



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

MATERIALES HÍBRIDOS LAMINARES BASADOS EN UNIDADES ORGANOSILÍCEAS. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
Aidé Gaona Cordero

Dirigida por:
Dr. Urbano Manuel Díaz Morales

Valencia, Mayo 2017

Agradecimientos

Tras casi seis años de mucho trabajo, esfuerzo, ilusión, alegría, risas, frustraciones, triunfos, así como un sinfín de emociones y experiencias inolvidables, ha llegado el momento de agradecer su ayuda y apoyo a todas esas personas que han hecho posible que esta Tesis Doctoral se haga realidad.

En primer lugar, quisiera agradecer al Profesor Avelino Corma la oportunidad de formarme y crecer profesionalmente en el Instituto de Tecnología Química, lo cual supone un gran orgullo y privilegio para mí. Además, debo agradecerle todo lo que me ha transmitido durante estos años, la gran pasión que siente por su trabajo, su amor por la ciencia y el progreso, capacidad de sacrificio, cercanía, humildad, motivación e ilusión, haciendo de él un gran ejemplo a seguir.

En segundo lugar, y no por ello menos importante, a mi director de Tesis, el Dr. Urbano Díaz. Solo puedo tener palabras de gratitud y admiración hacia ti. Muchas gracias por todo lo que me has enseñado, así como la paciencia, empatía, entrega, dedicación y confianza que me has regalado durante estos años. He de decir que, como jefe, has dejado el listón demasiado alto...

A los técnicos de caracterización, por todo lo que me han enseñado y el tiempo que han dedicado a escuchar mis súplicas, prisas y problemas con las muestras. Al personal de taller y administración, siempre a nuestra disposición para resolver todos nuestros problemas técnicos y burocráticos, que no son pocos...Sin vosotros, tampoco hubiera sido posible.

Y por supuesto, a mis compañeros de laboratorio, o mejor dicho, a mis amigos de Síntesis III, que con vuestras risas, comprensión, sinceridad e inigualables barbaridades, habéis hecho de este laboratorio mi segundo hogar y mi familia. Recuerdo como si fuera ayer que el primer día que entré a trabajar en el ITQ un chico muy amable me ofreció un café, nunca imaginé que ese día había ganado un amigo, gracias Alejandro. Poco tiempo después, se añadió a la familia un chico tímido y poco hablador, o eso parecía, ya que tras unas semanas y un par de bromas, se convirtió en uno de los nuestros, gracias mi gran compañero y amigo Chema. Como no mencionar a Marta y Raquel, alias "La Madre", puesto que sin vosotras esta gran familia nunca hubiera sido posible. A Francesca, Karla, Sara, Faber, Carla, Vicent, Sebas, Eva Díaz, Tomás, Chusa, Eva Rivero, Gabriel, Margaret, Yosra y Andrea, que a pesar de no haber pasado tanto tiempo con vosotros, ya sea porque no tuvisteis la suerte de pertenecer a Síntesis III o porque estuvisteis aquí de forma temporal, nunca olvidaré cada una de las sonrisas y buenos momentos que me regalasteis.

A todos mis amigos, que desde muy joven me han acompañado en este largo e intenso viaje que es la vida, una gran parte de lo que soy, os lo debo a vosotros. Gracias Chelo, Sara, Laura, Mar, Josito, Susana, Lydia, Estefanía, Mireia, Tamara, Miguel, Roberto, Marta, Isa y Richard, os quiero.

A mis padres por vuestra lucha continua, sacrificio, amor incondicional, educación y valores transmitidos, sois un orgullo para mí. Sin vosotros, nada de esto hubiera sido posible. Os amo por encima de todo.

No somos lo que sabemos,
sino lo que estamos dispuestos a aprender.

Índice

1.Introducción.....	1
1.1. Materiales híbridos: origen y concepto general.....	3
1.2. Tipos de unidades estructurales.....	7
1.2.1. Unidades estructurales inorgánicas.....	7
1.2.2. Unidades estructurales orgánicas.....	11
1.2.3. Unidades estructurales orgánicas-inorgánicas: monosilanos y disilanos	14
1.3. Métodos de síntesis.....	16
1.3.1. Ensamblaje directo.....	16
1.3.2. Formación in situ de unidades de estructura.....	17
1.4. Principales materiales híbridos.....	19
1.4.1. Materiales híbridos basados en redes estructurales metal- orgánicas (MOFs).....	20
1.4.2. Materiales híbridos organosilíceos.....	23
1.4.3. Materiales híbridos laminares.....	26
1.5. Aplicaciones de los materiales híbridos.....	26
1.6. Referencias.....	28
2. Objetivos.....	33

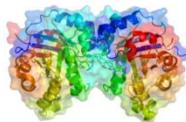
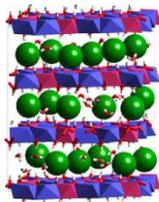
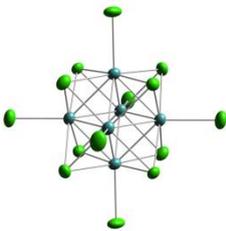
3. Materiales híbridos laminares (LHM)	37
3.1. Estado del arte	39
3.1.1. Síntesis directa de zeolitas híbridas orgánicas-inorgánicas.....	40
3.1.2. Síntesis de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos a partir de zeolitas 2D.....	44
3.1.3. Síntesis de metalosilicatos híbridos orgánicos-inorgánicos cristalinos.....	48
3.2. Objetivos	57
3.3. Experimental	59
3.3.1. Síntesis.....	59
3.3.2. Determinación de centros activos. Valoración ácido-base.....	60
3.3.3. Evaluación catalítica.....	61
3.4. Resultados y discusión	63
3.4.1. Síntesis.....	63
3.4.2. Caracterización.....	65
3.4.3. Determinación de centros activos.....	82
3.4.4. Actividad catalítica.....	83
3.5. Conclusiones	90
3.6. Referencias	91

4. Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)	95
4.1. Estado del arte	98
4.1.1. Materiales laminares a partir de la modificación de precursores	98
4.1.2. Materiales laminares obtenidos directamente en el proceso de síntesis	118
4.2. Objetivos	126
4.3. Experimental	128
4.3.1. Síntesis	128
4.3.2. Evaluación catalítica	132
4.4. Resultados y discusión	135
4.4.1. Síntesis de materiales tipo MLHM	136
4.4.2. Caracterización	141
4.4.3. Evaluación catalítica	183
4.4.4. Tratamientos post-síntesis de dispersión	204
4.4.5. Estudio de las condiciones óptimas de oxidación del material híbrido bifuncional 30-MLHM-NH ₂ -SH/SO ₃ H	216
4.5. Conclusiones	221
4.6. Referencias	223
5. Conclusiones	233

Anexos	237
Anexo I	239
Anexo II	253
Anexo III	271
Resumen-Resum-Abstract	277
Divulgación científica	285

Capítulo 1:

Introducción



1.1 Materiales híbridos: origen y concepto general.

El término material híbrido, en su sentido más general, se define como aquel que incluye en su composición al menos dos tipos de fracciones o unidades de distinta naturaleza, siendo, normalmente, una de tipo orgánica y otra inorgánica, las cuales se combinan a escala nanométrica.^[1] El interés general en el desarrollo de nuevos materiales híbridos reside en la obtención de un único material que combine las ventajas propias de las unidades que lo componen. Concretamente, los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos combinan las propiedades de los materiales inorgánicos, exhibiendo su estabilidad mecánica, térmica y estructural, además de la versatilidad propia de las moléculas orgánicas, en cuanto a su flexibilidad y funcionalidad. A través de esta simbiosis, los materiales híbridos exhiben de manera adicional propiedades significativamente diferentes a las que presentan sus componentes de manera individual y, en algunos casos, incluso las mejora.^[2] Es por ello que, la preparación de nuevos sólidos híbridos es una de las prioridades en el campo de la nanociencia, ya que son innumerables las posibles combinaciones que se pueden establecer entre fragmentos orgánicos e inorgánicos diferentes, con una o varias funcionalidades activas en cada uno de ellos, pudiéndose diseñar, *a priori*, materiales estructurados con propiedades y aplicaciones específicas. Entre sus posibles usos, se pueden destacar desde los más convencionales, como catálisis, adsorción o separación, hasta otros más específicos en el campo de la nanotecnología, al ser empleados en microelectrónica, fotoluminiscencia, óptica no lineal o el campo de los sensores.^[3, 4]

Sin embargo, el origen de los materiales híbridos no tuvo lugar en el laboratorio, sino en la naturaleza. Muchos materiales naturales están formados por unidades estructurales (bio)orgánicas e inorgánicas que se combinan a nivel (macro)molecular o nanométrico, en los que la parte inorgánica proporciona la fortaleza mecánica y la estructura global del material, mientras que la parte orgánica permite la unión entre los componentes inorgánicos y/o los tejidos blandos. Entre los ejemplos más representativos de materiales híbridos encontrados en la naturaleza destacan los huesos, la dentina, el nácar o la madera (Figura 1.1a).^[5]

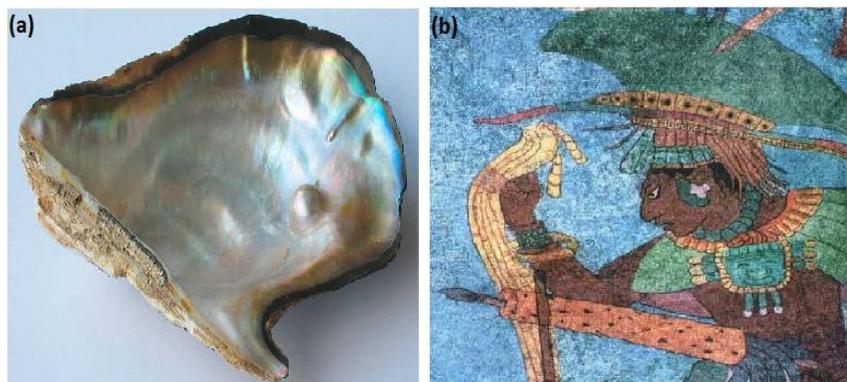


Figura 1.1. Fotografías de materiales híbridos: (a) concha de nácar y (b) pintura de un guerrero maya del siglo VIII.^[3]

Por otra parte, el origen de la preparación de materiales híbridos por el ser humano se remonta a las antiguas civilizaciones, donde mediante una mezcla física de compuestos de distinta naturaleza se obtenían materiales híbridos con propiedades muy específicas. Por ejemplo, la civilización Maya creó un tinte de gran resistencia a partir de la combinación de una arcilla de estructura fibrosa, la palygorskita, y un pigmento de origen vegetal, el índigo. Este tinte, denominado azul maya, no sólo presentaba un color intenso, sino que mostraba una gran resistencia a la luz, la biocorrosión, el calor, los ácidos, los álcalis y los disolventes orgánicos. Propiedades todas ellas que, ni el índigo ni la palygorskita, componentes individuales del azul maya, presentaban (Figura 1.1b). Otro destacado ejemplo de material híbrido, utilizado desde la antigüedad hasta el día de hoy en algunos países, ha sido la fabricación de materiales de construcción a partir de arcilla y compuestos orgánicos de origen animal o vegetal. Por lo que, los materiales híbridos, han sido desarrollados y utilizados por el ser humano a lo largo de miles de años.^[3, 5]

En cambio, a pesar de los numerosos ejemplos de materiales híbridos obtenidos a lo largo de la historia por el ser humano, éstos fueron normalmente sintetizados por simples mezclas físicas de sus componentes, lo que da lugar a materiales con baja homogeneidad y con problemas interfaciales entre las distintas fases que lo constituyen. Actualmente, atendiendo a la naturaleza química de las interacciones que se establecen entre los fragmentos orgánicos e inorgánicos que conforman su estructura, se ha establecido una definición más detallada del concepto *materia híbrida* (Tabla 1.1).^[1]

Tabla 1.1. Diferentes tipos de interacciones químicas y sus respectivas fuerzas.

Interacción	Fuerza (KJ/mol)	Rango	Carácter
Van der Waals	50	Corto	No selectivo. No direccional
Puente de hidrógeno	5-65	Corto	Selectivo. Direccional
Coordinación	50-200	Corto	Direccional
Iónico	50-250 ^a	Largo	No selectivo
Covalente	350	Corto	Irreversible

^aEn función del tipo de solvente. Datos para un medio orgánico.

En base a este criterio, se denominan materiales híbridos de *Clase I* a aquellos en los que la conexión entre las diferentes unidades estructurales tiene lugar a través de interacciones *débiles*, tales como fuerzas de Van der Waals, enlaces por puentes de hidrógeno o interacciones electrostáticas. Por otra parte, los materiales híbridos de *Clase II* son aquellos en los que la interacción establecida entre los diferentes componentes estructurales es de carácter *fuerte*, estando unidas a través de enlaces, preferentemente, covalentes, lo que le confiere una estabilidad, prácticamente, irreversible. No obstante, la interacción por medio de enlaces de coordinación, como es el caso de la unión entre clústeres metálicos y ligandos orgánicos, también conduce a la formación de sólidos de alta estabilidad que se pueden incluir dentro de los materiales híbridos de Clase II (Figura 1.2).^[1, 3]

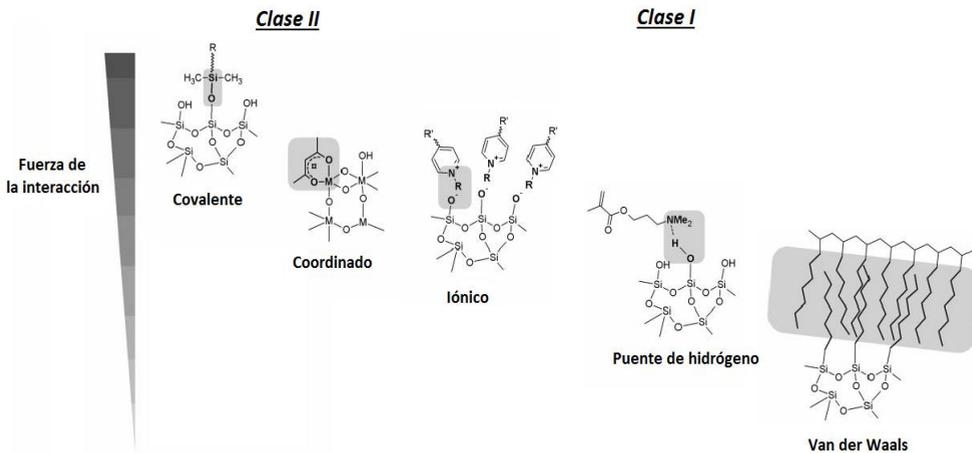


Figura 1.2. Clasificación de los materiales híbridos en función del tipo de interacción, asociada a la fuerza relativa, entre las unidades estructurales que lo componen.

Capítulo 1-Introducción

Tradicionalmente, los sólidos híbridos de Clase I han sido los más estudiados debido a la simplicidad en su metodología de preparación, ya que se trata de simples mezclas físicas en las que no existe interacción *fuerte* entre las unidades estructurales, orgánicas e inorgánicas, que lo componen. Dentro de los materiales híbridos de Clase I destacan aquellos obtenidos a partir de la oclusión de moléculas orgánicas en el seno de matrices inorgánicas, la combinación de partículas metálicas con polímeros orgánicos, así como la mezcla de dos o más redes poliméricas interpenetradas entre sí (Figura 1.3a). Más concretamente, en el área de la catálisis, destacan aquellos materiales híbridos obtenidos por la inclusión de moléculas orgánicas (organocatalizadores) en el interior de cavidades microporosas presentes en silicatos o zeolitas (*ship-in-a-bottle*).^[6] Sin embargo, este tipo de materiales presentan importantes desventajas, tales como problemas de lixiviación del componente orgánico o el bloqueo parcial de su superficie porosa debido a un exceso de fragmentos orgánicos, lo que supone un impacto negativo en la difusión, adsorción y reactividad de los materiales.^[7]

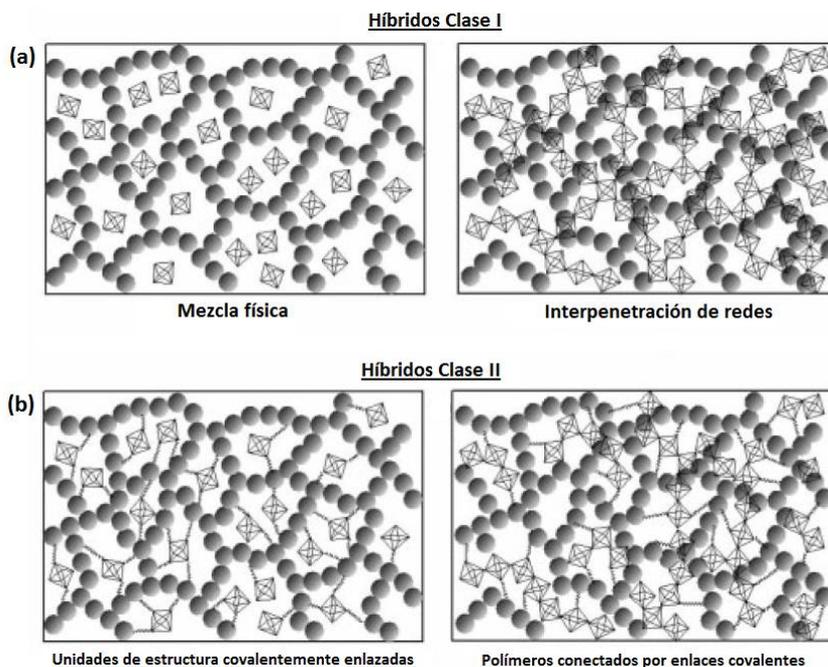


Figura 1.3. Diferentes tipos de materiales híbridos según el tipo de interacción entre sus unidades estructurales.^[1]

En cambio, los materiales híbridos de Clase II serían aquellos constituidos por unidades estructurales, orgánicas e inorgánicas, que se unen covalentemente o mediante enlaces de coordinación para generar materiales híbridos orgánicos-inorgánicos

estructurados. Dentro de este grupo destacan, entre otros, aquellos sólidos formados por unidades estructurales inorgánicas (clústeres metálicos) conectados covalentemente a polímeros orgánicos, las redes poliméricas orgánicas e inorgánicas unidas entre sí, así como los materiales híbridos organosilíceos formados a través de procesos sol-gel mediante la modificación de unidades estructurales inorgánicas (Figura 1.3b).^[8]

1.2 Tipos de unidades estructurales

Una unidad estructural consiste en una estructura de tipo molecular o nanométrica de tamaño, forma y composición bien definidos.^[1] Para la preparación de materiales híbridos es necesaria la combinación adecuada de unidades estructurales de naturaleza orgánica e inorgánica, existiendo la posibilidad de emplear precursores en los que ya se encuentran conectados, previamente al proceso de síntesis, dichos fragmentos.

