que pone de manifiesto el gran potencial de estos compuestos para la obtención de zeolitas con baja densidad de red, poros grandes y elevadas superficies (13.5 T/1000Å³ y 1000 m²/g).

Por otro lado, el uso del fosfaceno ADE13 en la síntesis de zeolitas ha resultado menos fructífero. A pesar de los excelentes resultados comentados para otros fosfacenos y de la similitud con la estructura del catión ADE12, el compuesto ADE13 no ha dado lugar a la formación de ninguna zeolita en ninguno de los experimentos, obteniéndose sólidos amorfos en la mayoría de composiciones de gel o GeO_2 en geles que contienen Ge.

El análisis de los pHs de las mezclas de síntesis tras el periodo de cristalización, no muestra ningún comportamiento impropio del medio en el que se lleva a cabo la síntesis (medio F⁻, pH = 6 - 8; medio HO⁻, pH = 10 - 11) y el

análisis de las aguas de lavado mediante RMN de ^1H y ^{31}P , confirma la integridad del catión en el medio de síntesis. Por todo ello, el fosfaceno ADE13 parece no constituir un compuesto orgánico capaz de actuar como agente director de estructura en la síntesis de zeolitas, al menos en las condiciones estudiadas en este trabajo.

Finalmente, en la última columna de la **Tabla 7.1**, se resumen los materiales obtenidos mediante el uso del tetra-aminofosfonio ADE14. A diferencia de los materiales obtenidos con los compuestos ADE12 y ADE13, tanto con geles de composiciones silíceas como con presencia de Ge, ADE14 promueve la formación de sólidos cristalinos. En la **Fig. 7.6**, se muestran varios difractogramas de RX de los materiales obtenidos, empleando ADE14 en varias composiciones de gel.

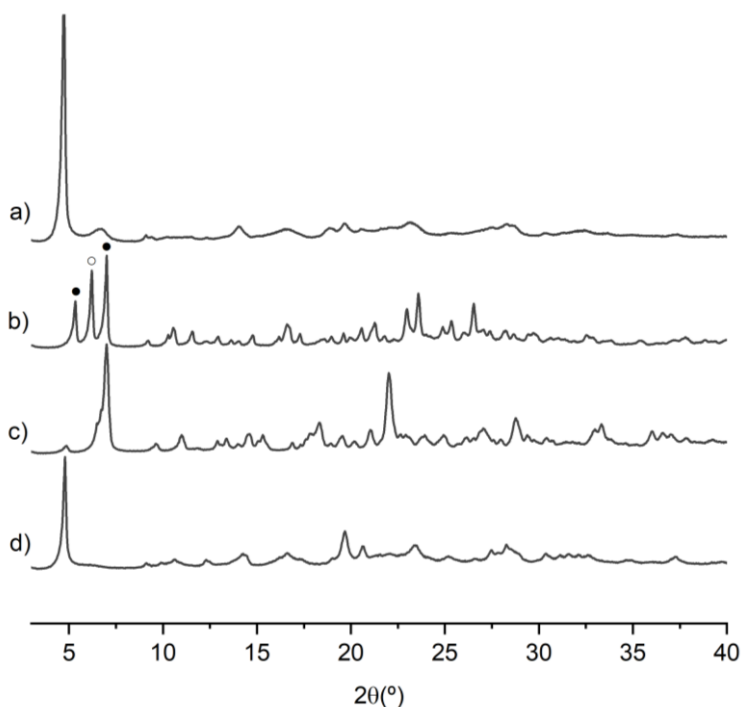


Fig. 7.6. Diagramas de RX de los sólidos obtenidos utilizando ADE14 como agente director de estructura con geles con composición a) SiO_2 (medio F^-), b) SiO_2 (medio HO^-) fases desconocidas: ●FD3 y ○FD4. c) $\text{Si}/\text{Ge} = 2$ (medio F^-) y d) $\text{Si}/\text{Al} = 25$ (medio F^-).

En los experimentos empleando ADE14 para geles con composición puramente sílicea en medio fluoruro, se obtienen materiales laminares (**Fig. 7.6a**). Estos materiales, son silicatos laminares bidimensionales con una baja conectividad constituidos por láminas unidas por compuestos catiónicos mediante interacciones Coulombicas y de Van der Waals. La naturaleza laminar de los materiales obtenidos se confirma mediante análisis por microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM). En la **Fig. 7.7** se muestran varias micrografías de los sólidos laminares donde se observa el hábito laminar.

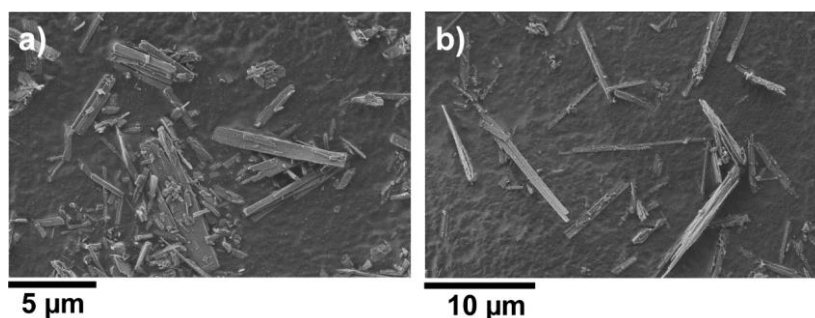


Fig. 7.7. Micrografías de FE-SEM para los materiales laminares obtenidos a partir de ADE14 con composición a) pura sílice y b) aluminosilicato.

Los silicatos laminares se caracterizan por presentar un patrón de difracción de RX con una señal muy intensa a ángulos bajos seguida de señales poco definidas correspondientes a las multiplicidades de los índices de Miller (002, 003, etc.). Existen algunos ejemplos de zeolitas que se forman tras la calcinación de un precursor laminar, cristalizando a través de la formación de enlaces Si-O-Si ordenados, que se generan al eliminar el orgánico ocluido en el espacio laminar y la condensación de grupo Si-OH de láminas adyacentes (MCM-22^[22], RUB-24^[23]).

Además, estos precursores laminares pueden ser exfoliados dando lugar a materiales que denominan zeolitas deslaminadas. En este grupo destaca la

zeolita ITQ-2,^[24] empleada en un número considerable de aplicaciones debido a su estabilidad, elevada superficie y accesibilidad. Otros ejemplos relevantes son las zeolitas ITQ-18^[25] y PREFER.^[26] Sin embargo, la gran mayoría de compuestos laminares, se consideran intermedios o fases precursoras de zeolitas con una mayor dimensionalidad. Además, suelen presentar baja o muy baja estabilidad térmica debido al gran número de defectos que presentan en la superficie de las láminas y a la dependencia de la presencia del catión orgánico para mantener íntegra su estructura.

Los materiales laminares obtenidos, se han calcinado con el objetivo de obtener una posible condensación de las láminas y con ello, una estructura zeolítica tridimensional microporosa, sin embargo, esta metodología, no ha resultado exitosa en ninguno de los experimentos llevados a cabo para estos materiales y lo que se observa es la formación de sólidos no cristalinos.

Los resultados más relevantes con ADE14, se obtienen al emplear el catión en geles puramente silíceos en medio básico, donde se obtienen una mezcla de varias fases, aparentemente cristalinas, en diferentes proporciones sin equivalencia en la base de datos de la IZA. Concretamente, se identifican dos patrones diferentes asociados a fases desconocidas llamadas FD3 y FD4 que pueden verse en la **Fig. 7.6b**. Con el objetivo de identificar estas fases, obtenerlas por separado y caracterizarlas, se llevó a cabo un estudio de síntesis más amplio que puede verse en el siguiente apartado. Este patrón de RX correspondería finalmente a la mezcla de una nueva zeolita (ITQ-70) y una fase laminar.

El uso de ADE14 en geles con alto contenido en Ge, da lugar en la mayoría de los experimentos de síntesis, a la formación de GeO₂ o material amorfo. Sin embargo, se ha observado en medio fluoruro y geles de relación Si/Ge = 2, la formación de varios materiales cristalinos. Desafortunadamente, la baja reproducibilidad en la síntesis, no ha permitido el estudio de la fase o fases que componen el sólido. El difractograma de RX del sólido mencionado, se muestra en la **Fig. 7.6c**.

Por último, el uso de ADE14 en geles con composición de aluminosilicato da lugar a resultados muy similares a los geles sin Al, obteniéndose en los experimentos realizados, sólidos amorfos (Am) y laminares con un patrón de RX similar a los obtenidos anteriormente (**Fig. 7.6d**).

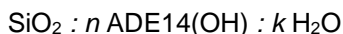
7.3.1 ZEOLITA ITQ-70

Como se ha comentado anteriormente, en algunas condiciones de síntesis en presencia de ADE14, se obtuvieron varios sólidos formados por una mezcla de fases (FD3 y FD4) no identificadas en la base de datos de la IZA. Por ello, se llevó a cabo un estudio más amplio con el fin de obtener estas posibles nuevas zeolitas como fases puras. Ambos materiales se observaron en geles con composición puramente silíceo y empleando aniones hidroxilo como agente movilizador de las especies inorgánicas.

Así, en este apartado, se detalla el rango de composiciones de gel de síntesis en el que se obtiene cada una de ellas, así como su caracterización físico-química y el resultado preliminar de la resolución estructural de la fase FD3, que de confirmarse, resultaría ser una nueva zeolita ITQ-70.

7.3.1.1 Estudio de condiciones de síntesis.

Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones hidrotermales, en medio básico, y a temperaturas y tiempos variables en el rango 140 - 175°C y 5 - 30 días, respectivamente, y en estufas provistas de un sistema de rotación de autoclaves. La composición general de los geles de síntesis empleados fue la siguiente:



“*n*” y “*k*” se ajustan a las relaciones mostradas en la **Tabla 7.2.**, donde se presentan las síntesis más relevantes, las condiciones generales de síntesis y los materiales que se obtienen de las mismas.

Tabla 7.2. Condiciones experimentales de síntesis junto con las fases obtenidas empleando ADE14 como agente director de estructura en medio básico.

Exp.	Muestra	<i>n</i>	<i>k</i>	Tiemp. (d)	Temp. (°C)	Productos ^[a]	Rdto. (%) ^[c]
7.1	-	0.3	5	10	150	Am	N/C
7.2	-	0.4	5	10	150	FD3+Am	N/C
7.3	-	0.5	5	10	150	FD3+FD4	91%
7.4	-	0.5	5	5	150	Am+FD3+FD4	N/C
7.5	-	0.5	5	20	150	FD3+FD4	83%
7.6	-	0.5	5	10	140	Am+FD3	N/C
7.7	-	0.5	5	10	175	FD3+FD4	87%
7.8	FD4	0.4	10	10	150	FD4	32%
7.9	-	0.4	20	10	150	NS	0
7.10	-	0.4	5	5	150	Am+(FD3)	N/C
7.11	ITQ-70	0.4	5	15	150	FD3	82%
7.12	-	0.4	5	20	150	FD3+FD4	76%
7.13	-	0.4	5	25	150	FD4+FD3+Am	N/C

Las fases que aparecen entre paréntesis corresponden a cantidades pequeñas. [a] NS: ningún sólido; Am = material amorfo [c] El rendimiento de sólidos se calculó asumiendo que el 20% de orgánico se incorpora al sólido final. N/C: No calculado.

Disminuyendo la concentración de ADE14(OH) ($n = 0.4$) - y por consiguiente, de agente movilizante (HO^-) - se observa la presencia de la fase FD3 pura, sin presencia de fase FD4 aunque aparece material amorfo en el sólido final (exp. 7.2). Por su parte, la relación de ADE14(OH)/SiO₂ de 0.5, favorece la presencia de diferentes mezclas FD4+FD3. (exp. 7.3 - 7.5). La variación de temperatura en el rango estudiado parece no tener gran influencia sobre la selectividad del material obtenido y afecta principalmente a la cinética de cristalización, por ello únicamente se muestran dos experimentos a modo de ejemplo (exp. 7.6 y 7.7).

La fase FD4, se obtiene de forma pura al diluir el gel, aumentando ligeramente el ratio de H₂O/SiO₂ en el gel hasta 10 y manteniendo una relación

de ADE intermedia ($n = 0.4$) como se muestra en el exp. 7.8. Por otro lado, la fase FD3 se obtiene con menor ratio de agua ($k = 5$), concentración de gel $n = 0.4$, y a tiempos de cristalización entre 10 y 15 días (exp. 7.11). En la **Fig. 7.8** se muestran los patrones de difracción de RX de varios de los sólidos obtenidos.

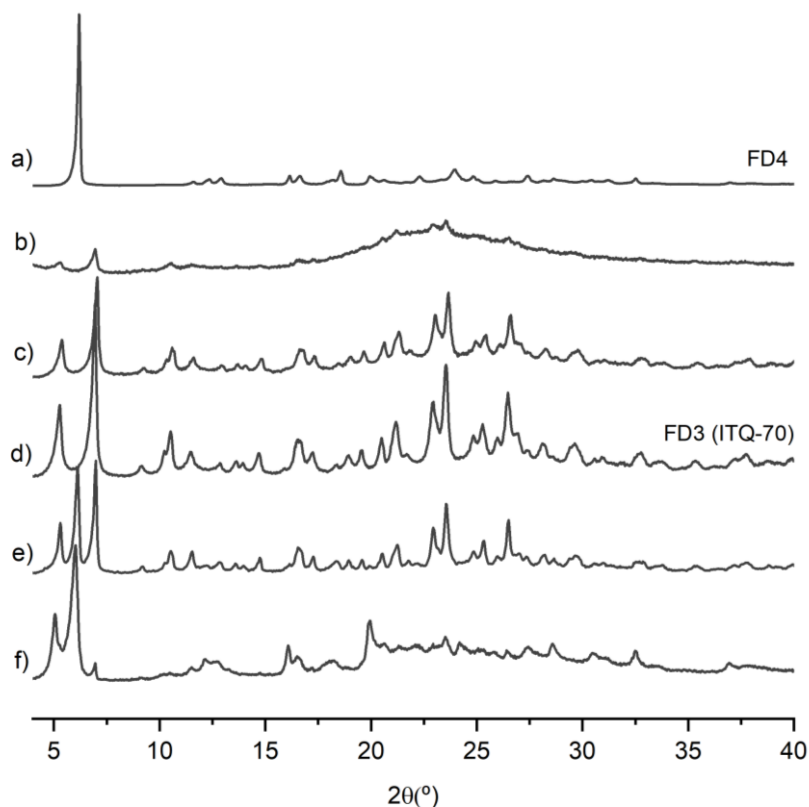


Fig. 7.8. Diagramas de RX de a) FD4 pura (exp. 7.8), b) Am + (FD3) (exp. 7.10), c) FD3 + Am (exp. 7.2) d) FD3 pura (ITQ-70) (exp. 7.11), e) FD3+FD4 (exp. 7.12) y f) FD4+FD3+Am (exp. 7.13).

A pesar de obtener ambas fases de forma pura, la reproducibilidad de los experimentos es reducida y resulta frecuente la obtención de diferentes mezclas de FD4, FD3 y Am. Sin embargo, los experimentos se han repetido y las

tendencias observadas se ajustan a los resultados mostrados en la **Tabla. 7.2**. Por otro lado, el uso de siembra para intentar favorecer la cristalización de ambas fases puras, no proporciona resultados concluyentes ni mejora la selectividad en los productos de síntesis. La fase FD3 se obtiene con elevados rendimientos de síntesis, superiores al 80% mientras que la fase FD4 se recupera con rendimientos menores al 35%. Los sólidos compuestos por ambas fases se recuperan con rendimientos cercanos al 90% salvo a elevados tiempos donde se observa una disminución progresiva en la cantidad de material recuperado (exp. 7.12).

El difractograma de RX de la fase FD4 corresponde con el de un material laminar, mientras que el patrón de la fase FD3, se asemeja al de una zeolita. Además, este último no coincide con ningún patrón registrado en la base de datos, por lo que se le asocia un nombre como posible zeolita nueva: ITQ-70.

Además, los resultados parecen descartar la hipótesis de que la fase FD4 sea una fase intermedia o promotora de la fase FD3 (zeolita ITQ-70). El estudio cinético de cristalización (exp. 7.10 - 7.13), confirma la progresiva cristalización de la fase FD3 a partir de sólido amorfo, sin presencia de FD4 (exp. 7.6 y 7.10). Además, la cristalización de ambas fases puras se ha observado a diferentes tiempos de cristalización.

7.3.1.2 Caracterización de la zeolita ITQ-70 (FD3)

Una vez obtenida la fase FD3, a partir de ahora zeolita ITQ-70, empleando ADE14 y estudiado el rango de condiciones en la que se obtiene como única fase, se realizó la caracterización del material. Debido a la frecuente obtención de la zeolita ITQ-70 junto con la fase FD4, y para confirmar que esta última se trata de un silicato laminar, se muestran los resultados de los análisis en ambos materiales con algunas de las técnicas de caracterización empleadas.

El análisis por espectroscopia de RMN de ^{13}C y ^{31}P de la zeolita ITQ-70 revela que el aminofosfonio ADE14 se incorpora de manera íntegra a la

estructura del material. La zeolita presenta resonancias similares a las observadas en los espectros de RMN de ^{13}C y ^{31}P de ADE14 en agua deuterada (**Fig. 7.9**).

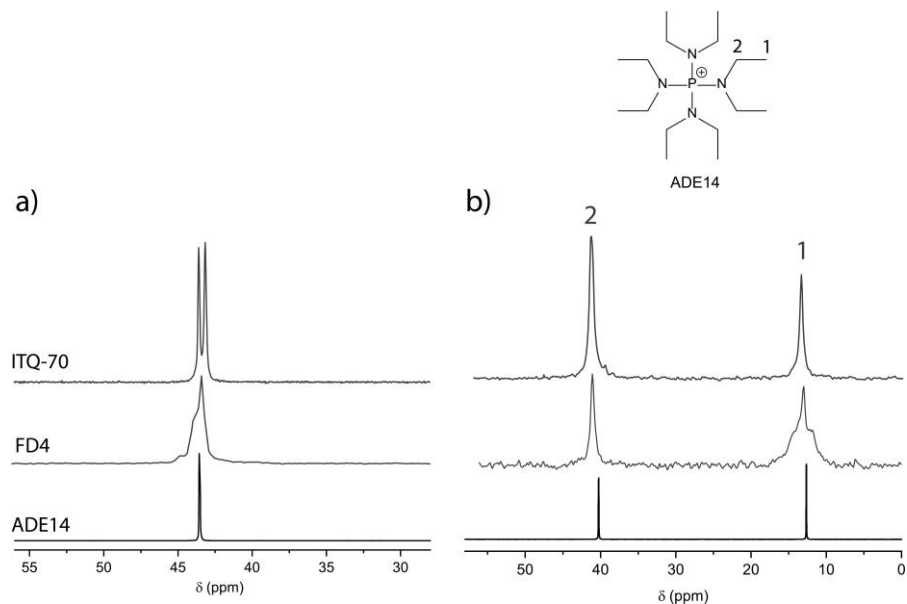


Fig. 7.9. Espectros de a) ^{13}C -MAS-RMN y b) ^{31}P -MAS-RMN de la zeolita ITQ-70 y de la fase FD4 sin calcinar, comparados con los espectros para el compuesto ADE14 disuelto en D_2O .

Tanto el espectro de RMN de ^{31}P como el de ^{13}C de la zeolita ITQ-70 sin calcinar, muestran señales a desplazamientos químicos muy similares al compuesto ADE14 disuelto en agua, sugiriendo que el catión orgánico se incorpora a la zeolita. La elevada resolución de los espectros, permite además observar la presencia de dos resonancias en el espectro de RMN de ^{31}P (**Fig. 7.9a**). Este comportamiento se asocia a la posible localización del ADE en dos entornos químicos en la estructura sensiblemente diferentes o a la presencia de dos conformaciones estructurales, como se ha observado anteriormente en los análisis de otras zeolitas pura sílice obtenidas a partir de ADEs fosforados.^[27]

Por su parte, el material FD4 presenta señales de RMN similares a la zeolita ITQ-70 que podrían asociarse también a la presencia íntegra del catión en el material. Sin embargo, tanto en RMN de ^{31}P como de ^{13}C (**Fig. 7.9**), se obtienen resonancias más anchas y solapadas, sugiriendo además de la localización en varios entornos químicos, característica de materiales laminares.

La integridad de ADE14, tanto en la zeolita ITQ-70 como en la fase FD4 se confirma por análisis elemental. En ambos materiales se obtienen valores de relación C/N y N/P muy similares a los calculados para la estructura de la molécula ADE14 como se muestra en la **Tabla 7.3**.

Tabla 7.3. Análisis elemental de la zeolita ITQ-70 y de la fase laminar FD4 comparados con los valores teóricos para el aminofosfonio ADE14.

Muestra	C/N teórico	N/P teórico	Análisis elemental (% en peso)			Ratios experimentales	
			C	N	P	C/N	N/P
ITQ-70			15.9	4.5	2.5	4.1	4.0
FD4	4	4	12.4	3.5	2.1	4.1	3.8

La morfología y tamaño de cristal de la zeolita ITQ-70 fueron examinados mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las micrografías muestran la presencia de pequeños cristales maclados con forma de bipirámide de base hexagonal (0.2 - 1 μm). Por otro lado, el análisis de la fase FD4, confirma la presencia de láminas de aproximadamente 5.0 x 0.5 μm de tamaño, con un espesor de aproximadamente 50 nm. En la **Fig. 7.10**, se muestran micrografías de varios de los materiales de forma pura, así como una muestra que contiene mezcla de ambos.

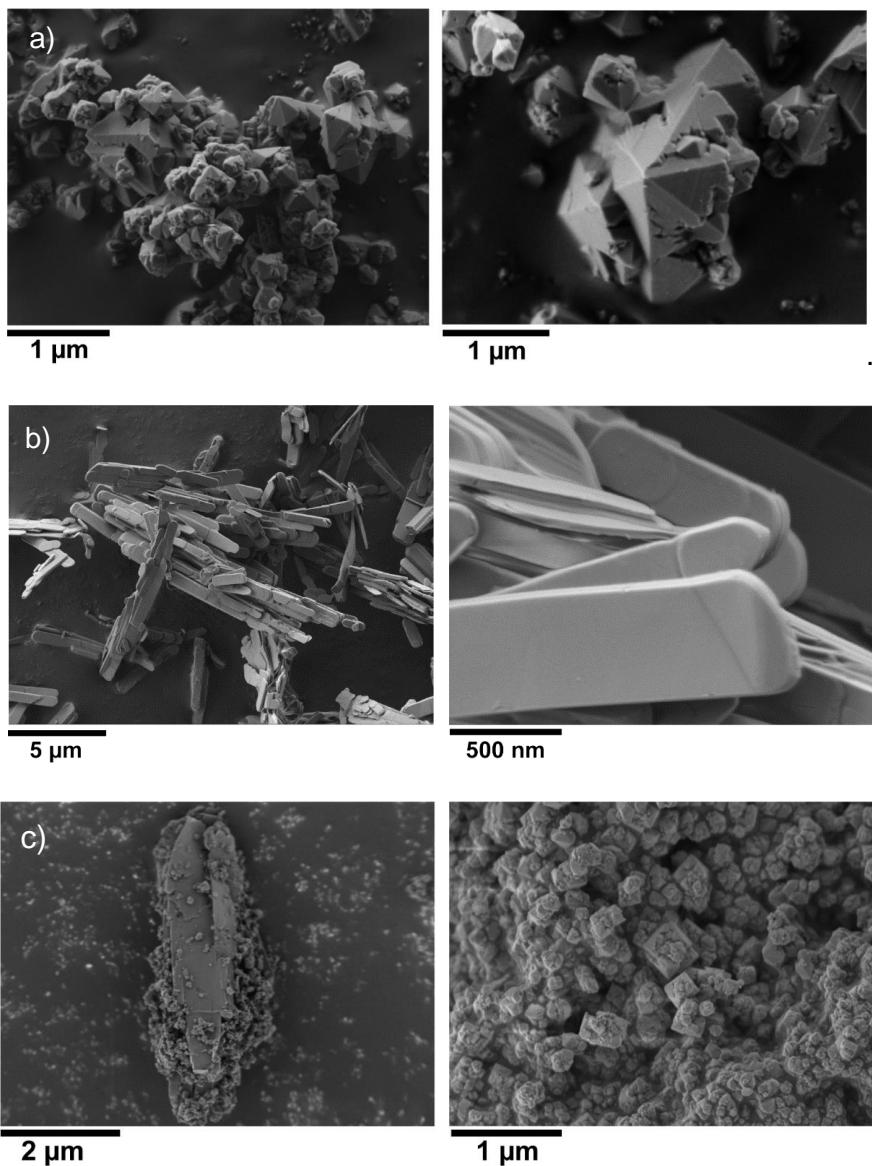


Fig. 7.10. Micrografías obtenidas mediante FE-SEM para a) zeolita ITQ-70 (exp. 7.9) y b) fase FD4 (exp. 7.6) y c) mezcla ITQ-70 + FD4 (exp. 7.10).

Este análisis apoya la hipótesis de que la fase FD4 posee una estructura laminar, mientras que la zeolita ITQ-70 presenta cristales con forma regular, frecuente en zeolitas. La cristalización de zeolitas en medio básico, además, generalmente da lugar a materiales microporosos sub-micrométricos, al contrario de lo que ocurre en medio fluoruro.

El análisis termogravimétrico (TG) de la zeolita ITQ-70 presenta una pérdida del 21% de la masa del material, que se asocia a la descomposición parcial del compuesto orgánico entre 300 y 500°C. Este porcentaje resulta característico de materiales altamente porosos y tiene lugar a una temperatura relativamente baja, propia de zeolitas con tamaño de poro grande y elevada dimensionalidad. Por su parte, la fase FD4, muestra un perfil del análisis, sensiblemente diferente. La pérdida de masa tiene lugar a menores temperaturas, entre 250 y 450°C, y supone un 15% de la masa del material. El análisis TG de ambos materiales se muestra en la **Fig. 7.11**. La pérdida de peso observada en los materiales es coincidente con el porcentaje de C y N (ver **Tabla 7.3**) obtenida por AE.

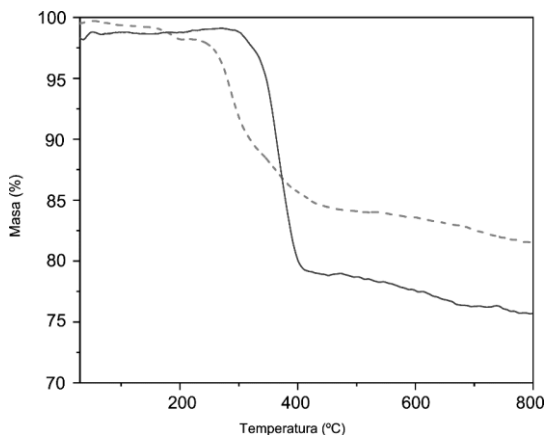


Fig. 7.11. Análisis termogravimétrico (TG) de la zeolita ITQ-70 (línea sólida) y de la fase FD4 (línea discontinua).