1.2.1 Unidades estructurales inorgánicas

Normalmente, para la obtención de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, tanto de Clase I como de Clase II, es necesaria la incorporación en la red cristalina de una de las siguientes unidades estructurales de naturaleza inorgánica: silanos y sus derivados, especies metálicas, entre las que se incluyen las nanopartículas, y láminas de naturaleza inorgánica (Figura 1.4).

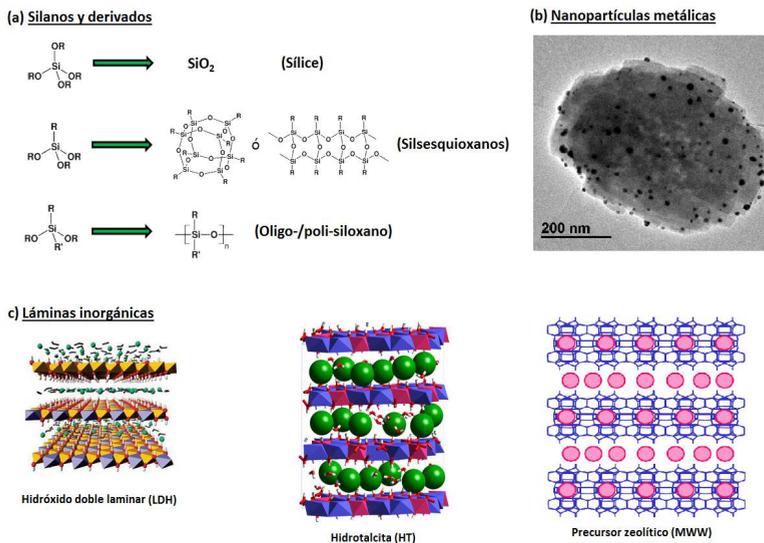


Figura 1.4. Unidades estructurales inorgánicas: (a) silanos y derivados, (b) nanopartículas metálicas y (c) sólidos laminares inorgánicos.

Silanos y sus derivados

Los materiales sólidos de naturaleza inorgánica más convencionales, en su mayoría, se obtienen a partir de precursores sólidos mediante procesos químicos a temperaturas elevadas (p.ej. cerámicas), lo cual es incompatible con la presencia de grupos orgánicos debido a su descomposición a dichas temperaturas. De modo que, la mayor parte de los materiales híbridos organosilíceos de Clase II se obtienen a partir de derivados tipo siloxano que reaccionan *in situ*, bien entre sí o bien con otras unidades estructurales, a través de procesos sol-gel. Este proceso está basado en la hidrólisis y policondensación de pequeñas moléculas que forman estructuras poliméricas a partir de la pérdida de sus sustituyentes (Figura 1.5). En la mayoría de los casos, se utilizan precursores de composición general $R_{4-n}SiX_n$ ($n= 1-4$, $X= OR'$ o halógeno) en los que el enlace Si-X se hidroliza para formar grupos silanoles que, posteriormente, condensan para formar enlaces Si-O-Si, dando lugar a la polimerización y formación de un gel. La gran ventaja que presenta el proceso sol-gel es que, cuando intervienen precursores de tipo siloxano modificados orgánicamente, la gran estabilidad del enlace Si-C permite la incorporación de una gran variedad de grupos orgánicos funcionales en el entramado estructural de los materiales híbridos formados.

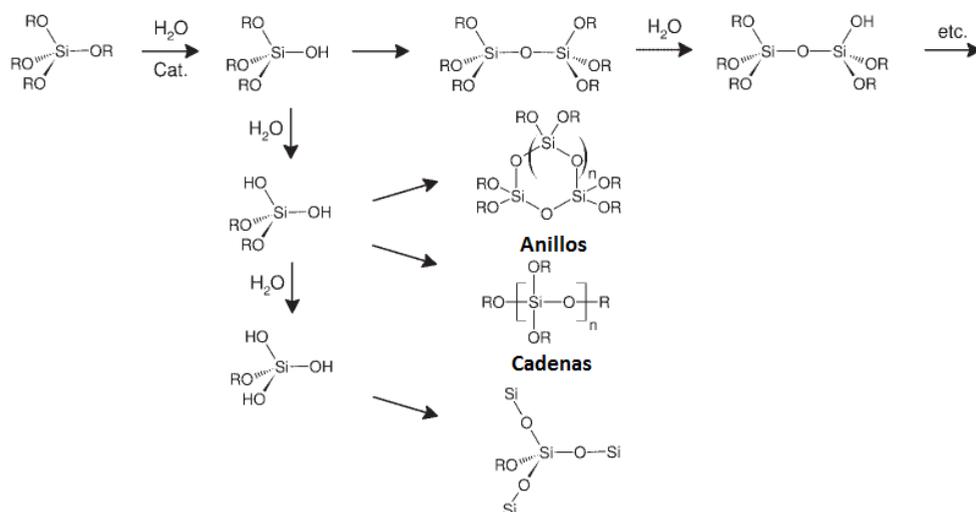


Figura 1.5. Reacciones fundamentales del proceso sol-gel a partir de tetraalcoxisilanos como precursores inorgánicos.

Especies metálicas

En la bibliografía, existe una gran variedad de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos obtenidos a partir de clústeres metálicos o nanopartículas como unidades estructurales formando parte de la red cristalina.

Normalmente, los clústeres metálicos consisten en agrupaciones de átomos de composición bien definida que contienen exclusivamente metales puros o una mezcla de metales y otros elementos. Después de los átomos, los clústeres metálicos constituyen las “unidades atómicas” más elementales de la naturaleza y se caracterizan porque su tamaño es comparable a la longitud de onda de Fermi del electrón, lo que los convierte en el puente entre los átomos y las nanopartículas con propiedades que difieren mucho entre ambos.^[9] Dentro de este grupo destacan los clústeres metálicos que se forman directamente durante el proceso de síntesis, de manera que, mediante interacciones coordinativas de los mismos con espaciadores orgánicos multidentados, dan lugar a la formación de complejos organometálicos, los cuales son empleados como unidades estructurales para la formación de materiales híbridos de Clase II basados en redes cristalinas metal-orgánicas (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) o de polímeros de coordinación (Figura 1.6a y b).^[10]

Por otra parte, las nanopartículas metálicas también se han utilizado frecuentemente para la obtención de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, las cuales son generadas *in situ* durante el proceso de preparación o bien incorporadas a través de procesos post-síntesis. Para ello, normalmente, se han soportado de forma directa en el seno de matrices porosas poliméricas por medio de métodos de impregnación, deposición y/o precipitación.^[11-16] Otra posibilidad ha sido la funcionalización de nanopartículas metálicas con grupos orgánicos superficiales actuando como eslabones estructurales, los cuales facilitan, posteriormente, su integración en redes híbridas porosas (Figura 1.6c).^[17, 18]

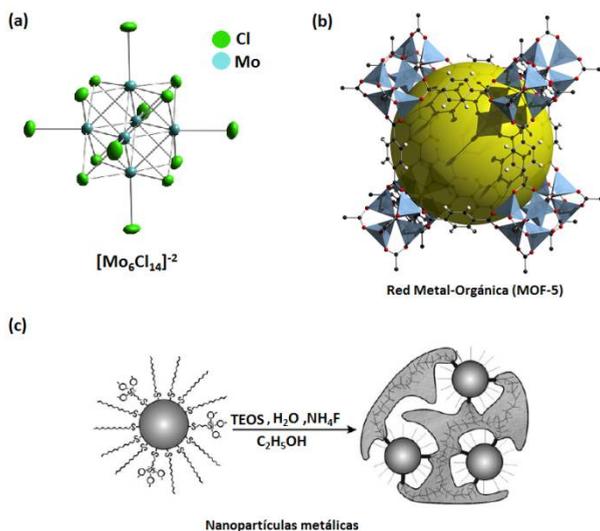


Figura 1.6. Especies metálicas como unidades estructurales inorgánicas: (a) clúster metálico $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, (b) clúster metálico $[\text{ZnO}_4]^{+6}$ (azul) formando parte de la red metal-orgánica MOF-5 y (c) nanopartículas metálicas funcionalizadas con grupos orgánicos para su empleo como unidades estructurales en la obtención de materiales híbridos.

Láminas inorgánicas

En general, los sólidos que presentan una organización laminar están constituidos por átomos ligados fuertemente en dos direcciones del espacio dando lugar a láminas, las cuales, a su vez, interaccionan débil y perpendicularmente entre sí mediante fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno. La región existente entre las láminas, en la que se establecen dichas interacciones débiles, recibe el nombre de espacio interlamina. ^[19] Esta disposición estructural está presente en un elevado número de materiales laminares inorgánicos, desde arcillas o silicatos a otros materiales con estructuras más complejas, tales como hidróxidos dobles laminares o zeolitas (Figura 1.4c).

En la bibliografía, existe una gran variedad de precursores laminares ordenados, con distintas propiedades físico-químicas, que han sido empleados como unidades estructurales inorgánicas y que sirven como punto partida para generar materiales híbridos con diferentes propiedades y funcionalidades. La gran versatilidad mostrada por los materiales laminares, así como su capacidad de hidratación e intercambio iónico, ha permitido preparar sólidos híbridos de Clase I mediante la simple incorporación de moléculas orgánicas, en el espacio interlamina, a través de técnicas de adsorción o intercambio. Por otra parte, el ensamblaje directo entre fragmentos orgánicos y láminas inorgánicas a través de enlaces covalentes o su incorporación, a modo de pilares localizados en el espacio interlamina, ha permitido la generación de materiales híbridos

estables, robustos e irreversibles de Clase II con diferentes funcionalidades aisladas en su estructura.^[20-22]

1.2.2 Unidades estructurales orgánicas

La preparación más simple de materiales híbridos viene dada por la incorporación de pequeñas moléculas orgánicas en las cavidades de matrices inorgánicas porosas. No obstante, se han empleado moléculas más complejas, tales como oligómeros, polímeros o, incluso, enzimas como componentes de materiales híbridos. Entre las principales unidades estructurales de naturaleza orgánica se encuentran moléculas de reducidas dimensiones, macromoléculas y otro tipo de unidades discretas que se detallarán a continuación.

Moléculas orgánicas de dimensiones reducidas

El origen de los materiales híbridos reside en la modificación de redes inorgánicas cristalinas por la inclusión de moléculas orgánicas simples. Para la preparación de materiales híbridos de Clase I, en los que las moléculas orgánicas se han incorporado en el interior de cavidades o canales porosos de matrices inorgánicas a través de fenómenos de adsorción o interacciones electroestáticas, la polaridad de la molécula orgánica que se pretende introducir y el grado de hidrofobicidad de la matriz inorgánica con la que interactúa tienen un papel fundamental, lo que determinará posibles problemas de separación de fases en los materiales finales y la efectividad global del proceso. Por otra parte, la posibilidad de modificar la composición química de las moléculas orgánicas con grupos hidrolizables, tales como alcoxisilanos o halogenosilanos, facilita su integración en el entramado estructural inorgánico a través de procesos sol-gel, lo que permite preparar materiales híbridos de Clase II con incorporación de una gran variedad de grupos orgánicos funcionales en la red estructural (Figura 1.7).

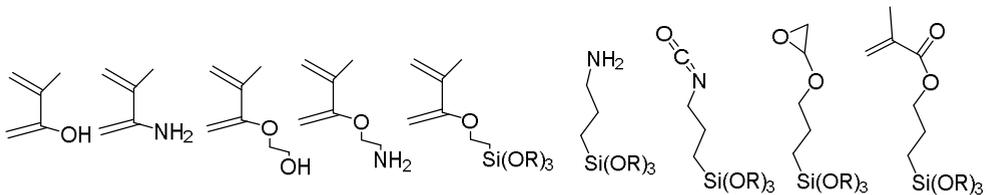


Figura 1.7. Ejemplos de moléculas orgánicas modificadas que interactúan de manera óptima con matrices inorgánicas hidrófilas.

Macromoléculas

Dentro del grupo de las macromoléculas se incluyen una gran variedad de compuestos, tales como oligómeros, polímeros, así como otro tipo de moléculas de origen biológico, como por ejemplo, las enzimas (Figura 1.8). Estas macromoléculas presentan solubilidades muy diferentes dependiendo de la naturaleza del disolvente, siendo, en la mayoría de los casos, muy inferior a la mostrada por los monómeros que lo constituyen. No obstante, muchos de los mecanismos de formación de materiales híbridos se basan en la química del disolvente, tales como el proceso sol-gel o la formación de nanopartículas, por lo que es necesaria la elección de un disolvente adecuado que facilite la interacción entre las moléculas orgánicas y la matriz inorgánica, con el fin de obtener materiales híbridos homogéneos y sin separación entre las fases que lo constituyen. Con el objetivo obtener materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de elevada estabilidad, aunque no intervengan enlaces covalentes para conectar las distintas unidades estructurales, se han empleado surfactantes tipo bloque polimérico (*block copolymers*), constituidos por segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, que actúan como compatibilizadores entre los dos componentes facilitando el ensamblaje iónico entre especies orgánicas e inorgánicas de diferente naturaleza.^[1, 23]

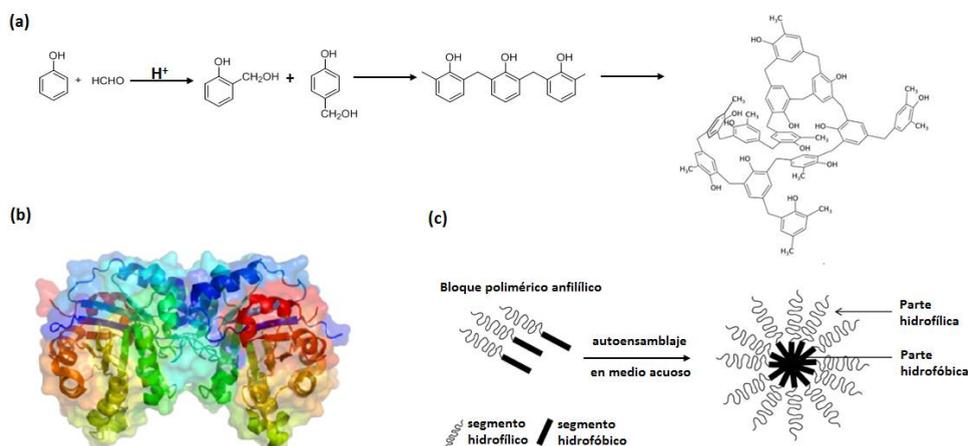


Figura 1.8. Ejemplos de moléculas orgánicas que intervienen en la formación de materiales híbridos: (a) síntesis de un polímero plástico (baquelita) a partir de fenol y formaldehído, (b) enzima (triosafosato isomerasa) y (c) surfactante tipo bloque polimérico.

Unidades discretas de naturaleza orgánica

Recientemente, se han preparado materiales híbridos orgánicos-inorgánicos a partir de la interacción adecuada entre compuestos o matrices inorgánicas y unidades discretas de naturaleza orgánica, tales como láminas de grafito (2D), nanotubos de carbono (1D) o fullerenos (OD) (Figura 1.9a).

En el caso concreto de los nanotubos de carbono, dada la alta superficie específica que presentan, así como sus excepcionales propiedades físicas, eléctricas, mecánicas y térmicas, se han considerado, recientemente, como unidades estructurales adecuadas para la incorporación de especies inorgánicas en su entramado. En un principio, se prepararon materiales híbridos de Clase I mediante la inclusión de especies metálicas en sus cavidades internas, principalmente óxidos, carburos y nanopartículas metálicas.^[24-26] Además, a través de diferentes técnicas, tales como la reducción electroquímica de sales metálicas, deposición química en fase vapor (CVD) o procesos sol-gel, se depositaron especies metálicas^[27, 28] y moléculas orgánicas aromáticas^[29, 30], tales como derivados de pireno o porfirinas, directamente sobre la superficie externa de los nanotubos de carbono. Sin embargo, aunque estos materiales híbridos mostraron una mejora de sus propiedades como fotocatalizadores, electrocatalizadores o sensores, no encontraron gran número de aplicaciones debido a su baja homogeneidad, la presencia de altos niveles de impurezas o la reducida e insuficiente incorporación de especies inorgánicas en su estructura.^[31] Posteriormente, con el objetivo de superar tales inconvenientes y aprovechando el elevado número de grupos carbonilos y carboxílicos que presentan los nanotubos de carbono en su superficie, se prepararon materiales híbridos de Clase II mediante su ensamblaje directo con nanopartículas funcionalizadas a través de ligandos orgánicos, lo que permitió obtener materiales híbridos irreversibles y estables con un elevado potencial como biosensores u otras aplicaciones biomédicas (Figura 1.9b).^[32, 33]

Por otra parte, en el caso de las láminas gráficas o grafeno, el elevado número de centros funcionales presentes en su superficie, tales como alcoholes/fenoles, carbonilos/quinonas, epóxidos y ácidos carboxílicos, junto con la versatilidad propia asociada a los precursores laminares, las convierte en unidades estructurales idóneas para la obtención de materiales híbridos con múltiples aplicaciones, gracias a que exhiben unas propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas únicas entre todos los materiales de naturaleza orgánica. De forma análoga a los nanotubos de carbono, en los últimos años, se han obtenido materiales híbridos por interacción electroestática o covalente de láminas de grafito con una gran variedad de especies inorgánicas, tales como nanopartículas metálicas, óxidos, nitruros, calcogenuros metálicos, sílice o complejos organometálicos. Estos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos han encontrado múltiples aplicaciones en

Capítulo 1-Introducción

diferentes áreas tecnológicas, como el almacenamiento de energía, catálisis, electrónica, medicina o protección del medioambiente (Figura 1.9c).^[34-36]

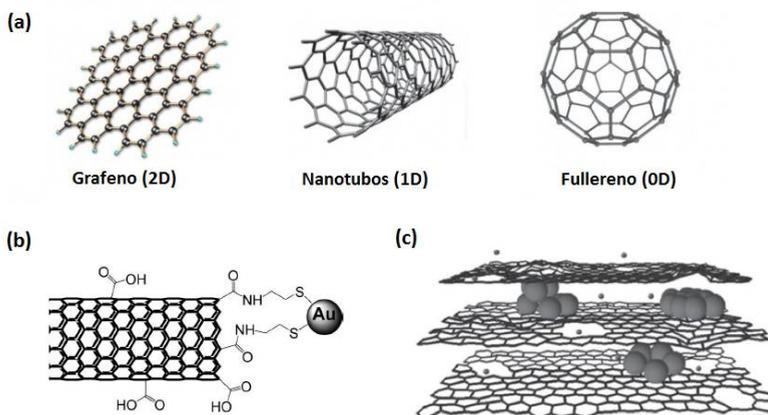


Figura 1.9. (a) Unidades discretas de estructura de naturaleza orgánica, (b) representación esquemática de nanotubos de carbono funcionalizados con nanopartículas metálicas a través de ligandos orgánicos y (c) representación esquemática de un material híbrido formado por grafeno y nanopartículas de sílice.

1.2.3 Unidades estructurales orgánicas-inorgánicas: monosilanos y disilanos

Por último, un tercer tipo de unidades estructurales empleadas para la generación de materiales híbridos serían aquellas en las que los diferentes segmentos orgánicos e inorgánicos se encuentran previamente enlazados a escala molecular, a través de interacciones covalentes, constituyendo el monómero de partida. La utilización de este tipo de unidades estructurales en el proceso de síntesis facilita la preparación de materiales híbridos estables, homogéneos e irreversibles de Clase II, dado que la interacción covalente entre los fragmentos orgánicos e inorgánicos se traslada directamente desde el monómero inicial hasta el sólido finalmente obtenido. Es por ello que, el uso de este tipo de unidades estructurales permite combinar las propiedades de ambos segmentos dando lugar a la formación de materiales híbridos con composiciones completamente nuevas y propiedades únicas, evitando, además, la separación entre las distintas fases que componen el material gracias a su efectiva integración en la red estructural.^[37, 38]

Durante los apartados previos, cuando se han descrito las principales unidades estructurales orgánicas e inorgánicas, ya se ha avanzado, en cierta forma, la posibilidad de modificar los precursores de partida, ya sea previamente o bien *in situ* durante el mismo proceso de síntesis. Concretamente, este es el caso de los complejos organometálicos, los

cuales son empleados como unidades estructurales en la preparación de materiales metal-orgánicos tipo MOF y polímeros de coordinación, o los monómeros organosilíceos, preparados a través de la modificación orgánica de silanos. Dentro de este último grupo, destacan los monosilanos y disilanos (también llamados silsesquioxano tipo *punte*), los cuales son empleados, a través de procesos sol-gel o auto-ensamblaje molecular, para la obtención de materiales híbridos de Clase II con una gran variedad de funcionalidades incorporadas en su estructura. La ventaja más destacada que presentan estas unidades estructurales orgánicas-inorgánicas es la versatilidad procedente del grupo orgánico enlazado covalentemente al grupo trialcoxisilil polimerizable (Figura 1.10). Este grupo orgánico puede variar su longitud, rigidez, geometría y funcionalidad, lo que permite preparar materiales estables e irreversibles con diferentes propiedades y estructuras porosas sin presentar problemas interfaciales. Otra de las características más interesantes que presentan estas unidades estructurales es su relativa facilidad de preparación, siendo las más habituales la siliación de haluros aromáticos, la hidrosililación de dienos o, directamente, el tratamiento de organotrialcoxisilanos con grupos amino o alquil-isocianato.^[37, 39]

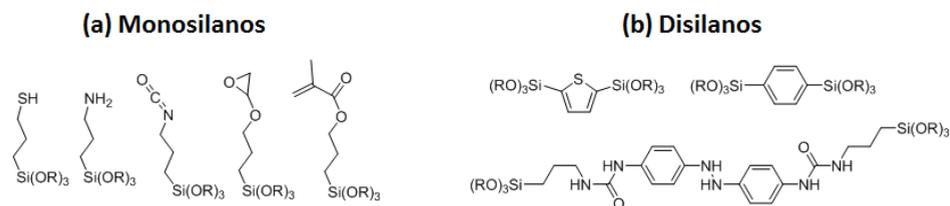


Figura 1.10. Ejemplos de unidades estructurales orgánicas-inorgánicas empleadas para la preparación de materiales híbridos: (a) monosilanos y (b) disilanos.

Tal como muestra la Figura 1.10, los monosilanos y disilanos, de fórmula general $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ y $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si-R-Si}(\text{OR}')_3$, respectivamente, presentan un grupo funcional orgánico (R) y grupos alcóxidos terminales, donde R' corresponde a los grupos metilo o etilo hidrolizables. Tal como se comentó previamente en el apartado 1.2.1, también se han sintetizado numerosos materiales híbridos a partir de precursores organosilíceos conteniendo grupos halurosilano hidrolizables. Sin embargo, los grupos halógeno terminales son altamente reactivos y presentan velocidades de hidrólisis varios órdenes de magnitud más rápida durante el proceso sol-gel. Por este motivo, es preferible el empleo de unidades organosilíceas con grupos alcóxido terminales, ya que generan materiales híbridos con mayor orden estructural y una distribución más homogénea entre los distintos segmentos, orgánicos e inorgánicos, que lo componen.

1.3 Métodos de síntesis

Durante la revisión de las principales unidades estructurales, se ha comentado brevemente como la preparación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos estables e irreversibles de Clase II implica el ensamblaje directo entre las diferentes unidades estructurales o la generación *in situ* de éstas durante el proceso de síntesis. Estos dos métodos de síntesis han resultado los más efectivos para la obtención de materiales híbridos en los que los fragmentos orgánicos e inorgánicos que lo constituyen se encuentran combinados a escala nanométrica, evitando, con ello, la separación entre fases y sus consecuentes problemas interfaciales.

1.3.1 Ensamblaje directo

Este método de síntesis permite la preparación de materiales híbridos por unión directa entre diferentes unidades estructurales previamente formadas, de manera que, los precursores mantienen, al menos parcialmente, su integridad original en el material final. Entre los casos más relevantes de materiales híbridos obtenidos por ensamblaje directo de sus unidades estructurales destacan las nanopartículas o nanoclústeres metálicos con grupos orgánicos anclados en su superficie, así como los sólidos laminares de naturaleza inorgánica que presentan monosilanos funcionalizados anclados en su superficie externa o disilanos intercalados en el espacio interlaminar a modo de pilares orgánicos (Figura 1.11). Este método de síntesis presenta la gran ventaja, respecto al método de síntesis por formación *in situ* de las unidades estructurales, de permitir un diseño *a priori* bastante acertado del material final que se va a obtener, en el cual las propiedades morfológicas y fisico-químicas de los precursores se mantienen prácticamente invariables.^[1, 22, 40]

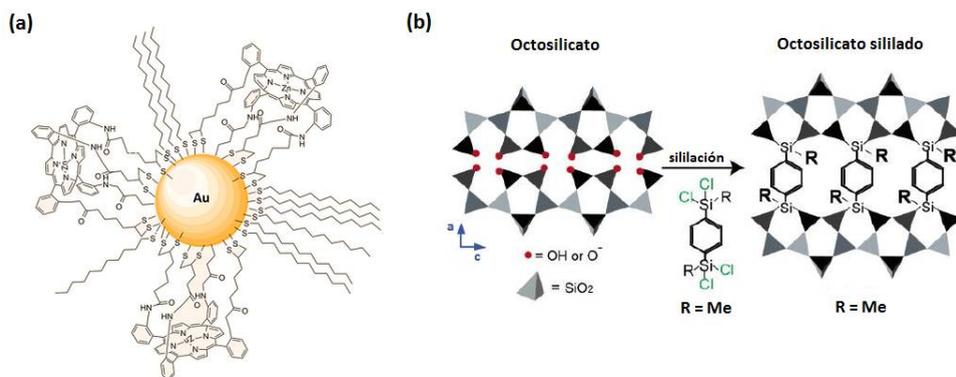


Figura 1.11. Materiales híbridos obtenidos por ensamblaje directo de sus unidades estructurales: (a) nanopartícula de oro con grupos orgánicos y complejos organometálicos anclados en su superficie y (b) intercalación de disilanos a modo de pilares entre las láminas inorgánicas de octosilicato.

1.3.2 Formación *in situ* de unidades de estructura

En este caso, la preparación de materiales híbridos se lleva a cabo a través de la generación *in situ* de una o varias de las unidades estructurales que intervienen durante el proceso de síntesis, las cuales acaban integrándose en el entramado estructural de los sólidos finales. Entre los ejemplos más representativos de generación *in situ* de eslabones estructurales durante el proceso de síntesis, destacan la formación de complejos organometálicos y la formación de unidades inorgánicas silíceas a través de procesos sol-gel. Por su parte, este método de síntesis permite obtener materiales híbridos con un elevado control de pureza y composición química de los sólidos finales. A diferencia del método de síntesis por ensamblaje directo, los materiales obtenidos, en general, exhiben propiedades que se diferencian sustancialmente de las presentadas por los precursores originales, donde las condiciones de síntesis empleadas durante el proceso de preparación tienen una gran influencia sobre las propiedades finales de los materiales obtenidos.

Tal como se comentó a lo largo del apartado 1.2.1, normalmente, los procesos sol-gel han sido empleados para la preparación de materiales híbridos organosilíceos a partir de siloxanos modificados orgánicamente, de forma previa al proceso de síntesis, que reaccionan *in situ*, bien entre sí o bien con otras unidades estructurales. El uso de unidades estructurales orgánicas-inorgánicas, tales como monosilanos o disilanos, facilita la incorporación de fragmentos orgánicos formando parte de la red estructural organosilíceica, ya que los enlace Si-C se suelen preservar, en su mayoría, durante las etapas de hidrólisis y condensación de los grupos alcóxido terminales, los cuales se hidrolizan para formar grupos silanoles (Si-OH) que condensan entre sí para generar enlaces Si-O-Si que dan lugar a la polimerización y formación del gel (Figura 1.12).

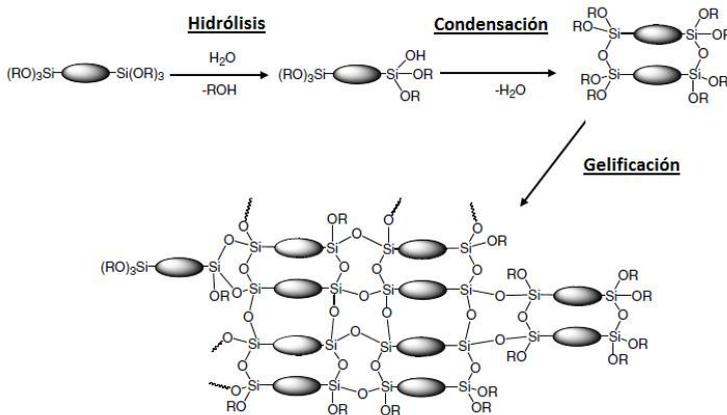


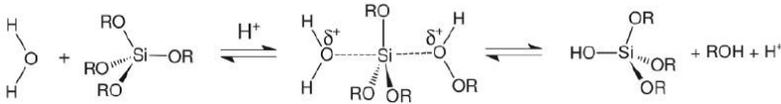
Figura 1.12. Proceso sol-gel a partir de un disilano como unidad estructural orgánica-inorgánica.

Capítulo 1-Introducción

Durante las primeras etapas de este proceso sol-gel, se forman especies oligoméricas, polímeros e, incluso, compuestos cíclicos en forma de coloides que constituyen el denominado *sol*. Después de esto, aparecen partículas sólidas que se ensamblan entre sí para formar el *gel*. Por otra parte, su mecanismo de reacción está catalizado por ácidos y bases que influyen en la velocidad del proceso de condensación. Así, cuando el proceso sol-gel tiene lugar a pHs entre 2.5 y 4.5, es decir, el punto isoeléctrico de la sílice, el mecanismo de reacción es más lento, de manera que, modificando el pH del medio se incrementa la velocidad del proceso (Figura 1.13). Sin embargo, el pH no sólo tiene un papel determinante en la velocidad del proceso sino que también tiene una gran influencia en la morfología, propiedades texturales y homogeneidad de los materiales finales obtenidos. Concretamente, los materiales preparados en medio ácido favorecen la formación de un gran número de partículas individuales en los primeros instantes, las cuales se aglomeran en pequeños clústeres en etapas sucesivas. Sin embargo, cuando la síntesis se lleva a cabo en medio básico, desde el inicio se observa un proceso de ensamblaje entre las diferentes partículas silíceas formadas en el *sol*. Normalmente, los catalizadores empleados para este proceso sol-gel son HCl, NaOH o NH₄OH, aunque también pueden llevarse a cabo en medio fluoruro, el cual permite realizar la hidrólisis y condensación a pHs cercanos a la neutralidad, a temperaturas relativamente bajas y en tiempos extremadamente cortos. Finalmente, con el objetivo de conseguir la condensación total de las especies silíceas generadas, es necesaria una etapa final de secado o envejecimiento que permita la eliminación del disolvente ocluido (agua y/o alcohol), así como la polimerización completa de todos los grupos silanoles presentes en la estructura. Esta última etapa también puede llevarse a cabo en condiciones hidrotermales.

Por tanto, los parámetros de síntesis que intervienen en un proceso sol-gel, tales como pH, tipo de disolvente, tiempo de gelificación o naturaleza del catalizador, tienen una gran influencia sobre las propiedades de los materiales híbridos formados. Es por ello que, es necesario la optimización de las condiciones de síntesis que permitan la preparación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con una distribución homogénea y sin separaciones interfaciales entre los distintos segmentos que los constituyen.

Catálisis ácida



Catálisis básica

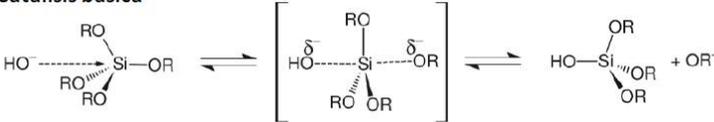


Figura 1.13. Diferentes mecanismos de reacción según el tipo de catalizador utilizado en el proceso sol-gel.

1.4 Principales materiales híbridos

Durante esta introducción general, se han identificado, principalmente, dos tipos de unidades estructurales orgánicas-inorgánicas que permiten la generación de materiales híbridos de Clase II: los complejos organometálicos, formados durante el proceso de síntesis, y los monómeros organosilíceos, concretamente, monosilanos y disilanos, los cuales se forman previamente al proceso de síntesis a través de la modificación orgánica de silanos o la alteración química de moléculas orgánicas con grupos hidrolizables (alcoxilano o halurosilano). El empleo de este tipo de precursores orgánicos-inorgánicos permite la preparación de dos tipos de familias de materiales híbridos, los sólidos metal-orgánicos (MOFs) y los híbridos organosilíceos, partiendo de complejos organometálicos y monómeros organosilíceos, respectivamente. Además, dentro de los materiales híbridos de Clase II, cabe destacar un amplio número de materiales orgánicos-inorgánicos que se obtienen a partir de precursores laminares inorgánicos, previamente sintetizados, por la intercalación o ensamblaje directo de silanos modificados que se sitúan y estabilizan en la región interlaminares. Así, en la Figura 1.14 se muestra un resumen de las principales familias de materiales híbridos de Clase II existentes y los sólidos que derivan de ellas, clasificados en función del tipo de unidades estructurales que intervienen y la metodología de síntesis empleada.

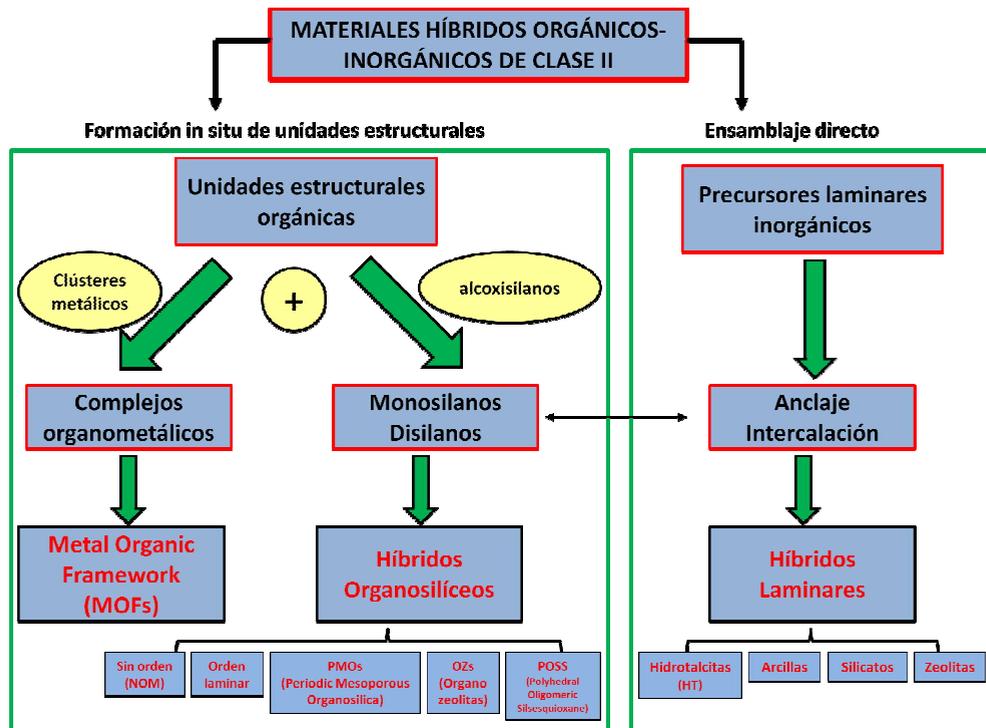


Figura 1.14. Clasificación de los materiales híbridos de Clase II más representativos en función de las unidades estructurales que los constituyen y del mecanismo de síntesis utilizado para su preparación.

1.4.1 Materiales basados en redes estructurales metal-orgánicas (MOFs)

El término polímero de coordinación (*Coordination Polymer*, CP) fue inicialmente introducido tratando de agrupar a todos aquellos materiales que presentan una estructura, cristalina o amorfa, formada por nodos inorgánicos, cationes metálicos o clústeres, conectados entre sí por ligandos orgánicos multidentados actuando como espaciadores.^[41] Los polímeros de coordinación adquirieron una relevancia destacada a final de los años 90 cuando inicialmente Robson^[42] y, a continuación, los grupos liderados por Yaghi,^[43, 44] Kitawaga^[45] y Férey,^[46] entre otros, desarrollaron conjuntamente una nueva subfamilia de materiales híbridos metal-orgánicos que poseían una estructura cristalina con un sistema de poros de dimensiones estrictamente regulares y accesible a moléculas adsorbidas. A esta subfamilia de polímeros de coordinación se les denominó, desde entonces, materiales híbridos Metal-Orgánicos estructurados (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs).

Por razones prácticas, Yaghi y col. propusieron hacer una clara distinción entre la nueva subfamilia de MOFs y el resto de polímeros de coordinación al tener en cuenta la energía de enlace establecida entre el metal y los ligandos orgánicos.^[47] En concreto, el

término MOF hace referencia a la subfamilia de materiales híbridos metal-orgánicos ordenados, cristalinos y porosos, que presentan una estructura cristalina mono-, bi- o tridimensional sostenida por interacciones metal-ligando fuertes, siendo mucho más fuertes que las que se encuentran, normalmente, en otros polímeros de coordinación amorfos y no porosos. Por lo que, la existencia simultánea de cristalinidad y porosidad permanente de los MOFs los convierte en una clase de materiales muy atractiva para un gran número de aplicaciones, lo que ha propiciado su fuerte desarrollo en los últimos años.