Una vez conocida la temperatura de eliminación del orgánico en la zeolita ITQ-70, se llevó cabo un estudio de estabilidad estructural, mediante difracción de RX *in situ*. En primer lugar, se realizó un tratamiento térmico hasta 600°C en flujo de aire seco. Los patrones de difracción de RX registrados a diferentes temperaturas y finalmente, tras enfriar la muestra calcinada a 25°C, se muestran en la **Fig. 7.12**.

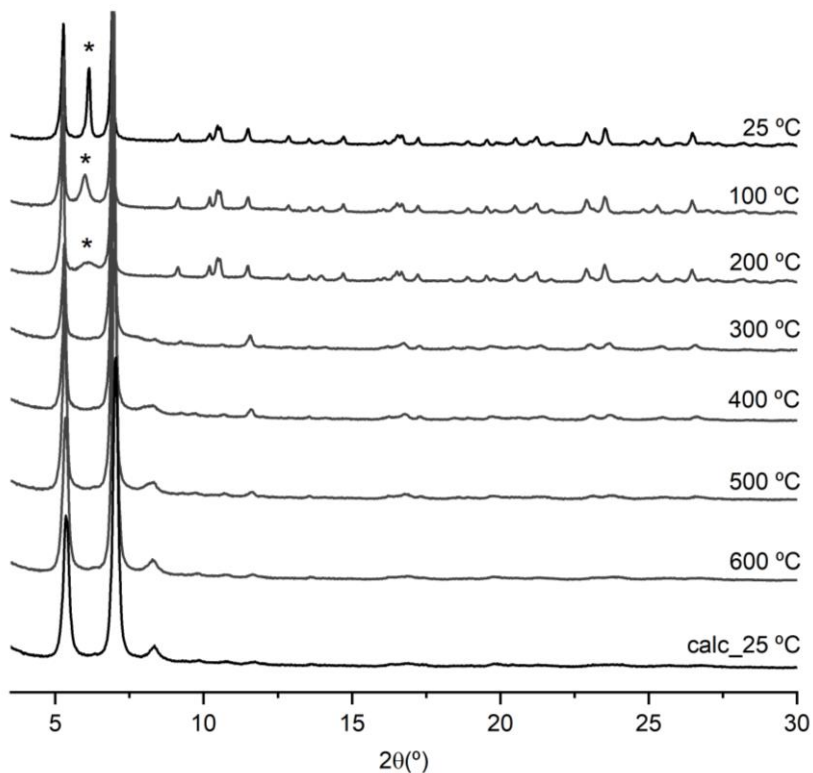


Fig. 7.12. Estudio térmico-estructural en flujo de aire seco de la zeolita ITQ-70 mediante adquisición del patrón de RX *in situ*. La muestra empleada para el estudio contiene impurezas de fase laminar FD4 (*).

Como se observa en la figura, la señal a $2\theta = 6.2^\circ$ (*), corresponde a una de las difracciones asociadas a la fase laminar FD4 presente como impureza en la muestra de zeolita ITQ-70 empleada para el estudio. Esta señal - asociada a la distancia basal interlamilar - disminuye de intensidad con el aumento de la

temperatura y se desplaza hacia ángulos menores hasta desaparecer totalmente del diagrama a 300°C. No es habitual que el espaciado aumente con la temperatura, más bien lo contrario. Esto indica que no hay agua entre las láminas, conforme al TG, y que a temperaturas de hasta 200°C se favorece una reordenación del catión que provoca una expansión entre las láminas. Además, la baja estabilidad térmica pronosticada mediante el análisis TG de esta fase laminar se confirma por difracción de RX y como se ha mencionado en varias ocasiones, resulta característica de este tipo de materiales.

Sin embargo, la zeolita ITQ-70 resulta estable frente a la calcinación, conservando los picos a ángulos bajos con elevada intensidad. La mayor parte de ellos (a partir de $2\theta = 10^\circ$) se ensanchan y disminuye su intensidad hasta casi desaparecer. Este comportamiento se asocia a un desorden local producido en la estructura durante el tratamiento térmico, que podría atribuirse a la condensación total o parcial de defectos estructurales (Q3) presentes en la zeolita ITQ-70. Sin embargo, las dos señales de mayor intensidad a ángulos $2\theta = 5.3$ y 6.9° , se mantienen inalteradas incluso a 600°C. De esta manera, aunque la cristalinidad y algunos parámetros de la celda unidad varíen sensiblemente - como evidencia la aparición de nuevas señales (ej: $2\theta = 8.57^\circ$) - podemos considerar que la integridad estructural de la zeolita se mantiene durante la calcinación.

Debido a la presencia de P en el agente director de estructura (ADE14), la calcinación en atmósfera oxidante, no elimina completamente el catión orgánico manteniendo especies de P en el interior, como veremos más adelante. En algunas zeolitas sintetizadas con ADEs que contienen P, se ha descrito la eliminación del mismo en presencia de H_2 ,^[27] por ello, se llevó a cabo un estudio similar al anterior, en este caso en atmósfera reductora (H_2/Ar , 10mL/min). En la **Fig. 7.13**, se muestran los patrones de difracción de RX a diferentes temperaturas.

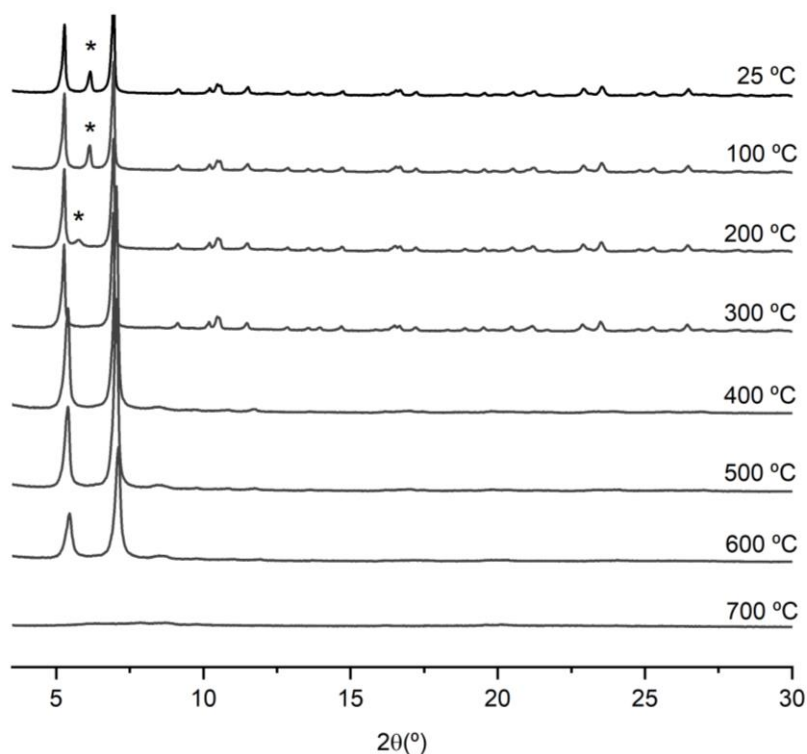


Fig. 7.13. Estudio térmico-estructural en hidrógeno de la zeolita ITQ-70 mediante adquisición del patrón de RX *in situ*. La muestra empleada para el estudio contiene impurezas de fase laminar FD4(*).

El material, presenta un comportamiento muy similar durante el tratamiento térmico en presencia de H_2 . La fase laminar FD4 presenta una inestabilidad térmica similar a la observada en la calcinación. Por su parte, la zeolita ITQ-70 mantiene una alta cristalinidad hasta 300°C. A temperaturas mayores, asociadas al proceso de descomposición del ADE, la mayoría de las señales se ensanchan hasta prácticamente no distinguirse de la línea base, indicando un aumento del desorden estructural de forma local. Nuevamente, e los picos más intensos a ángulo bajo se mantienen lo que sugiere que la estructura de la zeolita ITQ-70 mantiene su integridad estructural hasta los 600°C. A temperaturas superiores, la zeolita ITQ-70 se amorfiza.

La porosidad de la zeolita ITQ-70 se caracterizó mediante experimentos de adsorción de N_2 y Ar a $-196^\circ C$ y $-186^\circ C$, respectivamente. Para ello, una muestra de zeolita ITQ-70, se calcina a $550^\circ C$ durante 6h ($2.5^\circ C/min$) en una mufla. La isoterma de adsorción de N_2 se muestra en la **Fig. 7.14**. El material presenta una isoterma de tipo I, según la clasificación de la IUPAC, asociada a materiales microporosos. Los valores de área BET y volumen de microporo calculados con el método t-plot a partir de esta isoterma son $967\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0.36\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente.

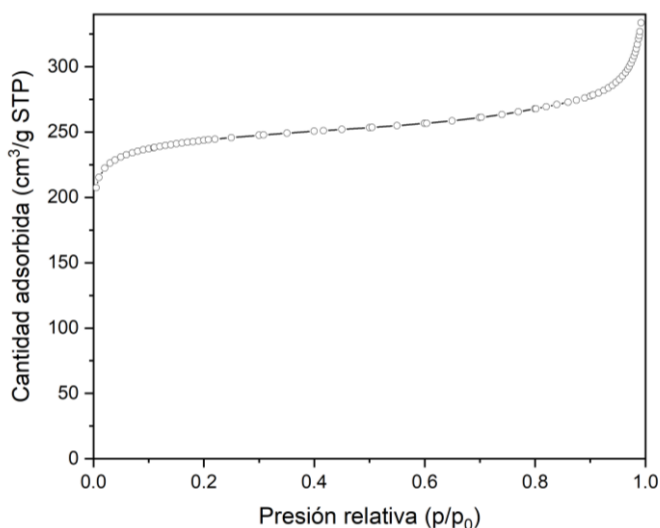


Fig. 7.14. *Isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de la zeolita ITQ-70 calcinada.*

Por otro lado, la **Fig. 7.15** muestra la isoterma de Ar a $-186^\circ C$ y la distribución de diámetro de poro obtenida a partir de ella aplicando el método de Horvath-Kawazoe. Las gráficas muestran, de nuevo una isoterma tipo I y una distribución centrada en 9 \AA , valor que sugiere que se trata de una zeolita con poros grandes o extra-grandes. Nuevamente, estos resultados son incompatibles con una estructura laminar del material ITQ-70. Así, con el análisis

textural del material ITQ-70 calcinado, se confirma tanto la estabilidad del material durante la calcinación, como la naturaleza microporosa de esta nueva zeolita

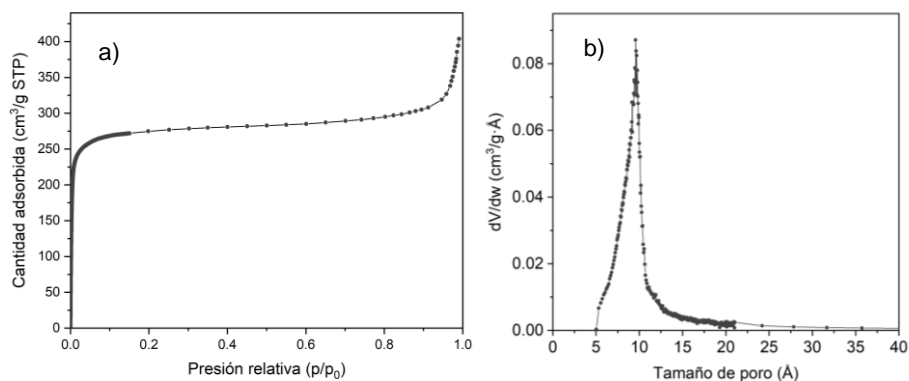


Fig. 7.15. (a) *Isoterma de Ar a -186°C y (b) distribución del tamaño de poro calculado con el método H-K sobre la zeolita ITQ-70 calcinada.*

Los valores de las propiedades texturales se muestran en la **Tabla 7.6**, comparados con los que presentan otras zeolitas de alta relación Si/Al y de elevada superficie. La zeolita ITQ-70 presenta capacidad de adsorción superior a la de cualquier otra zeolita comercial. Además, el diámetro de poro promedio obtenido es también superior al de otras zeolitas tridireccionales de poro grande. Por lo tanto, la hipótesis más razonable es que su estructura contenga un sistema multidimensional de poros grandes y/o extragrandes ($>12R$).

Tabla 7.4. Resumen de los parámetros texturales de la zeolita ITQ-70 y comparación con otras zeolitas de composiciones exclusivamente silíceas.

Zeolita	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{Mic} (cm ³ g ⁻¹)	D _{Por} ^[a] (Å)	Dimens.	Tamaño poro	Densidad red (T/1000Å)
RTH	606	0.22	-	2D (8 x 8)	4.1 x 3.8 5.6 x 2.5	16.1
ITQ-29 (LTA)	695	0.32	6.4	3D (8 x 8 x 8)	4.1 x 4.1	14.2
BEA	581	0.23	6.7	3D (12 x 12 x 12)	7.7 x 6.7 5.6 x 5.6	15.3
FAU	753	0.32	6.8	3D (12 x 12 x 12)	7.4 x 7.4	13.3
ZEO-1 ^[21]	939	NR ^[b]	6.5, 8.5	3D (16 x 16 x 12)	10.6 x 9.4 10.5 x 9.6 7.2 x 6.6	13.5
ITQ-70	967	0.36	9	-	-	-

[a] Valores experimentales a partir de la isotermas de N₂ a -196°C y Ar a -186°C [b] NR: Valor no reportado

A pesar de que la zeolita ITQ-70 resulta estable frente a la calcinación, durante el transcurso de varias semanas, se ha observado una pérdida progresiva importante de las propiedades de adsorción del material. Los valores de área BET y volumen de microporo registrados tras 4 semanas de exposición de la zeolita a la humedad ambiental son de 260 m²g⁻¹ y 0.16 cm³g⁻¹ respectivamente. La misma muestra (ITQ-70_{calmes}) se analiza mediante difracción de RX y el patrón que se obtiene, se presenta en la **Fig. 7.16**.

El difractograma de RX muestra una pérdida de cristalinidad parcial acompañada por la presencia de material amorfo, lo que indica que la zeolita ITQ-70 se hidroliza tras un prolongado tiempo de exposición a la humedad ambiente. Este comportamiento se ha observado en zeolitas de poro grande y extragrande conteniendo Ge en su composición^[28].

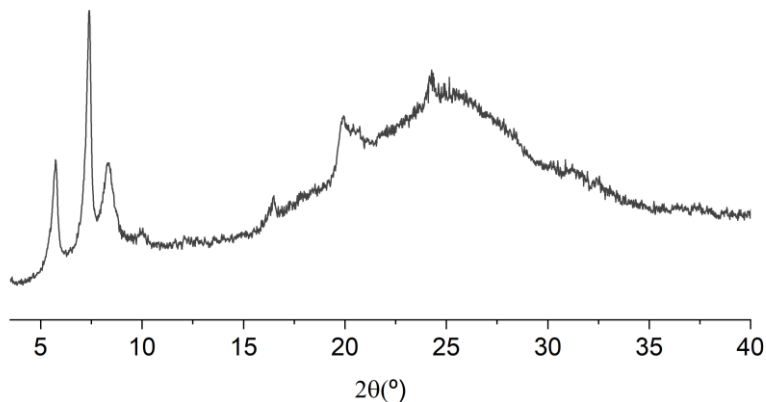


Fig. 7.16. Difractograma de RX de la zeolita ITQ-70 calcinada a 550°C y expuesta 30 días a condiciones atmosféricas (ITQ-70cal_{mes})

Como se ha visto anteriormente, la zeolita ITQ-70 se obtiene empleando un ADE que contiene P. Por ello, y como ha sido descrito en otras zeolitas con ADEs similares, la descomposición del aminofosfonio ADE14 ocluido en la zeolita ITQ-70, no se llevaría a cabo en su totalidad durante la calcinación, generando distintas especies de P_2O_5 que permanecen en el material. Para estudiar la presencia de estas especies, su naturaleza y el papel que puedan jugar en la amorfización del material, la muestra ITQ-70 calcinada y expuesta al ambiente durante un mes, se analizó mediante RMN de ^{31}P . El resultado del análisis, se muestra en la **Fig. 7.17**.

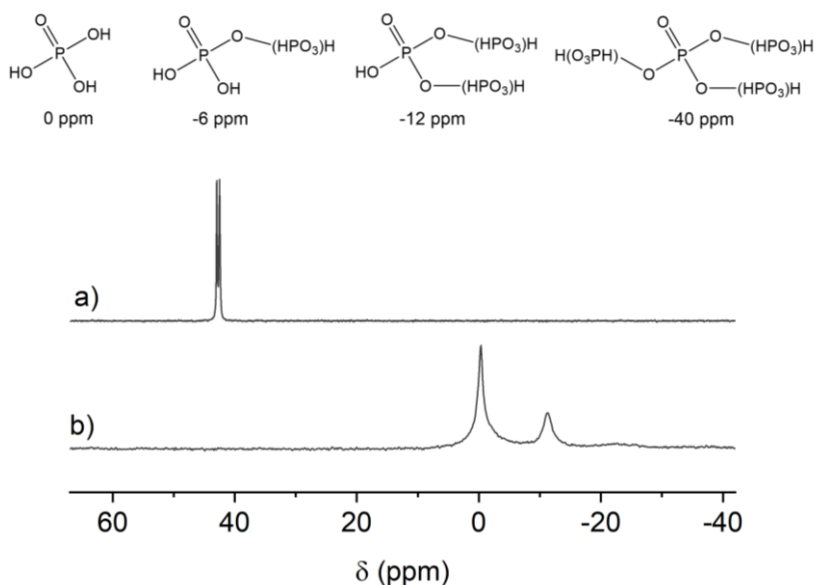


Fig. 7.17. Espectros de ^{31}P -RMN de la zeolita ITQ-70 a) sin calcinar y b) calcinada a 550°C y expuesta 7d a condiciones atmosféricas. En la parte superior se representan diferentes entornos de P en zeolitas con composición puramente silícea junto con los desplazamientos químicos en ^{31}P -MAS-RMN.^[4]

El espectro de ^{31}P -MAS-RMN de la zeolita ITQ-70cal_{mes} muestra dos señales anchas: i) 0 ppm, asignado a fósforo extra-red en forma de ácido fosfórico libre o poco polimerizado y ii) -12 ppm, asignado a diversos grupos de polifosfatos. La presencia de ácido fosfórico, es debida a la hidrólisis de las especies de fosforadas tras la calcinación y posterior exposición a la humedad atmosférica. Esto, junto a la presencia de un elevado número de defectos estructurales y la aparente baja densidad que presenta la zeolita ITQ-70, serían los responsables de la pérdida de cristalinidad observada, pese a que el material está formado exclusivamente por sílice.

Para intentar eliminar el P de la zeolita, se ha estudiado el tratamiento térmico en una corriente de H_2 a 600°C y posterior calcinación en O_2 a 500°C . Desafortunadamente, el análisis posterior de la zeolita mediante RMN de ^{31}P , confirma la presencia de P en el material. Los análisis químicos, indica un valor

de 2.1%, similar a los valores de la zeolita sin calcinar (**Tabla 7.3**). Sin embargo, la calcinación en atmósfera oxidante y posterior lavado con acetato amónico disuelto en isopropanol/agua ha permitido la total eliminación del P en la zeolita ITQ-70 según los análisis mediante ^{31}P -MAS-RMN.

El análisis por difracción de RX del sólido tras esta etapa (**Fig. 7.18**), confirma la estabilidad de la zeolita durante el proceso y sorprendentemente, se observa un aumento en la cristalinidad del material respecto a las medidas difracción de RX realizadas *in situ* (ver **Fig. 7.13**).

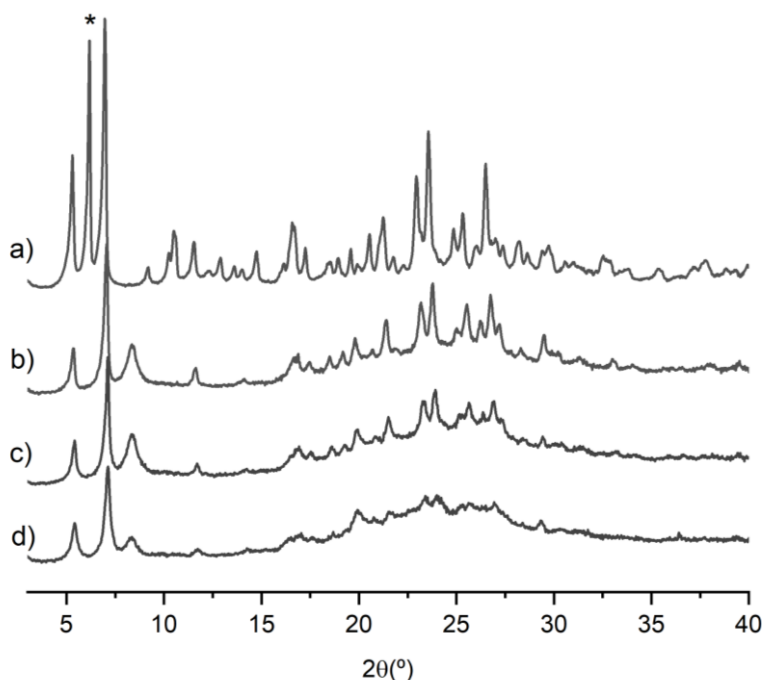


Fig. 7.18. Diagramas de difracción de RX de a) zeolita ITQ-70 sin calcinar. La muestra empleada para el estudio contiene impurezas de fase laminar FD4(*) y la misma muestra después de la etapa de calcinación y lavado con acetato amónico, tras b) 24h, c) 48h y d) 2° lavado y 72 h

La zeolita ITQ-70 calcinada y lavada, presenta un difractograma similar al de la zeolita sin calcinar tras las primeras 24h del tratamiento (**Fig. 7.18b**). La

zeolita mantiene un alto grado la cristalinidad y no presenta un desorden local significativo, observado en los análisis térmico-estructurales de la zeolita ITQ-70 mediante difracción de RX *in situ*.

La presencia inicial de material amorfo (**Fig. 7.18b**) podría relacionarse muy probablemente a la impureza de fase laminar FD4, que contiene la muestra de ITQ-70 para el estudio. Sin embargo, el análisis del material durante varios días, revela que la zeolita ITQ-70 a pesar de la ausencia de P, sufre una disminución progresiva de la cristalinidad con el tiempo. Este comportamiento podría asociarse a la presencia de un número elevado de defectos de conectividad en la estructura de la zeolita ITQ-70 junto con una densidad estructural muy baja confirmada por los análisis texturales. Actualmente se sigue estudiando la eliminación de las especies fosforadas y su correlación con la mejora aparente de la cristalinidad de la estructura de la zeolita ITQ-70 calcinada

Por otro lado, el análisis por espectroscopia de RMN de ^{29}Si de la zeolita ITQ-70 sin calcinar se muestra en la **Fig. 7.19**. El espectro, presenta una gran resolución y muestra seis resonancias simétricas que clasificaremos en dos grupos. Dos señales comprendidas en el rango de entornos $(\text{SiO}_3)\text{SiOH}$ o Q3, con una contribución del 36% sobre el total de Si y un grupo de señales en el rango $(\text{SiO}_4)\text{Si}$ o Q4, correspondientes al restante 64%. La región de especies Q3 se asocia a defectos de conectividad de tipo Si-OH o Si-O $^-$ en la estructura. Por el contrario, las señales en la región Q4 indican la presencia de entornos tetraédricos de Si característicos de redes zeolíticas de SiO_2 . Así, se confirma la presencia de grupos ordenados Q3, consecuente con los resultados discutidos anteriormente. La asignación e intensidad relativa de las señales observadas se muestra en la **Tabla 7.5**.

Tabla 7.5. Asignación de las señales de ^{29}Si -MAS-RMN observadas en la zeolita ITQ-70 sin calcinar junto a la integración de las mismas

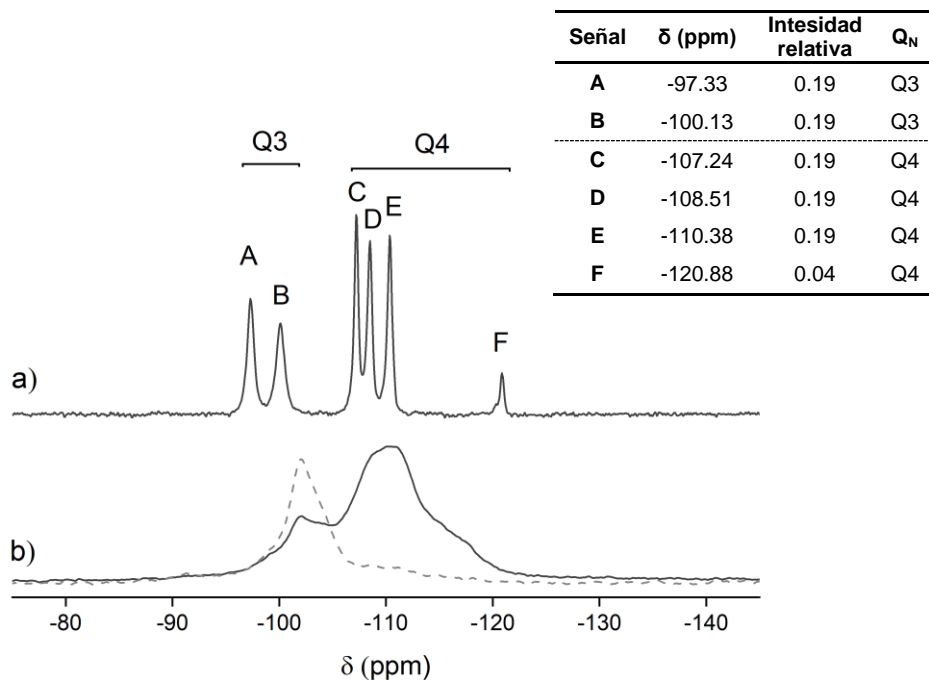


Fig. 7.19. Espectros de ^{29}Si -MAS-RMN de la zeolita ITQ-70 a) sin calcinar b) calcinada. En línea discontinua el espectro de RMN de polarización cruzada de ^1H - ^{29}Si (CP)

Todas las señales del espectro integran al mismo valor salvo la señal a -120 ppm que equivale a 1/6 de las demás. Esta señal a campos tan altos, se asocia a enlaces T-O-T muy abiertos ($>150^\circ$) en la estructura del material. Así, su presencia en zeolitas es poco frecuente, apareciendo en clatrasiles o en algunas estructuras zeolíticas con baja densidad: DOH, MEP, MTN, SGT, DDR, MWW y EWT.^[29]

Por otro lado, en la **Fig. 7.19**, se muestra también el espectro de RMN de ^{29}Si correspondiente a la zeolita ITQ-70 calcinada (500°C). En el espectro se observa el solapamiento de todas las señales formando una banda muy ancha

que abarca desde -96 hasta -122 ppm. Además, el análisis mediante RMN de polarización cruzada (^1H - ^{29}Si) confirma la presencia entornos Q3 (Si-OH) debido al aumento de la intensidad relativa de la señal a $\delta^{29}\text{Si} = -104$ ppm. La deconvolución del espectro original de la zeolita ITQ-70 calcinada indica que, en el momento del análisis, aproximadamente el 19% del Si continúa en un entorno Q3 respecto al 38% del Si que presentaba la zeolita sin calcinar.