El enorme interés que han atraído los MOFs es en gran medida debido a la elevada versatilidad de su naturaleza modular para construir estructuras por auto-ensamblaje, ofreciendo la posibilidad de diseñar una gran variedad de nuevos materiales mediante la combinación de bloques inorgánicos y espaciadores orgánicos emulando un juego de Lego® molecular. Así, es posible variar, por una parte, la longitud, funcionalidad, conectividad (ángulo de unión), entorno químico y quiralidad del ligando orgánico y, por otra, la coordinación y entorno químico del nodo inorgánico. Con respecto al componente metálico, se han incorporado diferentes tipos de átomos metálicos con sus estados de oxidación estables, tales como alcalinos, alcalino-térreos, metales de transición y tierras raras. Por otra parte, el número de moléculas orgánicas que pueden utilizarse como ligandos para la preparación de MOFs es prácticamente ilimitado, aunque normalmente se prefieren moléculas orgánicas rígidas con uno o múltiples grupos funcionales, tales como carboxilato, imidazolato, pirazolato, triazolato, tetrazolato, piridina, pirimidina o pirazina (Figura 1.15). Es por ello que, esta enorme versatilidad ha permitido preparar más de 13000 tipos de redes cristalinas basadas en la interacción coordinativa entre especies metálicas y ligandos orgánicos.^[48]

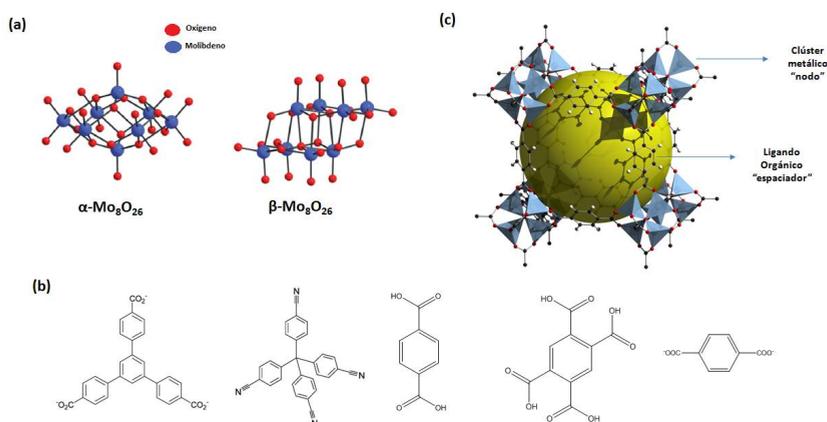


Figura 1.15. Algunos ejemplos de: (a) clústeres metálicos, (b) ligandos orgánicos bi y multidentados que pueden coordinarse con clústeres metálicos para formar MOFs, (c) representación esquemática de la estructura básica de una red cristalina metal-orgánica tipo MOF (MOF-5).

Capítulo 1-Introducción

Como ya se ha comentado anteriormente, en el caso de los MOFs, durante el proceso de síntesis se generan *in situ* nodos estructurales metálicos que forman, de manera inmediata, complejos organometálicos al reaccionar con los correspondientes espaciadores orgánicos, constituyendo las unidades básicas de estructura de las redes metal-orgánicas (Figura 1.15c). Normalmente, el auto-ensamblaje de las diferentes unidades estructurales se realiza a través de un proceso solvotermal, empleando disolventes polares, tales como etanol o derivados de la formamida, temperaturas superiores a los 100°C y bases fuertes para llevar a cabo la desprotonación de los grupos carboxílicos, lo cuales están, en general, presentes en la mayoría de ligandos orgánicos, facilitando así su interacción coordinativa con los clústeres metálicos.

En lo que concierne a las posibles aplicaciones de los MOFs, el foco de atención se centró, inicialmente, en la separación y almacenamiento de gases debido a la elevada porosidad que ofrecen estos materiales, con áreas superficiales de hasta $7.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y volúmenes específicos de poro cercanos a $4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, además de exhibir una amplia variedad de dimensiones y topologías de poro.^[49] De hecho, el reto por conseguir nuevos MOFs con área superficial y volumen de poro cada vez mayores originó una intensa investigación que supuso un mejor conocimiento sobre el diseño y síntesis de estos nuevos materiales como adsorbentes. Además de la separación y el almacenamiento de gases,^[50, 51] durante la última década se han explorado muchas otras posibles aplicaciones de los MOFs, basándose en sus propiedades físicas y químicas. Estas aplicaciones incluyen entre otras su uso como: (i) nanomateriales luminiscentes,^[52] magnéticos,^[53] semiconductores y conductores protónicos; (ii) sensores;^[54] (iii) nano-transportadores biocompatibles para la liberación de fármacos y otras aplicaciones biomédicas;^[55] (iv) componente activo en membranas de separación,^[56] y (v) catalizador heterogéneo con centros activos bien definidos (Figura 1.16).^[10, 57]

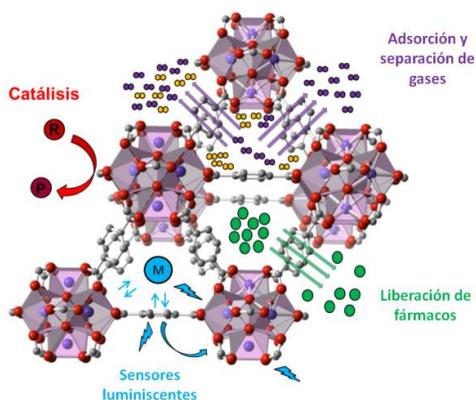


Figura 1.16. Representación esquemática de un MOF y sus posibles aplicaciones.

En el campo de la catálisis, la naturaleza modular de los MOFs y el ajuste preciso sobre su composición química permiten un gran control sobre el diseño de nuevos catalizadores sólidos que contienen centros activos bien definidos. Además, el ensamblaje modular de nodos y espaciadores en los MOFs puede resultar muy útil para conseguir materiales mesoporosos, ya que una manera simple de “expandir” la estructura del MOF y, por lo tanto, el tamaño de su poro, consiste en incrementar la longitud del ligando orgánico mientras se mantiene la simetría de este elemento de unión.^[58, 59] Sin embargo, estos materiales muestran serias limitaciones que dificultan su uso en ciertas reacciones o bajo determinadas condiciones de reacción, ya que presentan una estabilidad térmica y química relativamente baja, especialmente cuando se comparan con sólidos inorgánicos porosos.^[57]

1.4.2 Materiales híbridos organosilíceos

El empleo de moléculas de silanos modificados orgánicamente, dando lugar a la formación de monosilanos y disilanos como precursores, ha permitido la obtención de una gran variedad de sólidos híbridos organosilíceos con diferente organización estructural, funcionalidades y propiedades texturales específicas (Figura 1.17).

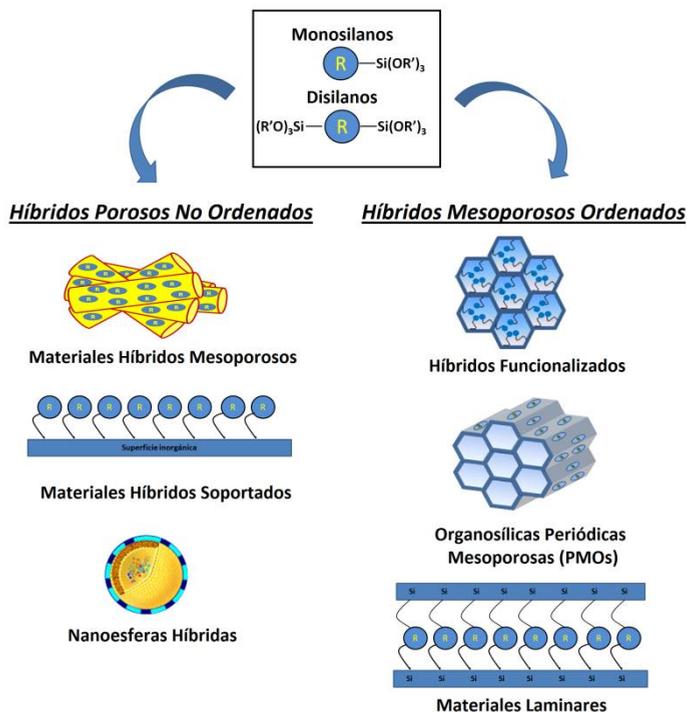


Figura 1.17. Materiales organosilíceos obtenidos a partir de monosilanos y disilanos funcionalizados.

Capítulo 1-Introducción

Tradicionalmente, los monosilanos se han empleado como *modificadores* de la red estructural silícea en la que se incorporan, introduciendo, en ocasiones, funcionalidades adicionales y, actuando, en tal caso, como *funcionalizadores*. Normalmente, estos monosilanos son incorporados a la red silícea mediante su anclaje a los grupos silanoles superficiales presentes en los sólidos, lo que supone una distribución poco homogénea y un bloqueo parcial de los canales y cavidades internas de los materiales. Sin embargo, como alternativa a los convencionales monosilanos, se emplearon disilanos como unidades estructurales orgánicas-inorgánicas, lo que permitió su incorporación como parte del entramado estructural, integrándose en sus paredes cristalinas en lugar de estar colgando de la superficie de las mismas hacia las cavidades o canales porosos. Es por ello que, el empleo de disilanos como unidades estructurales tiene una doble misión en la preparación de materiales híbridos organosilíceos, tanto estructural como funcional, permitiendo una distribución homogénea y ordenada de los centros activos en la estructura del sólido. Así, el uso de disilanos como unidades estructurales permite la generación de una gran variedad de sólidos orgánicos-inorgánicos que presentan diferentes propiedades y estructuras (Figura 1.14).

Concretamente, el empleo de disilanos como precursores organosilíceos en procesos sol-gel, ya sea en medio ácido, básico o neutro (ruta con NH_4F), así como en ausencia de agentes directores de estructura, permite la obtención de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con una elevada homogeneidad y alto contenido de grupos orgánicos funcionales como parte integrante de su red estructural. Sin embargo, aunque estos materiales presentan una estructura amorfa y carente de orden a largo alcance, en algunos casos, presentan una elevada accesibilidad y una estrecha distribución del tamaño de poro en el rango del mesoporo.^[60-62] Siguiendo una metodología similar, se han obtenido materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con organización laminar a partir del ensamblaje molecular de precursores organosilíceos, en este caso, tanto a partir de monosilanos como de disilanos. Este tipo de auto-ensamblaje está basado en las reacciones de hidrólisis y policondensación entre grupos alcóxido terminales a través de procesos sol-gel, viéndose favorecido por las interacciones lipofílicas, de tipo Van der Waals o por puentes de hidrógeno, que se establecen entre las cadenas alquílicas presentes en las moléculas organosilíceas.^[63-69]

Por otra parte, entre todos los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos obtenidos a partir de disilanos como precursores, los más relevantes y estudiados en la bibliografía han sido las organosilíceas periódicas mesoporosas (PMOs). En el año 1999, tres grupos de investigación, liderados por Inagaki,^[70] Ozin^[71] y Stein,^[72] sintetizaron independientemente este tipo de materiales a partir de la hidrólisis y condensación de disilanos como fuente organosilícea. De modo que, a través de procesos sol-gel y en

presencia de surfactantes, se consiguieron incorporar covalentemente fragmentos orgánicos directamente en el interior de la estructura de las paredes de los materiales mesoporosos. Este tipo de materiales híbridos, de forma análoga a los materiales mesoporosos convencionales, se caracterizan por presentar una organización periódica de su sistema poroso con una estrecha distribución del diámetro de poro, además de presentar las ventajas adicionales asociadas a la distribución homogénea de fragmentos orgánicos insertados en su estructura sin el bloqueo parcial de sus canales.^[73] La incorporación de unidades orgánicas en la estructura de estos materiales, los convierte en prometedores candidatos para diferentes campos de aplicación, tales como adsorción, cromatografía, almacenaje, electrónica, magnetismo o fotoluminiscencia.^[74] Sin embargo, es en el ámbito de la catálisis donde han encontrado un mayor número de aplicaciones debido a la posibilidad de insertar diferentes grupos funcionales en su estructura porosa, mejorando con ello su estabilidad y reutilización. Así, gracias a la capacidad de introducir diferentes centros activos a partir de disilanos específicos, se han podido incorporar funciones ácidas,^[75] básicas,^[76] redox,^[77] especies quirales^[78] o incluso la combinación de varias de ellas,^[79, 80] generándose, por lo tanto, catalizadores híbridos multifuncionales con organocatalizadores altamente específicos estabilizados en su estructura.

Partiendo de una idea similar a los PMOs, el empleo de disilanos, bajo condiciones de síntesis hidrotermales y presencia de agentes directores de estructura, permitió obtener materiales híbridos orgánicos-inorgánicos en tres dimensiones con una organización y estructura similar a la zeolítica. Estas organozeolitas (OZs) combinan las características texturales y morfológicas propias de los materiales zeolíticos convencionales, junto con las propiedades hidrófobas-hidrófilas asociadas a la presencia de segmentos orgánicos en la red zeolítica. Sin embargo, a través de esta metodología de síntesis solo ha sido posible la incorporación de pequeños grupos orgánicos (preferentemente, unidades metilénicas, $-CH_2-$) en algunas estructuras zeolíticas convencionales, lo que supuso un aumento drástico de los tiempos de cristalización requeridos, así como una disminución de la cristalinidad en las organozeolitas obtenidas.^[81-85]

Finalmente, cabe destacar la obtención de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos a partir de siloxanos poliédricos (*polyhedral oligomeric silsesquioxanes*) como unidades estructurales. La geometría cúbica de este tipo de unidades de estructura (Figura 1.4a), la cual presenta una alta simetría, elevada estabilidad química y térmica, así como la posibilidad de funcionalizar con fragmentos orgánicos cada uno de sus vértices, ha permitido la síntesis de una amplia variedad de materiales híbridos con múltiples aplicaciones en diferentes campos, tales como catálisis, biomedicina, baterías de litio o formación de dendrímeros, entre muchas otras.^[86, 87]

1.4.3 Materiales híbridos laminares

Tal como se desarrollará con más detalle en los Capítulos 3 y 4 de esta Tesis, una gran variedad de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos son obtenidos a partir de precursores laminares inorgánicos de diferente naturaleza.

Los materiales laminares inorgánicos están formados por una repetición de láminas individuales dispuestas en planos paralelos, las cuales se encuentran electroestáticamente enlazadas entre sí en la dirección perpendicular a la cual están dispuestas a través de interacciones débiles, tales como fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno. Esta conformación estructural está presente en un gran número de sólidos inorgánicos, tales como arcillas, silicatos, hidróxidos dobles laminares, materiales laminares metálicos, precursores zeolíticos o sólidos carbonosos (grafenos o grafitos). La región existente entre láminas, el espacio interlaminar, es el lugar donde se han anclado e intercalado diferentes compuestos orgánicos u organosilíceos para generar materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de Clase II.^[88]

1.5 Aplicaciones de los materiales híbridos

La combinación de distintas unidades orgánicas e inorgánicas en un mismo material ha permitido la obtención de sólidos híbridos con propiedades físico-químicas muy específicas, lo que ha posibilitado su aplicación en diferentes áreas tecnológicas, que van desde las más convencionales, como catálisis, adsorción o separación, a otras más específicas en el ámbito de la nanotecnología, tales como microelectrónica, fotoluminiscencia, óptica no lineal o en el campo de los sensores.^[3] Más concretamente, los materiales híbridos han desempeñado un papel fundamental en el ámbito de la catálisis, ya que han permitido heterogeneizar funciones activas y, por consiguiente, facilitar su recuperación, aislamiento y reciclado del medio de reacción, favoreciendo, con ello, el desarrollo de procesos industriales en continuo más eficientes.^[89]

Tradicionalmente, la preparación de catalizadores heterogéneos híbridos ha consistido en la simple incorporación de moléculas orgánicas en el seno de matrices inorgánicas (Clase I). En tal caso, aunque las interacciones establecidas entre los diferentes componentes estructurales eran de carácter débil, se consiguió preparar catalizadores heterogéneos en los que la funcionalidad incorporada permanecía activa durante un largo periodo de tiempo. Así, mediante la oclusión de moléculas orgánicas en el interior de las cavidades de algunos silicatos porosos o zeolitas se consiguieron superar algunos problemas asociados a la catálisis homogénea,^[89, 90] tales como la separación del

catalizador de los productos de reacción, su recuperación y reutilización, así como algunos inconvenientes debidos a la corrosión y deterioro de los equipos por el uso de ácidos y bases fuertes como catalizadores homogéneos en el proceso de reacción. Sin embargo, a pesar de que estas moléculas orgánicas funcionales presentan una mayor estabilidad al estar ocluidas en el seno de matrices inorgánicas, se aprecia como ambos componentes tienden a separarse y actuar de forma separada, sin observarse un efecto sinérgico y cooperativo entre ambas unidades. Además, estos materiales también presentan otras limitaciones, tales como generación de lixiviados (*leaching*) o el bloqueo parcial de las cavidades porosas presentes en el soporte inorgánico, lo que supone un impacto negativo en la difusión, adsorción y reactividad de las moléculas y, por tanto, en el rendimiento global del proceso.

Con el objetivo de superar tales limitaciones, en los últimos años se han desarrollado nuevos materiales híbridos en los que los distintos fragmentos que los constituyen, orgánicos e inorgánicos, se encuentran unidos entre sí mediante interacciones fuertes, ya sea mediante enlaces covalentes o de coordinación (Clase II). Por lo que, a través del empleo de unidades de estructura adecuadas, en las que los diferentes segmentos orgánicos e inorgánicos se encuentran previamente enlazados por interacciones covalentes constituyendo el monómero de partida, se han obtenido materiales híbridos orgánicos-inorgánicos en los que los distintos fragmentos se encuentran integrando la red estructural del sólido a escala nanométrica. Así, siguiendo esta metodología, se han generado materiales híbridos con diferentes funcionalidades orgánicas activas, separadas entre sí, estabilizadas e integradas en el entramado estructural. Todo ello evita los problemas convencionales asociados a los materiales híbridos de Clase I, ya que, en este caso, los centros activos se encuentran distribuidos de forma homogénea a lo largo del entramado estructural, evitando así el bloqueo parcial de sus canales y el consecuente impacto negativo en los fenómenos de difusión, adsorción y reactividad de las moléculas.^[73] Es por ello que, la elección de unidades estructurales adecuadas permite obtener sólidos híbridos cuyo entramado estructural presenta propiedades únicas, no solo por las funciones propias de sus componentes individuales, sino por el efecto cooperativo y las nuevas propiedades interfaciales generadas que consiguen mejorar la actividad final de los catalizadores.

Además, la posibilidad de preparar catalizadores híbridos multifuncionales en los que los fragmentos orgánicos contengan una o varias funciones activas en su composición abre la posibilidad de llevar a cabo procesos consecutivos, tándem o en cascada en un solo paso de reacción, lo que favorece el desarrollo de procesos más sostenibles, disminuyendo el coste energético y aumentando la eficiencia global del proceso.

1.6 Referencias

- [1] G. Kickelbick, Introduction to Hybrid Materials, Hybrid Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2007, pp. 1-48.
- [2] F. Hoffmann, M. Fröba, Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials, The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials, John Wiley & Sons, Inc.2010, pp. 37-111.
- [3] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, J. Mater. Chem., 15 (2005) 3559-3592.
- [4] C. Sanchez, C. Boissiere, S. Cassaignon, C. Chaneac, O. Durupthy, M. Faustini, D. Grosso, C. Laberty-Robert, L. Nicole, D. Portehault, F. Ribot, L. Rozes, C. Sassoey, Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials, Chem. Mater., 26 (2014) 221-238.
- [5] H.A. Currie, S.V. Patwardhan, C.C. Perry, P. Roach, N.J. Shirtcliffe, Natural and Artificial Hybrid Biomaterials, Hybrid Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2007, pp. 255-299.
- [6] A. Corma, H. Garcia, Supramolecular host-guest systems in zeolites prepared by ship-in-a-bottle synthesis, Eur. J. Inorg. Chem., (2004) 1143-1164.
- [7] V. Srivastava, K. Gaubert, M. Pucheault, M. Vaultier, Organic-Inorganic Hybrid Materials for Enantioselective Organocatalysis, Chemcatchem, 1 (2009) 94-98.
- [8] D. Eder, Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids, Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.), 110 (2010) 1348-1385.
- [9] F.A. Cotton, Metal atom clusters in oxide systems, Inorg. Chem., 3 (1964) 1217-1220.
- [10] A. Corma, H. García, F.X. Llabrés i Xamena, Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis, Chem. Rev., 110 (2010) 4606-4655.
- [11] K.P. Divya, M. Miroshnikov, D. Dutta, P.K. Vemula, P.M. Ajayan, G. John, In Situ Synthesis of Metal Nanoparticle Embedded Hybrid Soft Nanomaterials, Acc. Chem. Res., 49 (2016) 1671-1680.
- [12] R. Benoit, D.M. Treguer, M.L. Saboungi, Composite material composed of a porous matrix and metal or metal oxide nanoparticles, Centre National de la Recherche Scientifique, Fr. . 2006, pp. 23pp.
- [13] L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N.N. Le To, J.-M. Krafft, C. Louis, Preparation of Supported Gold Nanoparticles by a Modified Incipient Wetness Impregnation Method, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 22471-22478.
- [14] H.-Y. Tsai, Y.-D. Lin, W.-T. Fu, S.D. Lin, The activation of supported Au catalysts prepared by impregnation, Gold Bulletin, 40 (2007) 184-191.
- [15] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, J. Catal., 222 (2004) 357-367.
- [16] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂, The Journal of Physical Chemistry B, 106 (2002) 7634-7642.
- [17] G. Budroni, A. Corma, Gold-organic-inorganic high-surface-area materials as precursors of highly active catalysts, Angew. Chem., Int. Ed., 45 (2006) 3328-3331.
- [18] A.C. Templeton, W.P. Wuelfing, R.W. Murray, Monolayer-Protected Cluster Molecules, Acc. Chem. Res., 33 (2000) 27-36.
- [19] T.J. Pinnavaia, NANOPOROUS LAYERED MATERIALS, in: L.V. Interrante, L.A. Caspar, A.B. Ellis (Eds.) Materials Chemistry: An Emerging Discipline 1995, pp. 283-300.
- [20] A. Corma, U. Díaz, T. García, G. Sastre, A. Veltý, Multifunctional Hybrid Organic-Inorganic Catalytic Materials with a Hierarchical System of Well-Defined Micro- and Mesopores, Journal of the American Chemical Society, 132 (2010) 15011-15021.
- [21] G. Alberti, R. Vivani, F. Marmottini, P. Zappelli, Microporous solids based on pillared metal(IV) phosphates and phosphonates, J. Porous Mater., 5 (1998) 205-220.

- [22] U. Diaz, A. Cantin, T. Garcia, A. Corma, Layered hybrid materials with nanotechnological applications: use of disilane precursors as pillaring agents, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174A (2008) 337-340.
- [23] N. Hüsing, U. Schubert, Porous Inorganic-Organic Hybrid Materials, *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2005, pp. 86-121.
- [24] P.M. Ajayan, S. Iijima, Capillarity-induced filling of carbon nanotubes, *Nature (London)*, 361 (1993) 333-334.
- [25] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling, *Nature (London)*, 362 (1993) 522-525.
- [26] B.W. Smith, M. Monthioux, D.E. Luzzi, Encapsulated C60 in carbon nanotubes, *Nature (London)*, 396 (1998) 323-324.
- [27] J.W. Ostrander, A.A. Mamedov, N.A. Kotov, Two Modes of Linear Layer-by-Layer Growth of Nanoparticle-Polyelectrolyte Multilayers and Different Interactions in the Layer-by-layer Deposition, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 1101-1110.
- [28] M.A. Correa-Duarte, J. Perez-Juste, A. Sanchez-Iglesias, M. Giersig, L.M. Liz-Marzan, Aligning Au nanorods by using carbon nanotubes as templates, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44 (2005) 4375-4378.
- [29] R.J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 3838-3839.
- [30] A. Satake, Y. Miyajima, Y. Kobuke, Porphyrin-Carbon Nanotube Composites Formed by Noncovalent Polymer Wrapping, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 716-724.
- [31] M. Monthioux, E. Flahaut, J.P. Cleuziou, Hybrid carbon nanotubes: strategy, progress, and perspectives, *J. Mater. Res.*, 21 (2006) 2774-2793.
- [32] Chen, Hamon, Hu, Chen, Rao, Eklund, Haddon, Solution properties of single-walled carbon nanotubes, *Science*, 282 (1998) 95-98.
- [33] M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 104 (2004) 293-346.
- [34] S. Yang, X. Feng, L. Wang, K. Tang, J. Maier, K. Muellen, Graphene-Based Nanosheets with a Sandwich Structure, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49 (2010) 4795-4799, S4795/4791-S4795/4797.
- [35] H. Wang, H. Dai, Strongly coupled inorganic-nano-carbon hybrid materials for energy storage, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 3088-3113.
- [36] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, H. Dai, Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 2013-2036.
- [37] K.J. Shea, J. Moreau, D.A. Loy, R.J.P. Corriu, B. Boury, Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineering nanostructured hybrid organic-inorganic materials, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2004, pp. 50-85.
- [38] D.A. Loy, K.J. Shea, Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)*, 95 (1995) 1431-1442.
- [39] K.J. Shea, D.A. Loy, O. Webster, Arylsilsesquioxane gels and related materials. New hybrids of organic and inorganic networks, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 6700-6710.
- [40] D. Mochizuki, S. Kowata, K. Kuroda, Synthesis of Microporous Inorganic–Organic Hybrids from Layered Octosilicate by Silylation with 1,4-Bis(trichloro- and dichloromethyl-silyl)benzenes, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5223-5229.
- [41] J.C. Bailar, Jr., Coordination polymers, *Preparative Inorg. Reactions*, 1 (1964) 1-27.
- [42] B.F. Hoskins, R. Robson, Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][CuI_2Zn(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4'''-tetracyanotetraphenylmethane]BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1546-1554.

Capítulo 1-Introducción

- [43] O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature (London)*, 378 (1995) 703-706.
- [44] O.M. Yaghi, H. Li, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 10401-10402.
- [45] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules: {[M₂(4,4'-bpy)₃(NO₃)₄·xH₂O]_n (M = Co, Ni, Zn), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 1725-1727.
- [46] C. Livage, C. Egger, M. Nogues, G. Férey, Hybrid open frameworks (MIL-n). Part 5. Synthesis and crystal structure of MIL-9: a new three-dimensional ferrimagnetic cobalt(II) carboxylate with a two-dimensional array of edge-sharing Co octahedra with 12-membered rings, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2743-2747.
- [47] D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1257-1283.
- [48] S. Natarajan, P. Mahata, Metal-organic framework structures - how closely are they related to classical inorganic structures?, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 2304-2318.
- [49] O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen, A.O. Yazaydin, J.T. Hupp, Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 15016-15021.
- [50] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, Metal-Organic Frameworks for Separations, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 112 (2012) 869-932.
- [51] J.-R. Li, R.J. Kuppler, H.-C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1477-1504.
- [52] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 112 (2012) 1126-1162.
- [53] J. Della Rocca, W. Lin, Nanoscale Metal-Organic Frameworks: Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents and Beyond, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010) 3725-3734.
- [54] L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp, Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 112 (2012) 1105-1125.
- [55] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R.E. Morris, C. Serre, Metal-Organic Frameworks in Biomedicine, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 112 (2012) 1232-1268.
- [56] B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, F. Kapteijn, Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential, *Microporous Mesoporous Mater.*, 166 (2013) 67-78.
- [57] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F.X. Llabres i. Xamena, Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis?, *ACS Catal.*, 4 (2014) 361-378.
- [58] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 295 (2002) 469-472.
- [59] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 13850-13851.
- [60] U. Diaz, T. Garcia, A. Velty, A. Corma, Hybrid organic-inorganic catalytic porous materials synthesized at neutral pH in absence of structural directing agents, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 5970-5979.
- [61] R.J.P. Corriu, E. Lancelle-Beltran, A. Mehdi, C. Reye, S. Brandes, R. Guillard, Hybrid Materials Containing Metal(II) Schiff Base Complex Covalently Linked to the Silica Matrix by Two Si-C Bonds: Reaction with Dioxide, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3152-3160.

- [62] U. Damrau, H.C. Marsmann, The hydrolysis of oligomer intermediates in the sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids*, 168 (1994) 42-48.
- [63] J.J.E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, New Hybrid Organic-Inorganic Solids with Helical Morphology via H-Bond Mediated Sol-Gel Hydrolysis of Silyl Derivatives of Chiral (R,R)- or (S,S)-Diureidocyclohexane, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 1509-1510.
- [64] N. Liu, K. Yu, B. Smarsly, D.R. Dunphy, Y.-B. Jiang, C.J. Brinker, Self-Directed Assembly of Photoactive Hybrid Silicates Derived from an Azobenzene-Bridged Silsesquioxane, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 14540-14541.
- [65] J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, Hydrophilic conditions: a new way for self-assembly of hybrid silica containing long alkylene chains, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 841-843.
- [66] J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, An original synthesis of highly ordered organosilica with a high content of thiol groups, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, (2006) 347-349.
- [67] J. Alauzun, E. Besson, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, Reversible Covalent Chemistry of CO₂: An Opportunity for Nano-Structured Hybrid Organic-Inorganic Materials, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 503-513.
- [68] J.J.E. Moreau, B.P. Pichon, M. Wong Chi Man, C. Bied, H. Pritzkow, J.-L. Bantignies, P. Dieudonné, J.-L. Sauvajol, A Better Understanding of the Self-Structuration of Bridged Silsesquioxanes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 203-206.
- [69] I. Karatchevtseva, D.J. Cassidy, M.W.C. Man, D.R.G. Mitchell, J.V. Hanna, C. Carcel, C. Bied, J.J.E. Moreau, J.R. Bartlett, Structural evolution of self-assembling nanohybrid thin films from functionalized urea precursors, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 3926-3932.
- [70] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 9611-9614.
- [71] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls, *Nature (London)*, 402 (1999) 867-871.
- [72] B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3302-3308.
- [73] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure, *Nature*, 416 (2002) 304-307.
- [74] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 3216-3251.
- [75] Q. Yang, M.P. Kapoor, S. Inagaki, Sulfuric acid-functionalized mesoporous benzene-silica with a molecular-scale periodicity in the walls, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 9694-9695.
- [76] M.A. Wahab, I. Imae, Y. Kawakami, C.-S. Ha, Periodic Mesoporous Organosilica Materials Incorporating Various Organic Functional Groups: Synthesis, Structural Characterization, and Morphology, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 2165-2174.
- [77] M.P. Kapoor, A.K. Sinha, S. Seelan, S. Inagaki, S. Tsubota, H. Yoshida, M. Haruta, Hydrophobicity induced vapor-phase oxidation of propene over gold supported on titanium incorporated hybrid mesoporous silsesquioxane, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, (2002) 2902-2903.
- [78] C. Baleizao, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, Synthesis and catalytic activity of a chiral periodic mesoporous organosilica (ChiMO), *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, (2003) 1860-1861.
- [79] O. Olkhoviyk, S. Pikus, M. Jaroniec, Bifunctional periodic mesoporous organosilica with large heterocyclic bridging groups and mercaptopropyl ligands, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 1517-1519.
- [80] J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, Mesoporous Materials with an Acidic Framework and Basic Pores. A Successful Cohabitation, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 8718-8719.
- [81] K. Yamamoto, Y. Takahashi, T. Tatsumi, Synthesis of zeolites with organic lattice, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 3402-3409.

Capítulo 1-Introducción

- [82] K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, Organic-Inorganic Hybrid Zeolites Containing Organic Frameworks, *Science*, 300 (2003) 470-472.
- [83] K. Yamamoto, Y. Nohara, Y. Domon, Y. Takahashi, Y. Sakata, J. Plevert, T. Tatsumi, Organic-Inorganic Hybrid Zeolites with Framework Organic Groups, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3913-3920.
- [84] K. Yamamoto, T. Tatsumi, ZOL: A New Type of Organic-Inorganic Hybrid Zeolites Containing Organic Framework, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 972-980.
- [85] U. Diaz, J.A. Vidal-Moya, A. Corma, Synthesis and characterization of hybrid organozeolites with high organic content, *Microporous Mesoporous Mater.*, 93 (2006) 180-189.
- [86] D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul, Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 110 (2010) 2081-2173.
- [87] A. Ullah, S. Ullah, G.S. Khan, S.M. Shah, Z. Hussain, S. Muhammad, M. Siddiq, H. Hussain, Water soluble polyhedral oligomeric silsesquioxane based amphiphilic hybrid polymers: Synthesis, self-assembly, and applications, *Eur. Polym. J.*, 75 (2016) 67-92.
- [88] U. Diaz, A. Corma, Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile functional solids, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 10292-10316.
- [89] A. Corma, H. Garcia, Crossing the Borders Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Developing Recoverable and Reusable Catalytic Systems, *Top. Catal.*, 48 (2008) 8-31.
- [90] E. Ruiz-Hitzky, J.M. Rojo, Intracrystalline grafting on layer silicic acids, *Nature (London)*, 287 (1980) 28-30.

Capítulo 2:

Objetivos

Tal como se ha desarrollado a lo largo de la introducción de esta Tesis Doctoral, el empleo de unidades estructurales orgánicas-inorgánicas, tales como monosilanos y disilanos, parece idónea para la preparación de materiales híbridos estables e irreversibles de Clase II. El empleo de este tipo de unidades estructurales, en las que los diferentes segmentos que componen el monómero de partida, orgánico e inorgánico, se encuentran previamente enlazados a escala molecular, a través de interacciones covalentes, los convierte en precursores óptimos para trasladar la interacción entre ambos segmentos hasta la estructura final de los materiales de los que pasan a formar parte. Por otro lado, a lo largo del primer capítulo introductorio, también se ha destacado la gran versatilidad ofrecida por los materiales laminares, así como su capacidad de hidratación e intercambio iónico, que permiten la modificación de su espacio interlaminar a través del anclado o intercalación de moléculas orgánicas funcionales. Por todo ello, a lo largo de esta Tesis, se pretende preparar diferentes tipos de materiales híbridos laminares de Clase II a partir de monosilanos y disilanos específicos actuando como precursores estructurales. Concretamente, estos materiales híbridos laminares serán sintetizados a través de procesos sol-gel e hidrotermales en los que las unidades estructurales orgánicas-inorgánicas reaccionarán *in situ* directamente, bien entre sí o bien con otras unidades estructurales, generando la red laminar organosilíceica. De manera que, las reacciones de hidrólisis y condensación de los grupos alcoxi terminales procedentes de los precursores organosilíceos junto con las interacciones lipofílicas que se establecen entre sus cadenas alquílicas, facilitarán la obtención de materiales híbridos laminares orgánicos-inorgánicos de Clase II.

Por lo que, en base a estas premisas, los objetivos generales que se pretenden conseguir en el estudio aquí presentado son los siguientes:

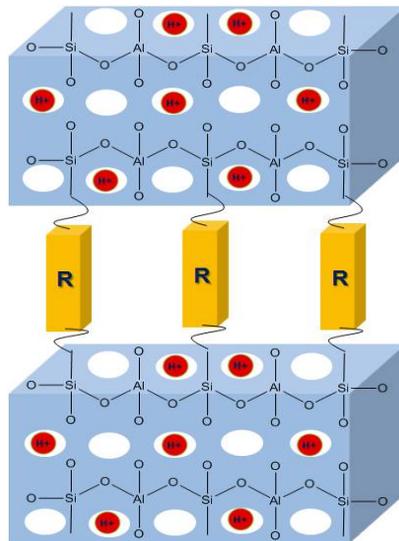
- Preparación de materiales híbridos laminares a través de procesos sol-gel, combinados con etapas hidrotermales, en presencia de unidades estructurales orgánicas-inorgánicas. Concretamente, se emplearán disilanos, $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$, así como una fuente inorgánica de aluminio que permitirá la formación, en un solo paso de síntesis, de láminas aluminosilíceas conectadas entre sí, a través de la hidrólisis y condensación de los grupos alcóxido terminales con especies de aluminio, unidas covalentemente a fragmentos orgánicos localizados, a modo de pilares, en el espacio interlaminar. Con este método, se pretende obtener materiales de elevada homogeneidad y accesibilidad en los que se conjuguen los centros activos presentes en las láminas inorgánicas, asociados al aluminio, con los grupos funcionales incluidos en los fragmentos orgánicos situados y estabilizados en el espacio interlaminar.

Capítulo 2-Objetivos

- Preparación de materiales híbridos laminares a través de procesos sol-gel e hidrotermales empleando monosilanos, $(R'O)_3SiR$, como unidades estructurales orgánicas-inorgánicas. En este caso, el empleo de monosilanos como precursores organosilíceos junto a una fuente inorgánica de aluminio permitirá la obtención de materiales híbridos laminares, en un solo paso de síntesis, formados por láminas aluminosilíceas individuales, no conectadas, que contienen grupos funcionales orgánicos terminales en su superficie. Análogamente al caso anterior, las reacciones de hidrólisis y condensación entre las especies de aluminio y los grupos alcóxido terminales presentes en los monosilanos, junto con las interacciones lipofílicas de sus unidades orgánicas, permitirán el ordenamiento de las láminas aluminosilíceas individuales conteniendo grupos funcionales terminales localizados en el espacio interlaminar. Mediante el empleo de diferentes monosilanos, como precursores organosilíceos en el gel inicial, se pretende incorporar simultáneamente distintas funciones activas en su espacio interlaminar que permitan la obtención de materiales híbridos multifuncionales estables e irreversibles. Además, aprovechando que estos materiales híbridos multifuncionales estarán constituidos por láminas organo-aluminosilíceas individuales, se pretende mejorar sus propiedades texturales a través de tratamientos post-síntesis de *deslaminación* que permitan un incremento de su superficie accesible y, por tanto, de la accesibilidad hacia sus centros activos.
- Estudio de la aplicabilidad y potencialidad de los materiales híbridos multifuncionales obtenidos mediante la evaluación de su actividad catalítica en diferentes procesos de reacción con interés industrial.