Por todo ello, el ensanchamiento de las señales de RMN de ^{29}Si y de los picos de difracción de RX durante la calcinación, se podría relacionar con el desorden parcial observado en el material ITQ-70 en su forma calcinada producido por el gran número de defectos estructurales que presenta su estructura y la condensación de ~ 50% de los mismos durante el tratamiento. A pesar de ello, la estructura de la zeolita resulta estable a la calcinación como se ha visto anteriormente.

Aunque el porcentaje de átomos de la red que presentan defectos de conectividad podría parecer demasiado alto para ser atribuidos a una zeolita, en la base de datos se recopilan varios ejemplos de zeolitas con composición puramente silíceas que contienen un número similar de defectos y al igual que la zeolita ITQ-70, predomina su obtención en medio básico como agente mineralizante. Algunos ejemplos representativos de zeolitas con gran número de defectos, junto a sus principales características estructurales, se recopilan en la **Tabla 7.6**.

Tabla 7.6. Zeolitas reportadas con alto contenido en defectos estructurales y sus principales características.

Zeolita	Sin calcinar		Calcificada	Densidad (T/1000Å ³)	Poros	Dimen.	Ref
	Entornos Q2	Entornos Q3	Entornos Q3				
SSZ-70 (SVY)	-	10%	5%	15.7	14x14x6	2D	[30]
SSZ-74 (SVR)	-	17%	-	17.2	10x10x10	3D	[31]
SSZ-61 (SSO)	-	20%	-	16.7	18x6x6	1D	[32]
ITQ-1 (MWW)	3%	25%	0%	15.9	10X10X6	2D	[33]
EMM-23 (EWT)	7%	26%	-	14.5	21x10x10	3D	[34]
ITQ-70	-	36%	19%	¿?	¿?	¿?	Este trabajo

Para finalizar, se ha llevado a cabo un análisis de la zeolita ITQ-70 mediante *Double Quantum-Single Quantum* (DQ-SQ) de ²⁹Si-MAS RMN empleando una secuencia tipo SR26₄,^[29] basado en las interacciones dipolares entre los átomos de ²⁹Si. Este análisis proporciona información sobre la conectividad de los átomos de Si en la estructura de las zeolitas que resulta útil para la resolución estructural. Así, las señales de correlación de dos átomos de Si próximos darán lugar a una señal en el espectro de RMN donde el desplazamiento químico en la segunda dimensión, será la suma de los desplazamientos en la primera dimensión de las señales de Si involucradas. El espectro bidimensional resultante, se muestra en la **Fig. 7.20**.

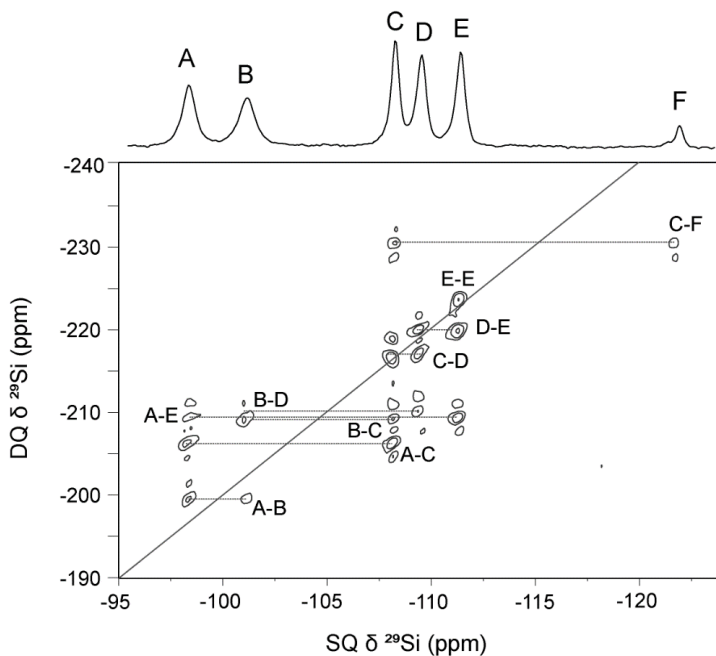


Fig. 7.20. DQ-SQ de ^{29}Si -MAS-RMN de la zeolita ITQ-70 sin calcinar.

Para las señales A y B, asignadas a defectos de conectividad (Q3) se obtiene una conectividad de manera muy gráfica siendo $A \rightarrow B$, C y E; $B \rightarrow A$, C, D. La señal a campos altos F, muestra una conectividad exclusiva con la posición C, así que para completar el tetraedro convencional (Q4), necesariamente esta posición debe estar unida por cuadruplicado $F \rightarrow 4C$. Las conexiones restantes incluyen: $C \rightarrow A$, B, D y F; $D \rightarrow B$, C y E; $E \rightarrow A$, D y E. Estas dos últimas señales, al estar asignadas a entornos Q4, necesariamente deberán repetir algunas de las conexiones para completar una coordinación tetraédrica. Con todo ello se puede predecir un modelo completo de conectividades de la estructura de la zeolita ITQ-70, resumido en la **Tabla 7.7**.

Tabla 7.7. Modelo de conectividades de los Si en la zeolita ITQ-70, obtenidas a partir del análisis DQ-SQ de ^{29}Si -MAS-RMN.

	A	B	C	D	E	F	Tipos de vecinos	Entorno ^{29}Si
A		X	X		X		3	Q3
B	X		X	X			3	Q3
C	X	X		X		X	4	Q4
D		X	X		X		3	Q4
E	X			X	X		3	Q4
F			X				1	Q4

7.3.1.3 Estructura de la zeolita ITQ-70

La resolución estructural de la zeolita ITQ-70 se ha llevado a cabo mediante tomografía de difracción de electrones (*electron diffraction tomography "EDT"*) y técnicas de difracción de RX. Para el análisis, se emplea una muestra de ITQ-70 sin calcinar (exp. 7.9). En este apartado, se muestra un resumen de los resultados preliminares de la resolución estructural. El estudio completo, formará parte de la tesis doctoral de Juan Ignacio Tirado, en la que se podrán encontrar más detalles sobre la estructura de la nueva zeolita ITQ-70.

Mediante la indexación del patrón de RX de la zeolita ITQ-70 a temperatura ambiente con el programa TREOR^[35] el análisis de las intensidades del mismo mediante el método de Le Bail,^[36] se obtiene un primer refinamiento de los parámetros de la celda unidad y el grupo espacial de la estructura. En la **Fig. 7.22**, se puede ver el gráfico Rietveld resultante, cuya comparación entre el patrón de difracción observado y el calculado presenta un excelente ajuste salvo a ángulos bajos donde es necesario la localización del ADE para un mejor refinado.

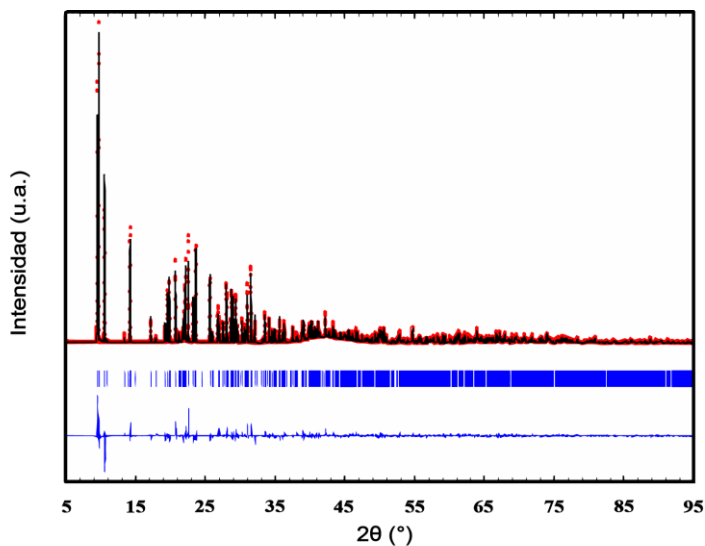


Fig. 7.21. Determinación de la simetría y los parámetros de celda mediante análisis Rietveld y de la zeolita ITQ-70 sin calcinar. Patrón de DRX observado (puntos rojos), calculado (línea roja), líneas verticales (reflexiones de Bragg) y diferencia entre observado y calculado (línea azul).

La zeolita ITQ-70 cristaliza con una simetría hexagonal, un grupo espacial $P6_222$ y posee una densidad de red de $10.2T/1000\text{\AA}^3$. Esta simetría se ajusta a las imágenes obtenidas por microscopía electrónica donde se observan pequeñas bipirámides de base hexagonal (ver **Fig. 7.11**). Los parámetros de red calculados fueron los siguientes:

$$a = b = 19.7497 \text{ \AA}, c = 19.9962 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

$$V = 6754.59 \text{ \AA}^3$$

El análisis de la zeolita mediante EDT ha resultado de especial complejidad debido a la baja estabilidad de la zeolita bajo el haz de electrones y la accesibilidad a la propia técnica. Finalmente, con las medidas a temperatura criogénica (-196°C) y empleando una baja densidad de irradiación de la fuente

de electrones, resultó posible obtener un conjunto de datos completo a partir de varios cristales. Este análisis, ha permitido proponer un modelo de la estructura de la zeolita ITQ-70, coincidente con los valores propuestos de los parámetros de celda unidad determinados mediante el análisis Rietveld.

La compleja estructura de la zeolita ITQ-70, se puede describir a partir de la unidad de construcción “no centrosimétrica” [4⁴5¹²], formada por 21 átomos T, no descrita previamente en zeolitas (**Fig. 7.22a**). La unión entre estas unidades tiene lugar en todos los anillos de cuatro miembros (4R) - coloreados de azul - mediante dos de los cuatro enlaces posibles. De esta manera, cada unión entre unidades genera un nuevo anillo 4R y cuatro defectos de conectividad en forma de T-OH (**Fig. 7.22b**).

Las unidades [4⁴5¹²] localizan los anillos de 4R centrados sobre los ejes *a* y *b*, generando la formación de cadenas en zigzag a lo largo del plano *ab* en ambas direcciones (**Fig. 7.22c**). El cruce entre estas cadenas en zigzag se muestra en la **Fig. 7.22d**, donde se muestra desde el eje *c*, la unidad [4⁴5¹²] en común (violeta) entre una cadena en la dirección del eje *a* (rosa) y otra en la dirección eje *b* (blanca). Por otro lado, a lo largo del eje *c*, se observa la formación de cadenas helicoidales con unidades [4⁴5¹²] adyacentes a 120°. En la **Fig. 7.22e**, se muestra exclusivamente dos de estas cadenas en varios colores junto a los anillos 4R que las unen.

De esta manera, la estructura completa de la zeolita ITQ-70 presenta un sistema de supercavidades, conectadas entre sí por un sistema tridireccional de ventanas que permiten el acceso al interior de la estructura, en lugar de un sistema de canales y cavidades típicamente observado en la estructura de las zeolitas. En la **Fig. 7.22f**, se muestra una proyección de la estructura de la zeolita ITQ-70 vista desde el eje *a*, donde se observan las ventanas de 20R, situadas a lo largo del plano *ab*. Por otro lado, en la **Fig. 7.22g**, se puede ver una proyección de la misma desde el eje *c*, donde se observa la ventana de 18R con forma circular que genera la unión entre tres hélices.