Capítulo 3:

Materiales Híbridos Laminares (LHM)



3.1 Estado del arte

En las últimas décadas, la modificación de las propiedades de las zeolitas a través de la incorporación de grupos orgánicos en su estructura, ha sido un campo de estudio en continua expansión. Las tres principales estrategias que han permitido la modificación de las propiedades intrínsecas de las zeolitas por la introducción de grupos orgánicos, consisten en: (i) inserción de unidades orgánicas simples en su estructura (principalmente unidades $-CH_2-$) directamente durante el proceso de síntesis, (ii) intercalación de fragmentos orgánicos en precursores zeolíticos laminares 2D (pilarización) y (iii) síntesis directa de metalosilicatos orgánicos-inorgánicos cristalinos microporosos. A lo largo de esta introducción, se desarrollarán los resultados más relevantes en referencia a estas tres metodologías de hibridación de zeolitas o zeotipos.

Como paso previo a estas tres estrategias de preparación, se llevó a cabo la funcionalización post-síntesis de zeolitas tridimensionales mediante su tratamiento con especies trialcóxisilil-organosilíceas, lo cual mostró grandes limitaciones. De hecho, Corma y col. mostraron que la funcionalización con monosilanos, utilizados para el posterior anclaje de complejos metálicos, en la estructura de la zeolita Y tenía lugar después de la generación de dominios mesoporosos en el entramado zeolítico.^[1-3] Cauvel y col. llegaron a la misma conclusión tras investigar la post-funcionalización de una serie de zeolitas de tipo Y a través del incremento de su superficie mesoporosa por tratamiento con vapor (*steaming*).^[4] En este caso, la eficiencia de la etapa post-síntesis de funcionalización mejoraba con el incremento de superficie mesoporosa. Por lo que, estos resultados confirmaron que la funcionalización no tiene lugar en el interior de la superficie microporosa, sino únicamente donde se localizan los grupos silanoles, es decir, tanto en la superficie externa del cristal como en la región mesoporosa intercristalina que ha sido creada. Avanzando en esta estrategia, Román-Leshkov y col. trataron cristales de gran tamaño de zeolita beta, impregnados con zirconio, con una disolución de hidróxido sódico con el objetivo de crear mesoporosidad y defectos dentro de los cristales zeolíticos. Posteriormente, mediante un tratamiento con (3-aminopropil)trimetoxisilano, anclaron grandes cantidades del alcóxisilano funcional (0.7 mmol $-NH_2/g$) por reacción con los grupos silanoles superficiales. El catalizador obtenido mostró buena actividad y selectividad de forma en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído o naftaldehído con cianoacetato de etilo.^[5] Sin embargo, aunque estos materiales podrían ser considerados como materiales híbridos, no poseen las propiedades deseadas al no incorporar realmente unidades orgánicas funcionales en la región microporosa formando parte de la propia estructura de la zeolita.

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

Por otra parte, otra metodología de síntesis que permitió obtener mejores resultados, aunque con grandes limitaciones, fue la síntesis hidrotermal directa mediante una ruta por co-condensación. Así, M.E Davis y col. prepararon tamices moleculares funcionalizados (*Organo Functionalized Molecular Sieves*, OFMS) con grupos orgánicos superficiales en el interior de los microporos.^[6-9] Sin embargo, esta estrategia de síntesis implicaba evitar altas temperaturas durante el proceso hidrotermal, limitando su éxito a zeolitas que son cristalizadas en sistemas puramente silíceos (FAU, LTA...) o en los que el agente director de estructura sea eliminado mediante tratamientos químicos. En concreto, mediante la sustitución de una parte de la fuente silícea convencional por un organo(mono)silano, como benciletiltrimetoxisilano, durante el proceso de síntesis, seguido por una extracción química del ADE en la zeolita beta puramente silícea, se obtuvo un material cristalino en el que el 2.8% de los átomos de silicio estaban enlazados covalentemente a fragmentos orgánicos. Finalmente, tras un tratamiento con ácido sulfúrico gaseoso, en el que los grupos fenilo se transformaron en grupos aril sulfónico ácidos, se obtuvo un material catalíticamente activo en la reacción entre etilenglicol y ciclohexanona para formar 2,2-pentameten-1,3-dioxolano, mostrando el proceso una marcada selectividad tras sustituir la ciclohexanona por otros reactantes más voluminosos.^[6] Más tarde, otros OFMS conteniendo grupos orgánicos polares (aminopropil, mercaptopropil)^[7] y apolares (butenil, ciclohexeniletal)^[8] fueron sintetizados, demostrando que esta metodología permitía la formación de nuevos catalizadores con marcada selectividad de forma. Sin embargo, esta ruta de hibridación de zeolitas ha sido poco utilizada dadas las grandes limitaciones que presenta, ya que son muy pocas las zeolitas que pueden sintetizarse en presencia de agentes directores de estructura químicamente extraíbles, además de que el grado de funcionalización obtenido era muy reducido (<2.8% átomos de silicio). Por lo tanto, los grandes inconvenientes que presentan ambas rutas de síntesis, tanto el anclaje post-síntesis de monosilanos en la región mesoporosa como la síntesis directa por co-condensación, obligaron a buscar otras estrategias de síntesis alternativas, entre las que destacó la preparación de zeolitas en presencia de disilanos como fuentes organosilíceas.

3.1.1 Síntesis directa de zeolitas híbridas orgánicas-inorgánicas

La estructura de las zeolitas está constituida por una red tridimensional de tetraedros (TO₄) compartiendo átomos de oxígeno en cada uno de sus vértices. Por tanto, la forma más sencilla de preparar zeolitas híbridas orgánicas-inorgánicas, modificando sus propiedades hidrofóbicas/hidrofílicas, consiste en la sustitución de al menos una parte de los átomos de oxígeno por pequeños grupos orgánicos, como por ejemplo, unidades metilénicas (-CH₂-). Así, mediante el uso de un precursor organosilíceo, como sería el disilano bis-trietoxisilmetano [(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃, BTEM], se intentó sustituir

el 25% de los átomos de oxígeno, en zeolitas puramente silíceas, por grupos metilénicos a través de la sustitución isomórfica del componente aniónico de la red, en lugar de la convencional alteración del elemento catiónico (Figura 3.1).

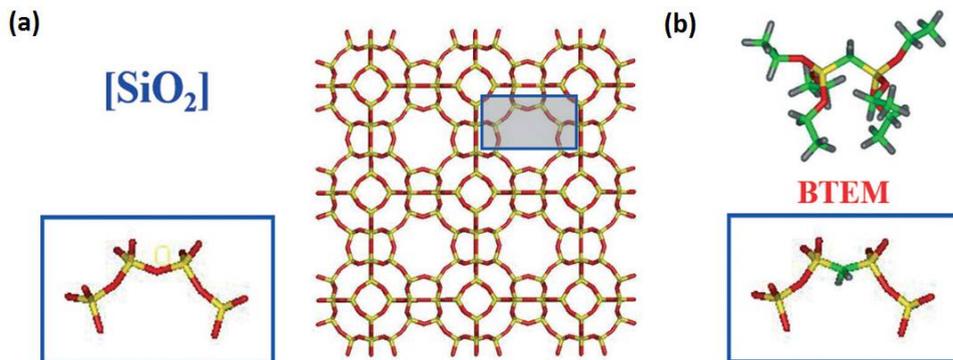


Figura 3.1. (a) Red tetraédrica de una zeolita tridimensional y (b) sustitución isomórfica de átomos de oxígeno por grupos metilénicos a partir de BTEM como precursor organosilíceo.^[10]

Así, Tatsumi y col. obtuvieron, por primera vez, materiales orgánicos-inorgánicos en tres dimensiones exhibiendo una organización y estructura de naturaleza zeolítica.^[11-14] La síntesis de estas organozeolitas (OZs), con estructura tipo MFI (ZOL-1, -2 y -5, Tabla 3.1) y LTA (ZOL-A, Tabla 3.1), se llevó a cabo usando el disilano BTEM como única fuente de silicio y en presencia de agentes directores de estructura. En cambio, para la síntesis de la zeolita beta híbrida (ZOL-B, Tabla 3.1) se utilizó como fuente de silicio una mezcla de TEOS (tetraetilortosilicato) y BTEM junto con siembra (seeds) de zeolita beta. En todos estos casos, las condiciones de síntesis fueron aproximadamente las empleadas para la obtención de zeolitas convencionales. Los resultados obtenidos reflejaron un bajo contenido en cuanto al carbono presente en la estructura de los materiales, observándose una incorporación del disilano BTEM muy por debajo de los valores teóricos esperados.

Tabla 3.1 Condiciones de síntesis y contenido en carbono (%C) en los materiales tipo ZOL.^[12]

Muestra	ADE ^a	Fuente de Si	T(°C)	tiempo (d)	Fase	C (%)
ZOL-1	TPAOH	BTEM	170	5	MFI	1.0
ZOL-2	TEMABr	BTEM	140	20	MFI	1.9
ZOL-5	----	BTEM	190	7	MFI	3.2
ZOL-A	----	BTEM	100	14	LTA	2.2
ZOL-B	TEAF	TEOS (67%)/BTEM(33%) ^b	140	21	Beta	2.7

^aTPAOH = hidróxido de tetrapropilamonio, TEMABr = bromuro de trietilmetilamonio y TEAF= fluoruro de tetraetilamonio.

^bSiembra de zeolitas beta (5% mol respecto a los moles totales de silicio).

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

Con el objetivo de incrementar el contenido en carbono obtenido para este tipo de zeolitas híbridas orgánicas-inorgánicas, Díaz y col. llevaron a cabo un estudio con las estructuras zeolíticas ITQ-21, MFI y beta.^[15] Para cada tipo de material, la síntesis se llevó a cabo variando el porcentaje molar de TEOS y BTEM como fuente de silicio, en presencia de dihidróxido de N-metilesparteinio, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), actuando como ADEs, para la obtención de las zeolitas ITQ-21, MFI y beta, respectivamente.

En la Tabla 3.2 se resumen las condiciones de síntesis y la naturaleza de los productos obtenidos. Los resultados confirman que, en general, la presencia del disilano BTEM en el gel de síntesis retrasa el tiempo requerido para la cristalización, disminuyendo, además, la cristalinidad de las estructuras zeolíticas obtenidas. En este caso, aunque el contenido en carbono fue significativamente mayor que para los materiales sintetizados previamente por Tatsumi, la incorporación de grupos metilénicos -CH₂- en la estructura zeolítica no fue completa, ya que el contenido en carbono de las diferentes zeolitas híbridas se mostró por debajo del valor teórico.

Tabla 3.2. Condiciones de síntesis, fases zeolíticas obtenidas y contenido en carbono para los materiales obtenidos.^[15]

Fuente de Si (BTEM) ^a	T (°C)	t (d)	Fase ^d	Cristalinidad relativa (%)	C(%) Exper.	C(%) Teórica
ITQ-21^b						
20	175	31	AM	0	1.3	2.4
50	175	31	AM	0	1.5	6.0
100	175	90	AM	0	1.2	12.0
MFI^c						
20	150	7	MFI	100	2.0	2.4
50	150	19	MFI	64	3.4	6.0
		26	MFI	100	3.6	6.0
100	150	36	AM	0	1.7	12.0
beta^b						
20	140	17	beta	42	1.8	2.4
		31	beta	100	2.0	2.4
50	140	31	beta	30	4.7	6.0
		60	beta	100	4.9	6.0
100	140	60	beta	34	8.0	12.0
		90	beta	53	8.9	12.0

^aPorcentaje molar del disilano BTEM empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^bSíntesis en medio fluoruro. ^cSíntesis en medio OH⁻. ^dAM = fase amorfa.

Concretamente, en el caso de la zeolita ITQ-21, los resultados indican que la adición de BTEM en el gel de síntesis impide su cristalización, incluso utilizando un 80% de los moles de silicio en forma de TEOS y tiempos largos de síntesis (31 días). Además, el contenido de carbono en los materiales amorfos finales presentó valores muy inferiores a los esperados. Así, cuando se utilizó como única fuente de silicio el disilano BTEM, el contenido en carbono resultó la décima parte del valor teórico, indicando que tuvo lugar una ruptura masiva de enlaces Si-C durante el proceso hidrotermal a 175°C durante 90 días.

Por otra parte, en el caso de la zeolita MFI, se obtuvieron mejores resultados. Así, cuando la fuente silícea TEOS se encontraba presente en el gel de síntesis, se obtuvieron materiales altamente cristalinos, mientras que en presencia únicamente de BTEM como precursor organosilíceo, se obtuvo un sólido amorfo carente de cristalinidad. Comparado con la síntesis clásica de la zeolita MFI, las zeolitas sintetizadas en presencia de BTEM presentaron tiempos de cristalización significativamente más largos, incrementándose el porcentaje de grupos metilénicos incorporados en la estructura MFI, y alcanzándose contenidos en carbono que correspondían hasta el 80% de los valores teóricos, aproximadamente, cuando la cantidad de disilano era del 20% respecto a los moles totales de silicio.

En el caso de la zeolita beta, se confirmó, una vez más, que la síntesis de zeolitas híbridas de elevada cristalinidad requiere tiempos de síntesis más largos, incluso más que en la zeolita MFI. En este caso, la zeolita beta híbrida sintetizada con un 50% de moles de silicio procedentes del disilano BTEM presenta contenidos en carbono mucho más altos que los mostrados previamente, alrededor del 4.9%, lo que corresponde al 82% del valor teórico. Por otra parte, las muestras sintetizadas con BTEM como única fuente silícea, presentan un contenido en carbono de 8.0% y 8.9% tras 60 y 90 días de cristalización, respectivamente. A pesar de la alta incorporación de fragmentos orgánicos, alrededor de 67% y 74% del valor teórico, se obtuvieron zeolitas híbridas con baja cristalinidad, concretamente, inferiores al 70%.

En resumen, a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía, se extrajeron las siguientes conclusiones:

- La cristalización de zeolitas híbridas cristalinas se ralentiza, necesitando semanas o incluso meses de tratamiento hidrotermal, comparado con los tiempos de síntesis de horas o días requeridos para la preparación de zeolitas convencionales.

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

- La cristalización de zeolitas híbridas no tiene lugar en condiciones neutras a través de la síntesis en medio fluoruro.
- El contenido de carbono en zeolitas híbridas cristalinas es mucho más bajo del esperado, debido a la dificultad de incorporar pequeños fragmentos orgánicos en la estructura zeolítica sin que provoque el colapso de la misma.

Por tanto, con el objetivo de incrementar la incorporación de grupos orgánicos en las estructuras zeolíticas, aumentar el tamaño y variedad de dichos fragmentos, así como posibilitar la incorporación de funcionalidades activas adicionales, la estrategia de síntesis para la obtención materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de naturaleza zeolítica con elevada estructuración fue enfocada desde otras perspectivas.

3.1.2 Síntesis de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos a partir de zeolitas 2D

Los *precursores zeolíticos laminares*, formados por finas láminas inorgánicas de aproximadamente entre 1-3 nm de espesor, pueden ser obtenidos como precursores de las estructuras zeolíticas tridimensionales bajo condiciones específicas de síntesis.^[16-18] Actualmente, entre las 229 zeolitas 3D aprobadas oficialmente por la IZA (*International Zeolite Association*), únicamente 15 precursores laminares zeolíticos 2D han sido reconocidos.^[19] Entre ellos, los más estudiados en la bibliografía son aquellos que están formados por láminas individuales tipo MWW,^[20] ferrieríticas (PREFER)^[21] y tipo CAS (Nu6(1))^[22], los cuales dan lugar a las zeolitas tridimensionales MCM-22,^[23] Ferrierita^[24] y Nu6(2),^[25] respectivamente.

Para algunas de estas zeolitas, por ejemplo la zeolita MCM-22, la etapa de cristalización tiene lugar a través de la formación previa de un precursor laminar 2D (MWW), el cual tras una etapa de calcinación, debido a la condensación de los grupos silanoles presentes en la superficie de las láminas adyacentes, forma la estructura tridimensional zeolítica de naturaleza microporosa. No obstante, en la mayoría de los casos, los precursores laminares 2D de determinadas zeolitas se obtienen a través de la modificación del proceso de síntesis, concretamente, a partir del diseño de agentes directores de estructura específicos capaces de dirigir la síntesis exclusivamente hacia materiales zeolíticos laminares, tal como se detallará a lo largo del Capítulo 4 de esta Tesis (apartado 4.1.2.1).

Por otra parte, la presencia de altas concentraciones de grupos silanoles en la superficie de las láminas zeolíticas permite su manipulación y modificación. Es por ello que, en el precursor laminar 2D de tipo MWW, es posible llevar a cabo la intercalación directa de agentes sililantes organosilíceos, tales como $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCl}_2$ o $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$,

por reacción con los grupos silanoles superficiales. Con esta metodología, Tatsumi y col. obtuvieron materiales zeolíticos expandidos, denominados IEZ (*Interlayered Expanded Zeolites*).^[26, 27] Este hecho permitió la generación de una nueva familia de zeolitas tridimensionales MWW que contenían un canal microporoso adicional, localizado entre las láminas inorgánicas y delimitado por anillos de 12 miembros (12 MR), debido a la presencia de pequeños pilares constituidos por un solo átomo de silicio. Estos materiales zeolíticos expandidos, los cuales preservan su naturaleza ácida, asociada al aluminio tetraédrico presente en las láminas individuales, exhiben mayor superficie específica y volumen de poro que la estructura original.

Además, las propiedades de los precursores zeolíticos laminares también pueden ser modificadas a partir de su hinchamiento en presencia de surfactantes, por ejemplo, con hidróxido de hexadeciltrimetilamonio (CTMAOH). Posteriormente, los precursores laminares hinchados se someten a un proceso de pilarización^[28-31] o deslaminación,^[22, 32-35] lo que permite la obtención de materiales zeolíticos con superficies específicas accesibles y un sistema de poros jerarquizado. La idea de preparar materiales híbridos zeolíticos pilareados mediante la intercalación de disilanos, a modo de pilares localizados en el espacio interlaminares, procede de la síntesis previa de silicatos híbridos pilareados, tales como la illerita pilareada con 4,4'-bis-(trietoxisilil)-1,1-bifenil (BTEBP)^[36, 37] o la intercalación de 4,4'-bis-(trimetoxisililpropil)-viológeno (BTMPVi) y 4-nitro-N,N-bis(3-trimetoxisilil)-propilamina (BTMPNA) entre las láminas de magadiita.^[38, 39] Así, Corma y col. publicaron el primer ejemplo de zeolitas pilareadas a través de la intercalación de fragmentos arílicos, provenientes del disilano 1,4-bis-(trietoxisilil)-benceno (BTEB), localizados entre las láminas zeolíticas tipo MWW.^[40] Posteriormente, esta metodología de síntesis para la obtención de materiales híbridos pilareados mediante el uso de disilanos se extendió a otros precursores zeolíticos laminares con estructuras tipo UTL^[41] o MFI.^[42]

En la Figura 3.2 se esquematizan los diferentes procesos de síntesis para la obtención de zeolitas híbridas pilareadas. En el primer caso (Figura 3.2a), a través del hinchamiento con CTMAOH, se separan las láminas que forman el precursor zeolítico tipo MWW. A continuación, en una segunda etapa, se insertan moléculas arílicas de disilano (BTEB) en el espacio interlaminares a modo de pilares. Posteriormente, mediante una extracción ácida en presencia de ácido clorhídrico, se eliminan las moléculas de surfactante presentes en el material. Finalmente, tras una etapa de aminación, en la que los grupos fenilo son funcionalizados con grupos $-NH_2$, se obtiene un material híbrido bifuncional ácido-base (MWW-BTEB- NH_2), con centros ácidos Brønsted en las láminas microporosas, asociados a la presencia de aluminio tetraédrico, junto con centros básicos en el espacio interlaminares.^[40] A través de una metodología similar, se incorporaron, a modo de pilares, entre las láminas zeolíticas del precursor UTL (IPC-1P), moléculas de

disilano conteniendo diferentes fragmentos orgánicos, tales como, 1,4-bis-(trietoxisilil)-benceno (BTEB), 1,2-bis-(trietoxisilil)-etano (BTEE) y 4,4'-bis-(trietoxisilil)-bifenil (BTEBP).^[41]

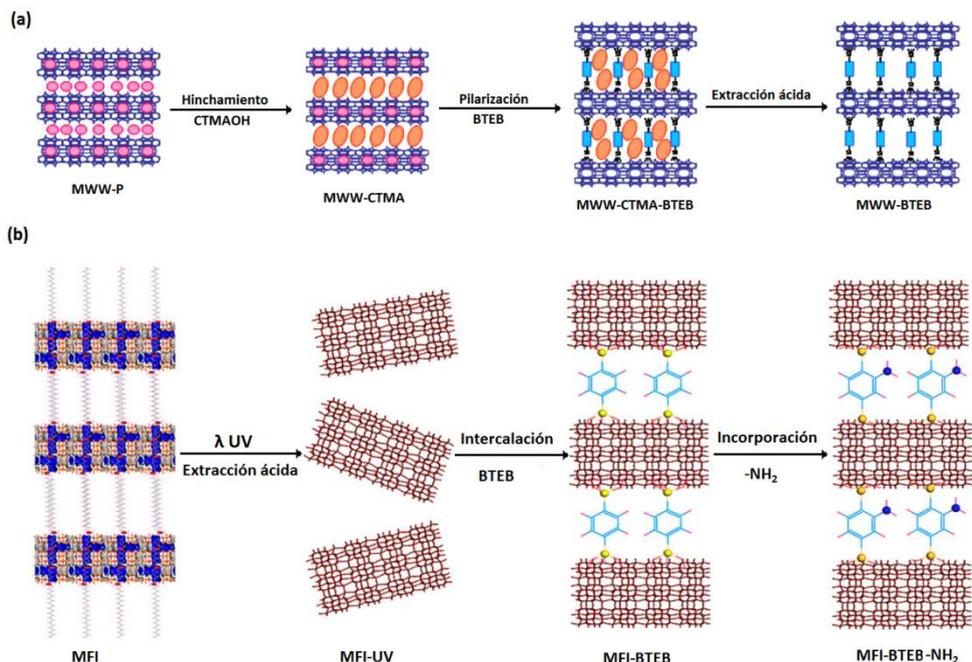


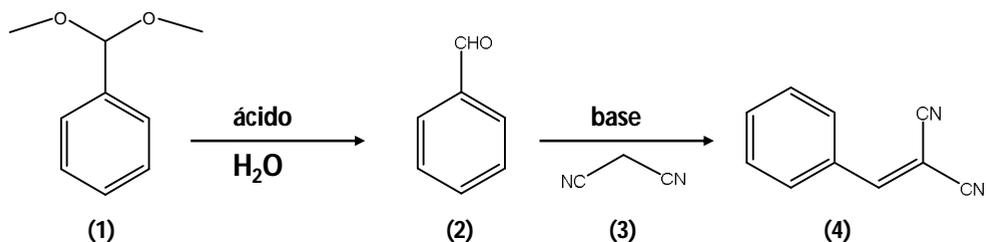
Figura 3.2. Procedimiento de síntesis empleado para la pilarización de zeolitas 2D con disilanos: (a) a partir de los precursores zeolíticos laminares de tipo MWW y UTL^[40] y (b) a partir de la estructura laminar MFI.^[42]

En el caso del precursor zeolítico con topología MFI (Figura 3.2b), el procedimiento de pilarización es muy distinto, ya que sus láminas se encuentran previamente hinchadas debido a un ensamblaje regular favorecido por las interacciones que se establecen entre las cadenas alifáticas de las moléculas de surfactante, utilizado como agente director de estructura, durante el proceso de síntesis. Además, estas moléculas de surfactante no pueden ser eliminadas por simple extracción química, ya que su parte catiónica está ocluida en el interior de los poros presentes en las láminas inorgánicas. Por este motivo, Liu y col.^[42] emplearon un método fotoquímico basado en repeticiones sucesivas de irradiación UV y extracción ácida, lo que permitió la eliminación casi completa de las moléculas de surfactante. Finalmente, se intercalaron moléculas arílicas de BTEB a modo de pilares en el espacio interlaminares, dando lugar a la formación de un material híbrido laminar orgánico-inorgánico pilareado. Análogamente a MWW-BTEB-NH₂, los fragmentos arílicos fueron funcionalizados a través de un proceso de

aminación, incorporando centros básicos en los pilares localizados en la región interlaminar, generándose un catalizador bifuncional ácido-base.

A partir del estudio de las propiedades texturales que presentan estos materiales híbridos pilareados, se confirmó que, la intercalación de moléculas arílicas de disilano en el espacio interlaminar de las láminas zeolíticas genera la formación de sistemas jerárquicos micro- y mesoporosos.^[40, 41] En el caso del material sintetizado a partir del precursor zeolítico MWW, se obtuvo un incremento en el área superficial específica desde $432 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, correspondiente a la zeolita tridimensional (MCM-22), hasta $556 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ tras la etapa de pilarización, así como un incremento en el volumen de poro desde $0.51 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ hasta $0.64 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente. Este incremento de la superficie específica accesible es debido, principalmente, a la generación de una región mesoporosa en el espacio interlaminar, con un diámetro medio de poro de 54 \AA .^[40] Una situación ligeramente distinta se observa para los materiales pilareados derivados de las láminas tipo MFI, ya que la eliminación de moléculas de surfactante a través de dicho tratamiento fotoquímico permite la formación de un nuevo sistema jerárquico micro-mesoporoso. De hecho, tras la pilarización con BTEB, se observa una ligera disminución de su superficie específica y volumen de poro debido a la presencia de un gran número de moléculas de disilano en el espacio interlaminar tras el proceso de pilarización.^[42]

La actividad catalítica de los materiales híbridos pilareados bifuncionales MWW-BTEB-NH₂ y MFI-BTEB-NH₂, con centros ácidos localizados en las láminas inorgánicas microporosas y centros básicos situados en la región interlaminar a modo de pilares, se estudió en una reacción en cascada que consta de dos etapas realizada en un solo paso. En concreto, la reacción tándem estudiada comprende la hidrólisis de un acetal seguida de una condensación de Knoevenagel, es decir, el dimetilacetal de benzaldehído (**1**) se hidroliza para producir benzaldehído (**2**) como producto intermedio, el cual reacciona con malononitrilo (**3**) para obtener bencilidenmalononitrilo como producto final (**4**) (Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Reacción cascada consistente en dos etapas: Hidrólisis acetal-Condensación de Knoevenagel.

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

Tal como muestra la Tabla 3.3, los resultados catalíticos confirman que los catalizadores ácidos forman benzaldehído como producto principal (MWW-BTEB, MFI-BTEB y MFI-calcinada), mientras que la reacción cascada solo tiene lugar cuando están presentes los catalizadores bifuncionales MFI-BTEB-NH₂ y MWW-BTEB-NH₂, siendo este último el más activo. Por último, Corma y col. estudiaron la desactivación y reusabilidad del catalizador bifuncional MWW-BTEB-NH₂, confirmando su potencial uso como catalizador heterogéneo al ser reutilizado durante cuatro ciclos catalíticos consecutivos sin apenas pérdida de actividad.

Tabla 3.3. Resultado de los test catalíticos llevados a cabo en presencia de las zeolitas MWW y MFI pilareadas y funcionalizadas en la reacción tándem que consta de dos etapas: Hidrólisis acetal-Condensación de Knoevenagel.^[40, 42]

Catalizador	t (horas)	Conversión de 1(%)	Rendimiento a 2(%)	Rendimiento a 3(%)
MWW-BTEB-NH ₂	7.25	99	3	96
MWW-BTEB	7.25	51	40	11
Sin catalizador	7.25	-----	97	3
MFI-BTEB-NH ₂	8	74	20	56
MFI-calc	9	100	96	4

Los resultados obtenidos mostraron la potencialidad de estos materiales para preparar catalizadores multifuncionales ácido-base que incluyesen propiedades redox adicionales, gracias a la posibilidad de incorporar especies metálicas como Ti, Fe, Sn, Zr, o nanopartículas depositadas en las láminas inorgánicas.

3.1.3 Síntesis de metalosilicatos híbridos orgánicos-inorgánicos cristalinos.

Los materiales híbridos pilareados, derivados de los precursores zeolíticos laminares, presentan la estabilidad mecánica, térmica y estructural propia de los sólidos inorgánicos, junto con la versatilidad que ofrecen los disilanos para la incorporación de funciones activas adicionales en la estructura del material. Sin embargo, su procedimiento de síntesis implica una serie de múltiples etapas, siendo necesario el aislamiento y recuperación de los productos intermedios. Además, el proceso de pilarización no es fácil de controlar y da lugar a la formación de una red tridimensional poco ordenada en la que las unidades silsesquioxano localizadas en la región interlaminar se distribuyen de manera irregular. Por tanto, no hay duda que sería de gran interés la síntesis de materiales híbridos laminares ordenados y estables, directamente, en un solo paso de síntesis.

Con el objetivo de superar tales limitaciones en el proceso de preparación, Bellussi y col. obtuvieron una nueva familia de metalosilicatos cristalinos híbridos

orgánicos-inorgánicos, denominada ECS (*Eni Carbon Silicates*).^[43] La metodología de síntesis para la preparación de estos materiales tuvo su origen en el estudio de la síntesis del PMO (*Periodic Mesoporous Organosilica*) obtenido previamente por Inagaki y col. (apartado 1.4.2),^[44] en presencia de moléculas de surfactante y del disilano bis(trietoxisilil)benceno (BTEB) en el gel de síntesis. Cuando similares condiciones de síntesis fueron empleadas, pero en ausencia de agentes directores de estructura, se favoreció la formación de un material híbrido mesoporoso, denominado ECS-4. El estudio de difracción de rayos X muestra que este material presenta una periodicidad estructural a 7.6 Å, correspondiente a las dimensiones de la molécula de BTEB, pero sin generarse ninguna banda de difracción en la región de bajo ángulo 2θ.^[43] Sin embargo, tras la adición de aluminato sódico (NaAlO₂) en el gel de síntesis, se obtuvo otra fase, denominada ECS-1. Aunque esta última fase se caracteriza por tener baja cristalinidad, su difractograma de rayos X no presenta la periodicidad típica de los PMOs y del material ECS-4 a 7.6 Å, dando lugar a la formación de un material híbrido laminar basado en láminas aluminosilíceas, ordenadas perpendicularmente al eje *a*, y unidas covalentemente por pilares arílicos intercalados en el espacio interlaminar.^[43] Tras estos resultados, un estudio extenso de las condiciones de síntesis, principalmente, usando diferentes precursores organosilíceos y variando las condiciones de síntesis, permitió la obtención de varias fases híbridas tipo ECS con una estructuración similar (Tabla 3.4).^[43, 45-47]

Tabla 3.4. Condiciones de síntesis para la preparación de los materiales ECS.^a

Fase	Fuente de Si ^b	Fuente de Al	MOH	Si/Al	MOH/Si	tiempo (d)
ECS-1	BTEB	NaAlO ₂	NaOH	1.15	0.15	7
ECS-2	BTEB	NaAlO ₂	NaOH	2.30	0.25	28
ECS-3	BTEB	NaAlO ₂	KOH	1.15	0.15	7
ECS-4	BTEB	-----	KOH	∞	0.15	4
ECS-5	BTEBP	NaAlO ₂	NaOH	2.30	0.50	14
ECS-6	BTEEB	NaAlO ₂	NaOH	1.15	0.15	14
ECS-7	BTMP	NaAlO ₂	NaOH	1.15	0.15	7
ECS-13	BTMNa	NaAlO ₂	NaOH	1.15	0.15	14
ECS-14	BTEB	NaAlO ₂	NaOH	1.15	0.50	5
ECS-17	BTEB	NaAlO ₂	KOH	1.50	0.80	7

^aH₂O/Si=11, temperatura de cristalización = 100°C. ^bBTEB = 1,4-bis-(trietoxisilil)-benceno, BTEBP = 4,4'-bis-(trietoxisilil)-1,1'-bifenil, BTEEB = 1,4-bis-(2-trietoxisilil-etil)-benceno, BTMP = 1,3-bis-(trietoxisilil)-propano, BTMNa = 2,6-bis-(trimetoxisilil)-naftaleno.

En general, la metodología de síntesis de los materiales híbridos ECS consiste en un tratamiento hidrotermal, a 100°C durante un período entre 7-28 días, de una disolución acuosa de NaAlO₂, utilizado como fuente de aluminio, NaOH o KOH como agente mineralizante y disilanos como fuente organosilíceas. Además, se requieren bajas relaciones Si/Al (1.2 - 2.3) y, consecuentemente, una alta concentración de cationes

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

alcalinos. Además, la temperatura de cristalización, normalmente fijada en 100°C, resulta del compromiso entre el empleo de temperaturas bajas de cristalización que implican velocidades lentas de reacción (80-90°C), y temperaturas altas que favorecen la ruptura del enlace Si-C del disilano (120-130°C). Por tanto, únicamente a 100°C, tiene lugar la hidrólisis de los enlaces Si-OR' y la condensación de las moléculas de disilano íntegras con las especies de aluminio en disolución (Figura 3.3).

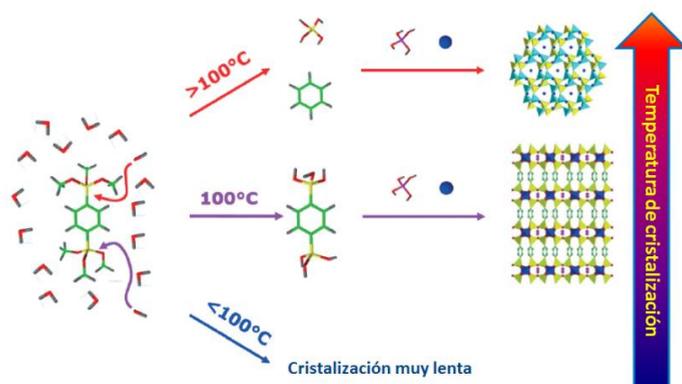


Figura 3.3. Efecto de la temperatura en la síntesis de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos ECS.

Todos los materiales híbridos ECS tienen en común el apilamiento regular de sus sub-dominios laminares orgánicos-inorgánicos. Sin embargo, existen ciertas diferencias entre las distintas fases obtenidas, lo que permite su clasificación en dos grupos diferentes. En el primer grupo, en el que se incluyen las fases ECS-2, ECS-3 y ECS-17, se encuentran los materiales cuyas láminas están constituidas por un metal trivalente (Al^{3+}) coordinado tetraédricamente a cuatro tetraedros de $[\text{O}_3\text{SiC}]$. Estas láminas aluminosilíceas, las cuales se encuentran separadas y covalentemente enlazadas a fragmentos orgánicos, presentan un apilamiento ordenado perpendicular al eje *a*. La deficiencia de carga negativa que se genera en la estructura de los materiales híbridos ECS, debido a la presencia del metal trivalente, es compensada con la presencia de cationes alcalinos (Na^+ y/o K^+) que se localizan en las cavidades microporosas del interior de las láminas aluminosilíceas.

Por otra parte, en el segundo grupo, en el que se incluyen las fases ECS-1, ECS-5, ECS-13 y ECS-14, se encuentran los materiales ECS cuyas láminas aluminosilíceas presentan unidades tetraédricas $[\text{O}_3\text{SiC}]$ y $[\text{Si}(\text{OAl})_4]$. En este caso, las láminas inorgánicas contienen tetraedros puramente silíceos, los cuales se generan tras la hidrólisis del enlace Si-C, asociado al precursor híbrido, o tras la adición de fuentes silíceas convencionales en el gel de síntesis, tales como TEOS. En general, estos materiales también están formados

por un apilamiento regular y ordenado de láminas aluminosilíceas, las cuales se encuentran separadas y unidas covalentemente a través de fragmentos orgánicos, pero la estructura de la parte inorgánica es diferente respecto a los materiales híbridos del primer grupo.