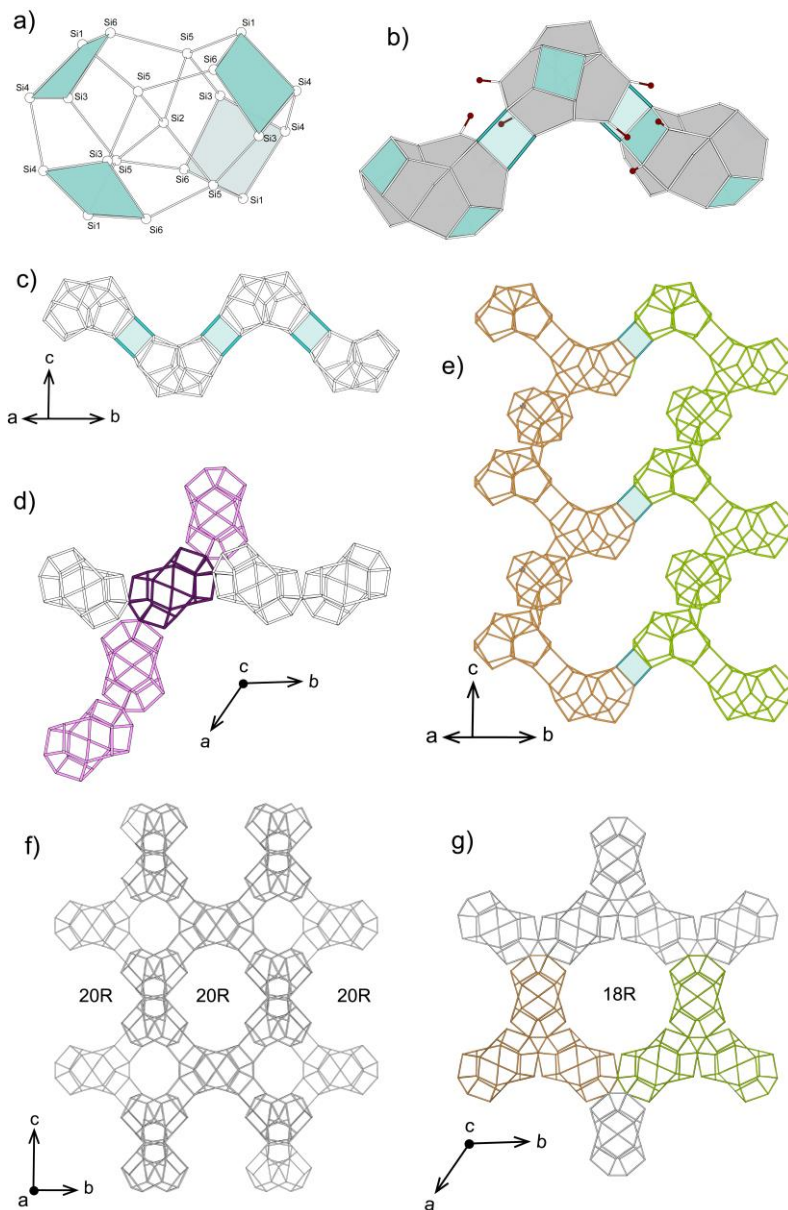


Fig. 7.22. Descripción gráfica de la estructura de la zeolita ITQ-70. Por razones de claridad no se muestran los O, salvo en los defectos de conectividad. a) caja básica $[4^4 5^1 2]$, anillos 4R en azul, b) conexión de las cajas $[4^4 5^1 2]$ mediante anillos 4R (azul). En rojo se muestran los grupos $-OH$, c) cadena en zigzag en la dirección del eje b, d) cruce entre las cadenas vista desde el eje c. En rosa cadena en el eje a. e) Dos cadenas helicoidales (verde y naranja) a lo largo del eje c, f) estructura completa vista desde el eje a y g) estructura completa vista desde el eje c.

Las aperturas sobre el plano *ab* contienen 20R, tienen forma elipsoidal (10.9 x 6.0 Å) e incluyen cuatro defectos de conectividad sobre su perímetro. Por su parte, la ventana con forma circular situada sobre el eje *c*, tiene una apertura compuesta 18R (9.7 Å) y constituye la distancia entre tres de las hélices conectadas a lo largo de este eje. La morfología de ambas aperturas, se muestra en la **Fig. 7.23**.

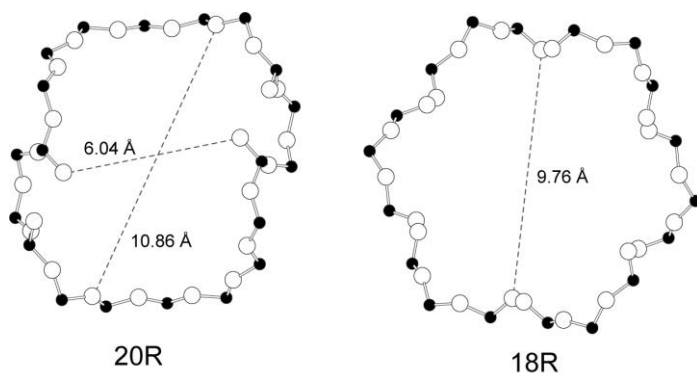


Fig. 7.23. Morfología y apertura de las ventanas presentes en la zeolita ITQ-70 (● Si y ○ O). Las distancias se han calculado restando 2.7Å (2 veces el radio de Van der Waals del oxígeno).

En el momento de escribir este capítulo, se continúa trabajando en el refinado de la estructura y particularmente, en la localización exacta de todos los átomos del compuesto ADE14, con el que se sintetiza la zeolita ITQ-70. Así, los últimos análisis realizados por EDT indican la presencia en el modelo estructural de seis átomos de P, valor que como muestra la **Tabla 7.8**, se asemeja a la relación de P obtenida en el análisis químico del material.

Tabla 7.8. Comparación de la relación Si/P del modelo estructural de la zeolita ITQ-70 frente a los valores obtenidos del análisis químico.

Análisis Químico			Modelo estructural		
Si(%)	P(%)	Si/P	nº Si	nº P	Si/P
33.9	2.5	14.6	62	6	10.3

Por otro lado, el modelo estructural para la zeolita ITQ-70, es completamente consistente con las conectividades T-O-T propuestas a partir de análisis de RMN de ^{29}Si (DQ-SQ) de la zeolita (ver **Tabla 7.9**). Además, tanto el porcentaje de posiciones T con defectos de conectividad en la red, como los ángulos promedio T-O-T preliminares se ajustan a los valores que se estimaban mediante el análisis de los desplazamientos químicos de las señales del espectro de RMN de ^{29}Si de la zeolita ITQ-70.

Tabla 7.9. Conectividades del modelo estructural de la zeolita ITQ-70 comparado con el modelo obtenidas a partir del análisis DQ-SQ de ^{29}Si -MAS-RMN.

^{29}Si -RMN	EDT	A	B	C	D	E	F	Tipos de vecinos	Entorno ^{29}Si
		Si1	Si6	Si5	Si3	Si4	Si2		
A	Si1		X	X		X		3	Q3
B	Si6	X		X	X			3	Q3
C	Si5	X	X		X		X	4	Q4
D	Si3		X	X		X		3	Q4
E	Si4	X			X	X		3	Q4
F	Si2			X				1	Q4

La estructura propuesta presenta un 38% átomos T con entornos Q3 frente al 36% que refleja el análisis de RMN de ^{29}Si . Por su parte, uno de los ángulos T-O-T promedio de la estructura es de 163.6° , valor que de acuerdo con la

ecuación propuesta Thomas,^[37] corresponde a una señal de RMN de ²⁹Si con un desplazamiento químico de -120.4 ppm, en excelente correlación con la señal observada a -120 ppm (ver señal “F” en **Fig. 7.19**). Esta señal a campos muy altos, como se comentó en el apartado de caracterización es una señal poco frecuente en zeolitas, característica de algunos clatrasiles o zeolitas con baja densidad.

Aunque no se ha empleado ningún aditivo quiral durante la síntesis y el ADE empleado tampoco es quiral, la simetría con la cristaliza la zeolita ITQ-70 (P6₂22) indicaría que nos encontramos ante una nueva estructura zeolítica proquiral con base puramente silícea. Hasta la fecha, la única zeolita que contenía ambas características era la zeolita HPM-1 (STW) como se ha comentado anteriormente en la tesis. La estructura de la zeolita ITQ-70, tiene semejanzas estructurales con la zeolita quiral ITQ-37 y con la zeolita ITQ-40. Ambas estructuras están compuestas por supercavidades con ventanas de acceso extragrandes (>12R) y presentan por ello, las densidades de red más bajas descritas para zeolitas. Los valores de densidad de red de la zeolita ITQ-70 comparadas con zeolitas similares, se muestran en la **Tabla. 7.10**.

Tabla 7.10. Valores de la densidad de red de la zeolita ITQ-70 comparada con otras zeolitas.

Zeolita	Composición	Densidad (T/1000Å)	Poros	Ref.
HPM-1(STW)	Si ₆₀ O ₁₂₀	16.3	10x8	[38]
ZEO-1	Si _{583.71} Al _{40.29} O ₁₂₄₈	13.5	16x16x12	[21]
ITQ-33 (ITT)	Si _{19.98} Ge _{26.02} O ₉₂	12.8	18x10x10	[39]
ITQ-44 (IRR)	Si _{34.3} Ge _{17.7} O ₁₀₄	12.3	18x10x10	[40]
ITQ-54 (IFU3)	Si _{62.7} Ge _{65.3} O ₂₅₂	12.1	20x14x12	[41]
ITQ-53 (IFT)	Si _{80.4} Ge _{71.6} O ₃₀₈	12.1	14x14x14	[40]
SYSU-3 (SYT)	Si _{67.11} Ge _{60.89} O ₂₆₄	11.4	24x8x8	[42]
ITQ-37 (ITV)	Ge ₈₀ Si ₁₁₂ O ₃₆₈	10.3	30x30x30	[43]
ITQ-70	Si ₆₂ O ₁₃₅	10.2	20x20x18	Este trabajo
ITQ-40 (IRY)	Ge _{32.4} Si _{43.6} O ₁₅₀	10.1	16x15x15	[44]

Como se observa en la tabla anterior, las zeolitas reportadas de muy baja densidad, están fuertemente ligadas a la presencia de gran cantidad de Ge en el sólido. El Ge dirige la formación de pequeñas unidades de construcción muy tensionadas (D4R, D3R, etc.), que a su vez, favorecen la baja densidad final en las estructuras zeolíticas. Sin embargo, la zeolita ITQ-70 se compone exclusivamente de sílice y a pesar de ello, presenta una densidad de red extremadamente baja.

De esta manera podemos concluir que la estructura de la zeolita ITQ-70, constituye la estructura zeolítica compuesta exclusivamente por sílice con menor densidad descrita hasta la fecha. Además, la estructura contiene un elevado número de defectos de conectividad (38%), como indicaban previamente los análisis mediante RMN de ^{29}Si . La particular cercanía espacial entre los defectos de conectividad, favorece por un lado la condensación parcial entre ellos durante la calcinación y por otro lado, una variación local mínima de la estructura durante el proceso, que permite la preservación mayoritaria del conjunto de la estructura a pesar del elevado porcentaje de defectos de la zeolita.

Finalmente, el grupo de simetría con el que cristaliza la zeolita ITQ-70 (P6₂22), es compatible con la presencia de quiralidad en el sólido por lo que, de confirmarse, esta zeolita constituiría el segundo ejemplo reportado hasta el momento de zeolita quiral sin Ge en la estructura. Por ello, la obtención de la zeolita ITQ-70 supone un nuevo avance en el campo de la síntesis de materiales microporosos quirales debido al número limitado de zeolitas con estructura proquiral descritas en la actualidad. Además de sus múltiples particularidades estructurales comentadas en este trabajo, la zeolita ITQ-70 podría resultar interesante para estudiar y comprender la generación de quiralidad a partir de ADE aquirales ya que el ADE fosforado empleado en la síntesis no es quiral. Sin olvidar, que la estabilidad que presenta el material frente a la calcinación, la elevada superficie y la gran accesibilidad al interior de las cavidades, podría favorecer el estudio de la zeolita en aplicaciones o procesos en los que se excluía anteriormente a las zeolitas debido a limitaciones difusionales o de accesibilidad.

7.4 CONCLUSIONES

- El uso del catión alquilfosfonio ADE12 favorece la cristalización de ITQ-7 (ISV) en forma de germanosilicato.
- El uso del catión tetra-aminofosfonio ADE14 ha permitido obtener una nueva zeolita, denominada ITQ-70 en un rango muy estrecho de composiciones de gel. Además, este compuesto favorece la obtención de materiales laminares.
- La zeolita ITQ-70 se obtiene mediante ADE14 y geles con composición puramente silícea y medio básico como agente movilizante. La zeolita cristaliza de forma habitual junto con una fase laminar denominada FD4. A pesar de ello se han obtenido y caracterizado ambas fases puras.
- La zeolita ITQ-70 presenta en su estructura un gran número de defectos de conectividad (38% de las posiciones T), a pesar de ello, la zeolita ITQ-70 resulta estable frente a la calcinación. Los análisis texturales indican que además, la zeolita presenta elevado volumen de microporo y alta superficie BET.
- La estructura de la zeolita ITQ-70 se ha resuelto mediante tomografía de difracción de electrones. El modelo preliminar de la estructura indica que la zeolita cristaliza con el grupo espacial proquiral: $P6_22$. La estructura presenta un sistema de supercavidades con ventanas interconectadas de acceso a las mismas (20 x 20 x 18). Además, presenta una densidad de red extremadamente baja (10.2T/1000Å), muy inferior a cualquier otra zeolita compuesta exclusivamente por sílice.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8862–8867.
- [2] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantín, J. L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science* **2010**, *330*, 1219–1222.
- [3] M. Hernández-Rodríguez, J. L. Jordá, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13232–13235.
- [4] Y. Yun, M. Hernández, W. Wan, Z. Xiaodong, J. L. Jordá, A. Cantín, F. Rey, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 7602–7605.
- [5] F. Rey, J. Simancas, in *Insights into Chem. Org. Struct. Agents Synth. Zeolitic Mater.*, **2017**, pp. 103–138.
- [6] N. Xue, R. Olindo, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15763–15770.
- [7] T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.* **2006**, *237*, 267–277.
- [8] R. Simancas, A. Chokkalingam, S. P. Elangovan, Z. Liu, T. Sano, K. Iyoki, T. Wakihara, T. Okubo, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 7677–7695.
- [9] Oleg I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides: Chemistry and Applications in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, **2008**.
- [10] J. Gopalakrishnan, *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23*, 291–318.
- [11] R. Simancas, J. L. Jordá, F. Rey, A. Corma, A. Cantín, I. Peral, C. Popescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3342–3345.
- [12] R. Simancas, T. Nishitoba, S. Park, J. N. Kondo, F. Rey, H. Gies, T. Yokoi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *317*, 111005.
- [13] J. Simancas, R. Simancas, P. J. Bereciartua, J. L. Jorda, F. Rey, A. Corma, S. Nicolopoulos, P. Pratim Das, M. Gemmi, E. Mugnaioli, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10116–10119.
- [14] R. Schwesinger, H. Schlemper, C. Hasenfratz, J. Willaredt, T. Dambacher, T. Breuer, C. Ottaway, M. Fletschinger, J. Boele, H. Fritz, D. Putzas, H. W. Rotter, F. G. Bordwell, A. V. Satish, G. Z. Ji, E. M. Peters, K. Peters, H. G. Von Schnering, L. Walz, *Liebigs Ann.* **1996**, 1055–1081.
- [15] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantín, J. L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science* **2010**, *330*, 1219–1222.
- [16] F. F. Stewart, *Phosphazenes*, **2013**.
- [17] A. Corma, F. Rey, M. T. Navarro, R. Simancas, N. Velamazán, Á. Cantín, J. L. Jordá, *ITQ-45 Material, Method for Obtaining Same and Use Thereof*, **2012**, WO 2012049344.
- [18] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantín, J. L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science* **2010**, *330*, 1219–1222.
- [19] L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Cambor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1997–2000.
- [20] T. Blasco, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, J. A. Vidal-Moya, C. M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2634–2642.
- [21] Q. Lin, Z. R. Gao, C. Lin, S. Zhang, J. Chen, Z. Li, X. Liu, W. Fan, J. Li, X. Chen, M. A. Cambor, F. Chen, *Science* **2021**, *374*, 1605–1608.
- [22] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin, *Science* **1994**,

- 264, 1910–1913.
- [23] B. Marler, N. Ströter, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83*, 201–211.
- [24] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature* **1998**, *396*, 353–356.
- [25] A. Corma, V. Fornés, U. Díaz, *Chem. Commun.* **2001**, *1*, 2642–2643.
- [26] L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougénel, J. L. Guth, B. Marler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2187–2188.
- [27] J. S. Coloma, Synthesis and Characterization of Zeolitic Materials Using Phosphorous Organic Structure Directing Agents, Universitat Politècnica de València, **2021**.
- [28] M. Opanasenko, M. Shamzhy, Y. Wang, W. Yan, P. Nachtigall, J. Čejka, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2020**, *59*, 19380–19389.
- [29] D. H. Brouwer, C. C. Brouwer, S. Mesa, C. A. Semelhago, E. E. Steckley, M. P. Y. Sun, J. G. Mikolajewski, C. Baerlocher, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *297*, 110000.
- [30] S. Smeets, Z. J. Berkson, D. Xie, S. I. Zones, W. Wan, X. Zou, M. Hsieh, B. F. Chmelka, L. B. Mccusker, C. Baerlocher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *139*, 16803–16812.
- [31] C. Baerlocher, D. A. N. Xie, L. B. M. C. Cusker, S. Hwang, I. Y. Chan, K. Ong, A. W. Burton, S. I. Zones, *Nat. Mater.* **2008**, 631–635.
- [32] S. Smeets, D. Xie, C. Baerlocher, L. B. Mccusker, W. Wan, X. Zou, S. I. Zones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10398–10402.
- [33] M. A. Cambor, C. Corell, A. Corma, S. Nicolopoulos, M. Gonza, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2415–2417.
- [34] T. Willhammar, A. W. Burton, Y. Yun, J. Sun, M. Afeworki, K. G. Strohmaier, H. Vroman, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13570–13573.
- [35] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367–370.
- [36] A. Le Bail, *Powder Diffr.* **2005**, *20*, 316–326.
- [37] J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 158–162.
- [38] A. Rojas, M. A. Cambor, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3920–3922.
- [39] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842–845.
- [40] Y. Yun, M. Hernández, W. Wan, X. Zou, J. L. Jordá, A. Cantín, F. Rey, A. Corma, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7602–7605.
- [41] J. Jiang, Y. Yun, X. Zou, J. L. Jorda, A. Corma, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 480–485.
- [42] C. Zhang, E. Kapaca, J. Li, Y. Liu, X. Yi, A. Zheng, X. Zou, J. Jiang, J. Yu, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2018**, *57*, 6486–6490.
- [43] J. Sun, C. Bonneau, Á. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabãas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature* **2009**, *458*, 1154–1157.
- [44] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D. L. Dorset, S. L. Soled, K. G. Strohmaier, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 13997–14002.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES GENERALES

El desarrollo de nuevos cationes orgánicos ha resultado ser una de las metodologías más exitosas para la obtención de nuevas estructuras zeolíticas. Durante la presente tesis doctoral se han sintetizado y estudiado un gran número de nuevos cationes orgánicos de diversa naturaleza, así como su uso en la síntesis de zeolitas como agentes directores de estructura. Entre estos compuestos encontramos cationes amonio y cationes organofosforados, algunos de los cuales presentan centros quirales.

Las conclusiones más relevantes del trabajo descrito en esta memoria de tesis doctoral son las siguientes:

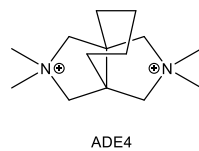
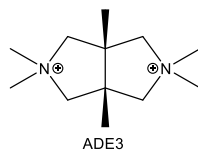
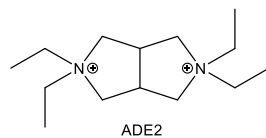
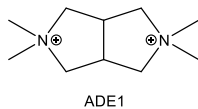
1. Los dicaciones amonio sintetizados a partir de reacciones orgánicas de cicloadición [3+2] pueden ser empleados eficientemente como agentes directores de estructura de materiales zeolíticos. Entre ellos destaca el catión *2,2,5,5-tetrametilooctahidropirrolol[3,4]pirrol-2,5-dio* (ADE1) que ha permitido la obtención de una nueva zeolita en forma de germanosilicato, denominada ITQ-69, cuya estructura presenta un sistema tridireccional de canales rectos, de poro pequeño (8 x 8 x 8 R) y ausencia de cavidades. Este material microporoso es prometedor como adsorbente selectivo de propileno en la separación de la fracción de hidrocarburos C3 a temperatura ambiente.
2. Se ha demostrado que compuestos derivados de azúcares pueden ser utilizados como agentes directores de estructura quirales capaces de dar lugar a la cristalización de diferentes zeolitas, tales como Beta, BEC, STW, ITQ-21 o MTW.
3. El agente director de estructura que presenta isomanida como espaciador de grupos imidazolio terminales (ADE7) ha permitido obtener una zeolita homoquiral enantiomórficamente pura (S-STW), constituyendo el primer ejemplo de obtención selectiva quiral de una zeolita reportado hasta la fecha.

4. El empleo de cationes imidazolios no quirales ha permitido sintetizar zeolitas STW en forma de aluminosilicato con mayor contenido en Al que el descrito anteriormente. Esta zeolita cuando se intercambia con Cu ha demostrado ser un catalizador activo y selectivo en la reacción de la reducción de NO con propano.
5. El catión *tetrakis[dietilamino]fosfonio* (ADE14) ha dado lugar a la cristalización de una nueva zeolita, ITQ-70, que presenta un sistema poroso tridireccional formado supercavidades accesibles a través de ventanas de 20 x 20 x 18 R. Este nuevo material se ha obtenido en forma de silicato y presenta una de las menores densidades de red de las zeolitas descritas hasta el momento. Esta zeolita presenta una elevada concentración de defectos de conectividad ordenados y cristaliza en el grupo espacial P6₂22, siendo un nuevo ejemplo de zeolita proquiral.

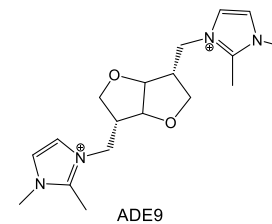
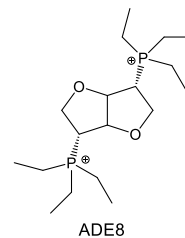
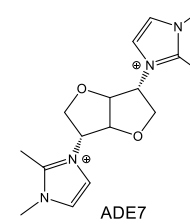
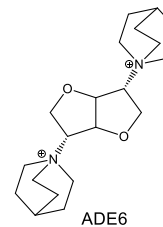
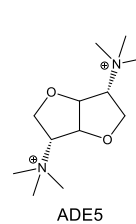
ANEXOS

ANEXO I. Estructura de los agentes directores de estructura (ADEs) utilizados en el presente trabajo.

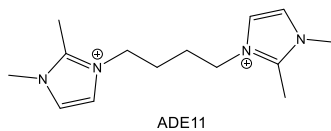
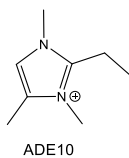
Cap. 4 CATIONES DERIVADOS DE BICICLOPIRROLIDINA



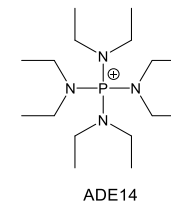
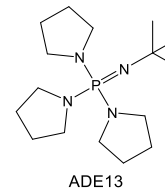
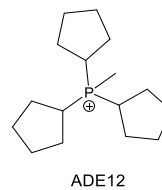
Cap. 5 CATIONES DERIVADOS DE ISOMANIDA



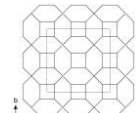
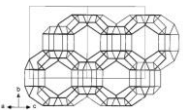
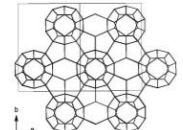
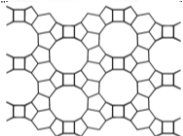
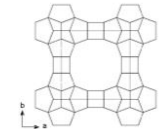
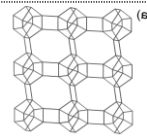
Cap. 6 CATIONES IMIDAZOLIO



Cap. 7 CATIONES ORGANOFOSFORADOS


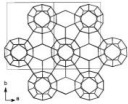
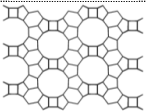
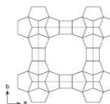

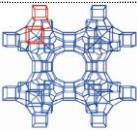
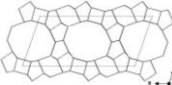


ANEXO II: Estructuras zeolíticas obtenidas en el capítulo 4 mediante compuestos derivados de bicilopirrolidina.

ADEs	Nombre	Composición	Dimens.	Tamaño de poros	Densidad red (T/1000Å)	Estructura
ADE1	AST	SiO ₂	0D	6R	15.8	
ADE1, ADE3	RUT	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0D	6R	18.1	
ADE3	MTN	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0D	6R	17.2	
ADE2	Beta	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	3D	12x12x12	15.3	
ADE1, ADE2	BEC	SiO ₂ -GeO ₂	3D	12x12x12	13.9*	
ADE1	ITQ-69 (FD1)	SiO ₂ -GeO ₂	3D	8x8x8	15.6*	

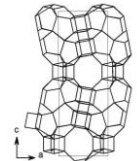
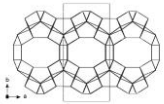
[*] Valor sin calcinar

Estructuras zeolíticas obtenidas en el capítulo 5 mediante compuestos derivados de la isomanida.

ADEs	Nombre	Composición	Dimens.	Tamaño poro	Densidad red (T/1000Å)	Estructura
ADE5	AST	SiO ₂	0D	6R	15.8	
ADE5	MTN	SiO ₂	0D	6R	17.2	
ADE6	Beta	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	3D	12x12x12	15.3	
ADE5 ADE6	BEC	SiO ₂ -GeO ₂	3D	12x12x12	13.9*	
ADE7 ADE9	STW	SiO ₂ -GeO ₂	3D	10x8x8	15.2*	
ADE8	ITQ-21	SiO ₂ -GeO ₂	3D	12x12x12	-	
ADE9	MTW	SiO ₂	2D	12x6x6	19.4	

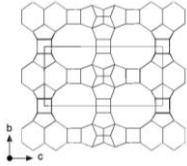
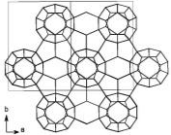
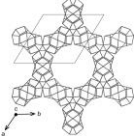
[*] Valor sin calcinar

Estructuras zeolíticas obtenidas en el capítulo 6 mediante imidazolios

ADEs	Nombre	Composición	Dimens.	Tamaño poro	Densidad red (T/1000Å)	Estructura
ADE10 ADE11	STW	SiO ₂ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ SiO ₂ -GeO ₂	3D	10x8x8	15.2*	
ADE11	RTH	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2D	8x8	16.6*	
ADE11	FD4	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	-	-	-

[*] Valor de la zeolita sin calcinar

Estructuras zeolíticas obtenidas en el capítulo 7 mediante compuestos organofosforados.

ADEs	Zeolita	Composición	Dimensionalidad	Tamaño poro	Densidad de red (T/1000Å)	Estructura
ADE12	ISV	SiO ₂ -GeO ₂	3D	12x12x12	15.3	
ADE13	MTN	SiO ₂	0D	6R	17.2	
ADE14	ITQ-70 (FD3)	SiO ₂	3D	18x16x16	10.2*	
ADE14	FD4	SiO ₂	laminar	-	-	-

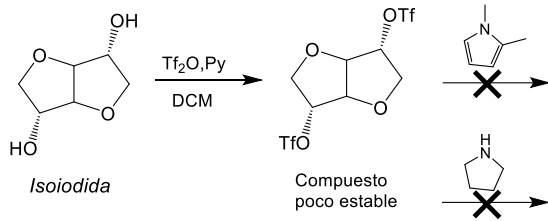
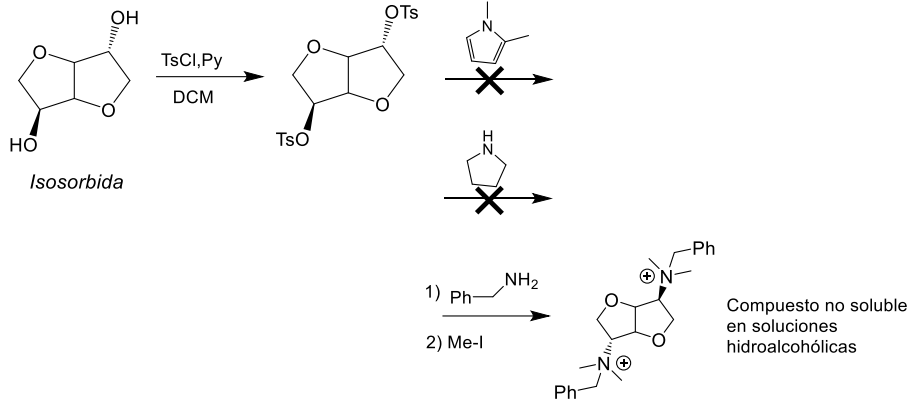
[*] Valor de la zeolita sin calcinar

ANEXO III: Distancias y ángulos que conforman los átomos de la red zeolítica en el material Ge-ITQ-69.

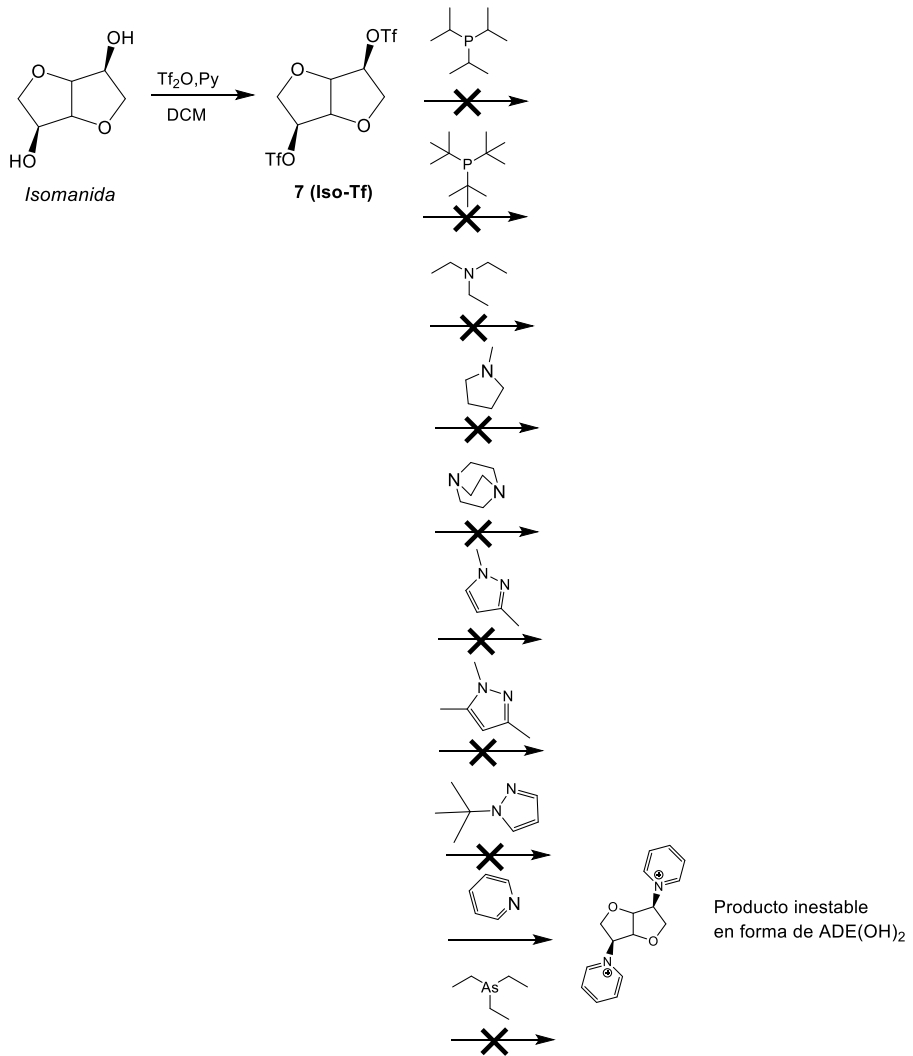
Átomos	Distancia (Å)	T-O-T	Ángulo (°)
Ge1-O1	1.763(3)	Ge1-O1-Ge1	100.81(19)
Ge1-O8	1.789(3)	Ge1-O8-Ge4	121.40(15)
Ge1-O2	1.772(3)	Ge1-O2-Ge2	128.79(18)
Ge1-O13	1.821(6)	Ge1-O13-Ge6	124.30(16)
Ge1-O5[*]	2.049(4)	-	-
Ge2-O2	1.734(3)	Ge2-O2-Ge1	128.79(18)
Ge2-O3	1.750(3)	Ge2-O3-Ge5	127.53(15)
Ge2-O4	1.725(3)	Ge2-O4-Ge5	127.03(17)
Ge2-O5	1.753(3)	Ge2-O5-Ge3	133.99(19)
Ge3-O5	1.731(3)	Ge3-O5-Ge2	133.99(19)
Ge3-O6	1.721(3)	Ge3-O6-Ge6	136.4(2)
Ge3-O7	1.722(3)	Ge3-O7-Ge4	141.0(2)
Ge3-O9	1.746(3)	Ge3-O9-Ge4	130.99(17)
Ge4-O7	1.739(3)	Ge4-O7-Ge3	141.0(2)
Ge4-O8	1.724(3)	Ge4-O8-Ge1	121.40(15)
Ge4-O9	1.746(3)	Ge4-O9-Ge3	130.99(17)
Ge4-O10	1.731(3)	Ge4-O10-Ge5	129.64(16)
Ge5-O3	1.749(3)	Ge5-O3-Ge2	127.53(15)
Ge5-O4	1.787(3)	Ge5-O4-Ge2	127.03(17)
Ge5-O10	1.739(3)	Ge5-O10-Ge4	129.64(16)
Ge5-O11	1.729(3)	Ge5-O11-Ge6	135.91(18)
Ge6-O6	1.744(3)	Ge6-O6-Ge3	136.4(2)
Ge6-O11	1.724(3)	Ge6-O11-Ge5	135.91(18)
Ge6-O12	1.697(3)	Ge6-O12-Ge6	180.0
Ge6-O13	1.713(3)	Ge6-O13-Ge1	124.30(16)

[*] distancia de enlace anómalo.

ANEXO IV: Síntesis de derivados de isohexidas estudiadas



Síntesis de derivados de isohexidas estudiadas



ANEXO V: Otros orgánicos quirales sintetizados y estudiados para la obtención de la zeolita Si-STW junto a los materiales que se obtienen al emplearlos como ADEs.

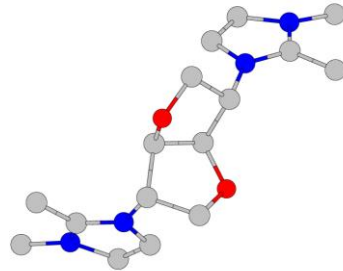
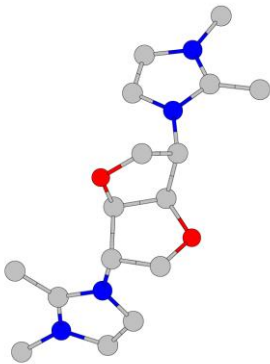
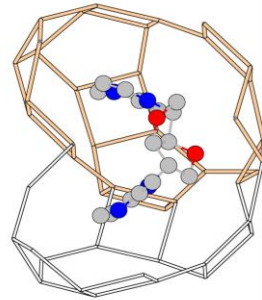
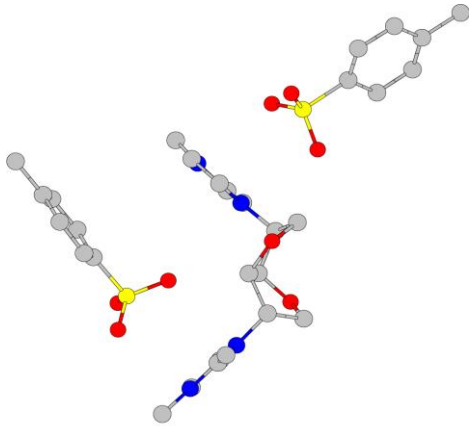
ORG.	Compuesto	Productos			
		SiO ₂ (F)	(HO ⁻)	Si/Al (F)	Si/Ge (F)
ORG 6		MTW	-	-	BEC
ORG 7		Am			STW
ORG 8		Am	-	Am	BEC, NI
ORG 9		Am	-	-	-

Gel síntesis: $x\text{SiO}_2$: $(1-x)\text{GeO}_2$: $y\text{Al}_2\text{O}_3$: 0.25ORG : 0.5HF : $5\text{H}_2\text{O}$. NI = Fase/s no identificada/s.
 Condiciones de síntesis de los experimentos similares a las realizada para ADE8-12 ($T^a = 175^\circ\text{C}$, $t = 10 - 14\text{d}$; SiGeO_2 : $T = 150^\circ\text{C}$, $t = 3 - 7\text{d}$)

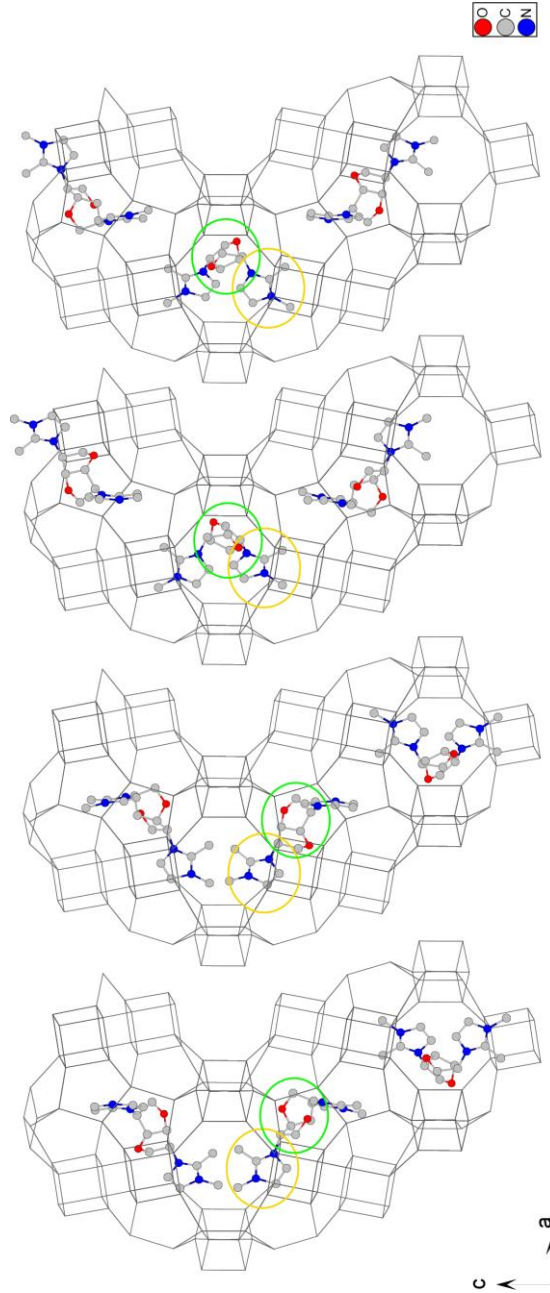
ANEXO VI: Confromación del compuesto orgánico ADE7(OTs)₂ determinada por difracción de RX de monocristal comparada con la confromación que adopta ADE7 en el interior de la zeolita STW

ADE7(OTs)₂

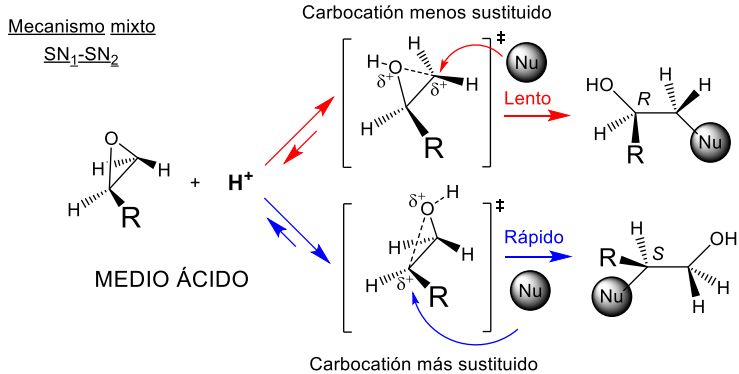
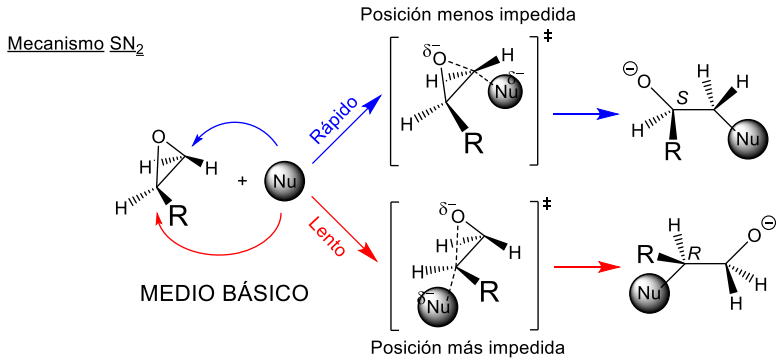
ADE7 ocluido en zeolita STW



ANEXO VII: Representación de la estructura de la zeolita 2-STW junto a las cuatro posiciones del compuesto ADE7 en el interior. Grupos imidazolio enmarcados en amarillo; Grupo isomanida-espaciador enmarcados en verde.



ANEXO VIII: Mecanismo de reacción descrito para la formación de dos posibles regioisómeros en la apertura de epóxidos asimétricos en función del medio. I) medio básico II) medio ácido.



Nota: En ambos casos, el carbono atacado siempre sufre inversión de la configuración.