Entre los materiales híbridos laminares pertenecientes al primer grupo, la estructura del material híbrido ECS-2 (Figura 3.4a) se caracteriza por presentar una porosidad reducida, exhibiendo un área superficial específica cercana a $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Sus láminas inorgánicas están constituidas por anillos de seis miembros asociados entre sí, los cuales se encuentran separados por pilares arílicos que forman cavidades de dimensiones reducidas, lo que dificulta la accesibilidad y difusión de las moléculas hacia el interior de sus canales (Figura 3.4b). Por otra parte, a través de RMN de ^{13}C se confirmó la presencia de moléculas de etanol, derivadas de la hidrólisis del BTEB, localizadas en el interior de las cavidades (dos moléculas de etanol/cavidad), las cuales no pueden ser eliminadas sin dañar su estructura.^[43]

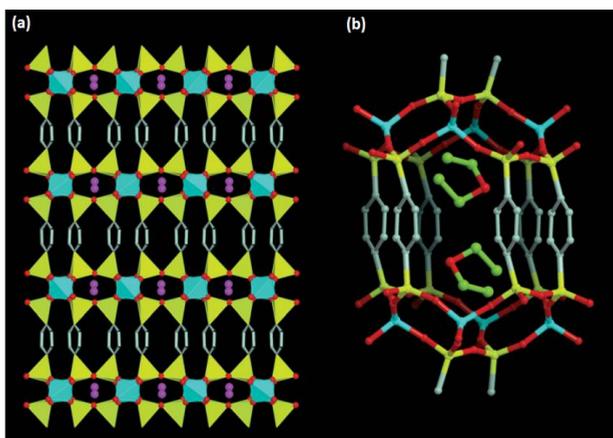


Figura 3.4. Representación poliédrica de (a) material híbrido laminar ECS-2 (amarillo = tetraedro $[\text{O}_3\text{SiC}]$, azul = tetraedro $[\text{AlO}_4]$, gris = unidades fenilo y violeta = cationes Na^+) y (b) cavidades presentes en la estructura ECS-2 (amarillo = silicio, azul = aluminio, rojo = oxígeno, gris = carbono en las unidades fenilo y verde = etanol).^[10]

Por otra parte, la fase ECS-3 presenta propiedades texturales mucho más interesantes que la fase ECS-2, previamente descrita, exhibiendo un área superficial de $296 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un volumen de poro de $0.13 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Análogamente a ECS-2, su estructura está formada por un apilamiento regular de láminas aluminosilíceas unidas covalentemente a través de fragmentos arílicos. En cambio, sus láminas inorgánicas están formadas por dos tipos de anillos independientes de 8 miembros cada uno (8 MR), de dimensiones $5.5 \times 2.3 \text{ \AA}$ y $4.8 \times 2.7 \text{ \AA}$, asociados entre sí a través de pequeños anillos de cuatro miembros (4 MR) (Figura 3.5d). La formación de dos tipos de canales entre láminas inorgánicas adyacentes,

ambos delimitados por diez tetraedros y dos anillos fenilo, de dimensiones $8.7 \times 3.9 \text{ \AA}$ y $9.4 \times 7.3 \text{ \AA}$, son los responsables de sus destacadas propiedades texturales (Figura 3.5).^[45]

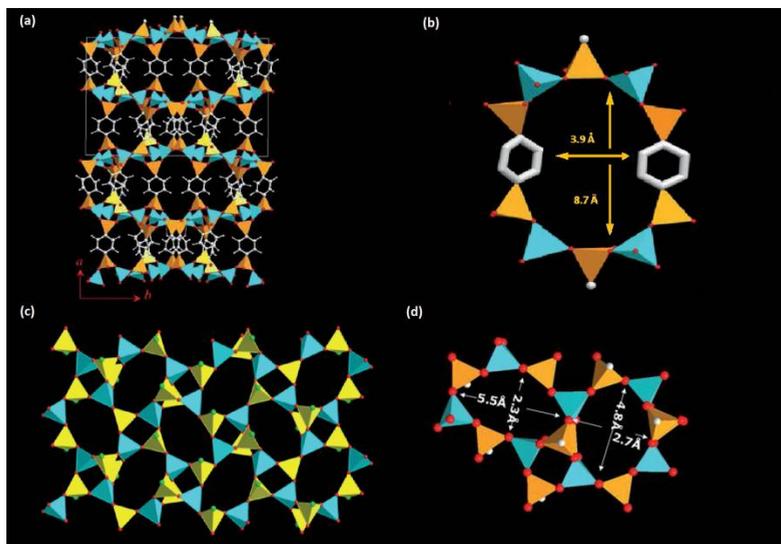


Figura 3.5. Representación poliédrica de (a) estructura de ECS-3, (b) dimensiones de poro, (c) lámina aluminosilicea y (d) anillo doble de 8 MR de la lámina inorgánica (amarillo = tetraedro $[\text{O}_3\text{SiC}]$, azul = tetraedro de $[\text{AlO}_4]$ y gris = unidades fenilo).^[45]

En la Figura 3.6 se muestra la estructura del material híbrido ECS-17 y su correspondiente forma hidratada.^[47] Además del apilamiento convencional de las láminas inorgánicas covalentemente enlazadas a unidades arílicas, en este material, las láminas están formadas por cavidades delimitadas por anillos de ocho miembros (8 MR), de dimensiones $7.2 \times 3.2 \text{ \AA}$, conectadas a través de pequeños anillos de tres miembros (3 MR) (Figura 3.6b y c). Otra peculiar característica de este material es la flexibilidad de su estructura, la cual se deshidrata de forma reversible exhibiendo una significativa contracción de su celda unidad. La forma anhidra, ECS-17C (Figura 3.6d y e), mantiene la simetría monoclinica del cristal, pero sus parámetros de celda unidad bc presentan una apreciable contracción, mientras que el parámetro a , asociado al apilamiento vertical de las láminas, permanece constante.

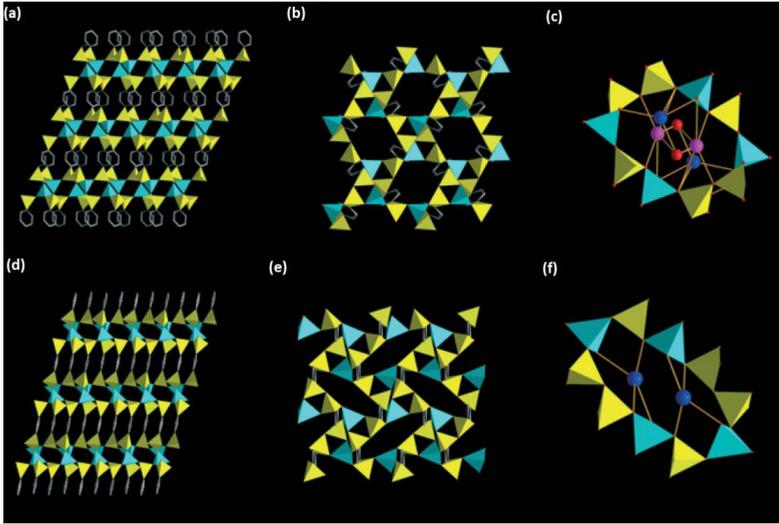


Figura 3.6. Representación poliédrica de la estructura, láminas aluminosilíceas y cavidad porosa de (a-c) ECS-17 y (d-f) ECS-17C (amarillo = tetraedro $[O_3SiC]$, azul = tetraedro $[AlO_4]$, gris = unidades fenilo, violeta = cationes Na^+ , azul oscuro = cationes K^+ y rojo = agua).^[10]

Dentro del segundo grupo de esta clasificación, el cual incluye a los materiales que presentan unidades tetraédricas $[O_3SiC]$ y $[Si(OAl)_4]$ en sus láminas inorgánicas, cabe destacar el material híbrido laminar ECS-14 (Figura 3.7). Esta fase ECS presenta un sistema unidireccional de canales lineales formados por anillos de 12 miembros (12 MR) en la dirección $[100]$ (Figura 3.7b). Este tipo de canales también se encuentra presente en las estructuras tipo AFI del aluminofosfato AIPO-5,^[48] así como en su análogo puramente silíceo SSZ-24,^[49] encontrándose grandes similitudes entre ambas estructuras (Figura 3.7c).^[50]

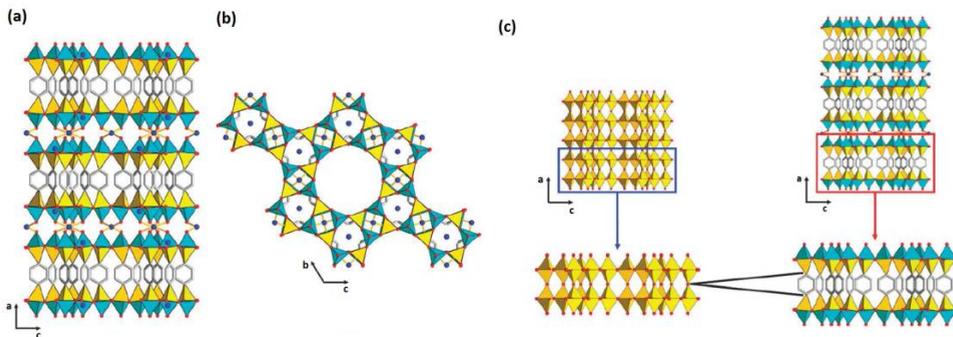


Figura 3.7. Proyección de la estructura del material híbrido laminar ECS-14 en las direcciones: (a) $[001]$ y (b) $[100]$. (c) Relación entre la estructura tipo AFI y ECS-14 (amarillo = tetraedro $[O_3SiC]$, azul = tetraedro $[AlO_4]$, gris = unidades fenilo, átomo de Si/Na = azul oscuro).^[50]

Por otra parte, la estructura de la fase ECS-13 recuerda, a primera vista, al aluminofosfato AIPO-C de estructura tipo APC (Figura 3.8). Esta topología se caracteriza por presentar un sistema de poros bidireccional, conformado por canales lineales delimitados por anillos de ocho miembros (8 MR) que se extienden a lo largo de la dirección [100], encontrándose interconectados a otros canales no lineales, delimitados también por anillos de ocho miembros (8 MR), que se extienden en la dirección [001].^[49] Sin embargo, las similitudes entre ambas estructuras se limitan a la proyección en la dirección [100], ya que, en este caso, las láminas inorgánicas se encuentran separadas por pilares orgánicos. Además, aunque la proyección de ECS-13 en la dirección [100] presenta cavidades delimitadas por anillos de 8 MR, éstos no forman canales accesibles debido a la orientación relativa de los anillos arílicos en la región interlaminar (Figura 3.8b).^[46]

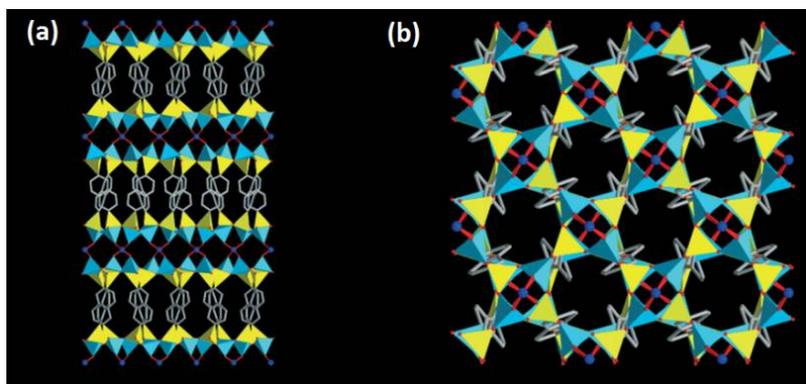


Figura 3.8. Proyección de la estructura del material híbrido laminar ECS-13 en las direcciones: (a) [001] y (b) [100] (amarillo = tetraedro $[O_3SiC]$, azul = tetraedro $[AlO_4]$, gris = unidades fenilo, átomo de Si/Na = azul oscuro).^[46]

ECS-5 es otra de las fases pertenecientes a este segundo grupo (Figura 3.9). La proyección de su estructura en la dirección [001] muestra importantes analogías con las otras dos fases previamente descritas (ECS-13 y ECS-14). Respecto a su proyección a lo largo de la dirección [100], ésta es exactamente la misma que en la fase ECS-13 (Figura 3.9c), aunque sus láminas inorgánicas se encuentran separadas por unidades orgánicas diferentes, concretamente, grupos bifenilo y naftaleno, para las fases ECS-5 y ECS-13, respectivamente.^[46]

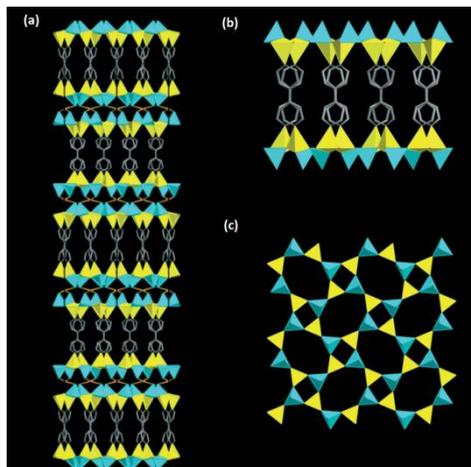


Figura 3.9. Proyección de la estructura del material híbrido laminar ECS-5 en las direcciones: (a), (b) [001] y (c) [100] (amarillo = tetraedro $[O_3SiC]$, azul = tetraedro $[AlO_4]$, gris = unidades bifenilo).^[10]

Otro aspecto importante común a estas tres fases ECS (ECS-5, ECS-13 y ECS-14), las cuales pertenecen al segundo grupo en la clasificación, concierne a la naturaleza de las unidades tetraédricas que constituyen las láminas aluminosilíceas. En todos los casos, los espectros de RMN de ^{29}Si presentan, además de la señal asociada a átomos de silicio tipo T, especies de silicio tipo Q en la forma $[Si(OAl)_4]$, confirmando la ruptura del enlace Si-C procedente del precursor organosilíceo durante el proceso hidrotermal.^[46]

Posteriormente, Ikeda y col. publicaron, por primera vez, una fase híbrida laminar, denominada KCS-2, obtenida a partir de la mezcla de un disilano con fragmentos arílicos como precursor organosilíceo (BTEB) y una fuente convencional de silicio, concretamente, TEOS.^[51] Este material KCS-2 es muy similar a la fase ECS-14, ya que su estructura presenta el mismo sistema unidireccional de canales lineales formados por anillos de 12 miembros en la dirección [100], común a las estructuras zeolíticas con topología AFI. Cabe destacar que, independientemente de la fuente de silicio utilizada en el gel de síntesis, la relación Si/Al obtenida para esta fase se sitúa alrededor de 1.5, coincidiendo con el rango observado en los materiales híbridos laminares ECS.

En resumen, la síntesis hidrotermal de los materiales híbridos laminares ECS, en un solo paso y en ausencia de agentes directores de estructura, presenta como parámetro crítico su temperatura de cristalización, siendo ésta óptima en torno $100^{\circ}C$, ya que favorece la hidrólisis y condensación de los enlaces Si-OR', minimizando la ruptura de los enlaces Si-C de los precursores organosilíceos. A través de RMN de ^{29}Si y análisis estructural, se confirmó que las fases ECS pertenecientes al grupo I (ECS-2, ECS-3, ECS-17 y ECS-17C) presentan láminas inorgánicas formadas únicamente por unidades tetraédricas

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

[O₃SiC] y [AlO₄]. Sin embargo, como consecuencia de la hidrólisis del enlace Si-C durante el proceso hidrotermal, los materiales que constituyen el grupo II (ECS-1, ECS-5, ECS-13 y ECS-14) presentan un número apreciable de unidades tetraédricas puramente silíceas [SiO₄] enlazadas covalentemente a unidades [AlO₄]. Además, se confirmó la posibilidad de obtener fases híbridas laminares, similares a las tipo ECS, a través de la combinación, en el gel de síntesis, de disilanos y TEOS como fuentes de silicio (fase KCS-2). Por otra parte, resultó imposible el intercambio catiónico entre especies de Na⁺/K⁺, las cuales actúan como compensadores de carga, con protones ácidos (H⁺) sin provocar daños en su estructura, lo cual es debido, probablemente, al alto contenido de aluminio en la red. La imposibilidad de transformar estos sólidos híbridos en su forma ácida limita seriamente su validez como catalizadores. Además, a pesar de que han sido obtenidos con éxito en un solo paso de síntesis hidrotermal y en ausencia de agentes directores de estructura, únicamente se han intercalado fragmentos arílicos sin actividad catalítica en el espacio interlaminar, lo que también limita sus aplicaciones como catalizadores en reacciones de interés para la industria química.

3.2 Objetivos

Tal como se ha comentado en la revisión del estado del arte, los materiales híbridos laminares de tipo ECS, formados por láminas aluminosilíceas de carácter zeolítico y fragmentos orgánicos arílicos en el espacio interlaminar a modo de pilares, han sido sintetizados en una sola etapa hidrotermal, ausencia de agentes directores de estructura y utilizando disilanos como unidades estructurales orgánicas-inorgánicas. A pesar de la obtención de esta nueva familia de materiales híbridos laminares mediante síntesis hidrotermal directa, evitando con ello, las múltiples etapas post-síntesis que implica la preparación de materiales híbridos a partir de precursores laminares, únicamente ha sido posible incorporar en el espacio interlaminar fragmentos arílicos carentes de actividad catalítica. Teniendo en cuenta estos resultados previos, los objetivos principales de este capítulo son:

- Síntesis y caracterización de una nueva familia de materiales híbridos laminares, denominados LHM, a través de un solo paso de síntesis hidrotermal y en ausencia de agentes directores de estructura, evitando con ello las etapas previas de síntesis del precursor zeolítico laminar, así como las etapas posteriores de hinchamiento, pilarización, extracción ácida y post-funcionalización.
- Síntesis y caracterización de una nueva familia de materiales híbridos laminares (LHM), utilizando disilanos flexibles y activos que contienen unidades etilendiamino a modo de pilares orgánicos funcionales.
- Estudio y optimización de las variables de síntesis para reducir la concentración de fragmentos orgánicos en el espacio interlaminar y aumentar la accesibilidad hacia los centros activos. Para ello, se utilizará la combinación de disilanos y otras fuentes de silicio en el gel de síntesis, tales como tetraetilortosilicato (TEOS) y metiltrietoxisilano (TEMS), empleando diferentes fracciones molares respecto a los moles totales de silice.
- Obtención de materiales híbridos laminares bifuncionales, con centros ácidos en las láminas inorgánicas y centros básicos a modo de pilares orgánicos, a través de un tratamiento post-síntesis de intercambio iónico entre los cationes sodio intracrystalinos de compensación de carga con protones ácidos.
- Evaluación catalítica de los grupos etilendiamino, localizados a modo de pilares entre las láminas aluminosilíceas, a través de reacciones de condensación

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

empleando sustratos con diferente demanda básica, tales como la condensación de Knoevenagel.

- Evaluación catalítica de los centros ácidos, localizados en las láminas aluminosilíceas tras el proceso post-síntesis de intercambio catiónico, en reacciones demandantes de acidez, tales como reacciones de isomerización, formación de acetales e hidrólisis de éstos.
- Evaluación catalítica de los materiales híbridos laminares bifuncionales LHM en procesos catalíticos consecutivos o en “cascada” que requieran la presencia simultánea de centros ácidos y básicos, lo que favorece el desarrollo de procesos más sostenibles, disminuye el coste energético y aumenta la eficiencia global de reacciones con interés industrial.

3.3 Experimental

3.3.1 Síntesis

3.3.1.1 Materiales LHM-BTMN y LHM-BTMN-H

El gel de síntesis se prepara adicionando lentamente el precursor organosilíceo bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamino (BTMN, Abcr) en una disolución acuosa de aluminato de sodio (NaAlO_2 , Carlo Erba) y sosa (NaOH , Aldrich), para alcanzar las siguientes relaciones molares: $\text{Si}/\text{Al}=0.55$, $\text{Na}/\text{Si}=2.3$, $\text{NaOH}/\text{Si}=0.33$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=23.9$.

El gel resultante se homogeneiza por agitación a temperatura ambiente, se introduce en un autoclave de acero inoxidable y se calienta a 135°C durante 9 días a presión autógena bajo condiciones estáticas. Una vez enfriado a temperatura ambiente, el producto sólido es aislado, lavado con agua destilada hasta pH neutro y secado durante toda la noche a 60°C , obteniendo así el material denominado LHM-BTMN.

El tratamiento post-síntesis de intercambio iónico entre cationes sodio y protones ácidos, para obtener el sólido en forma ácida (LHM-BTMN-H), se lleva a cabo dispersando 1.5 g de LHM-BTMN en 20 mL de agua MilliQ, añadiendo una disolución acuosa de HCl 0.1 M (37%, Aldrich), gota a gota y bajo agitación continua, hasta alcanzar un pH constante de 4. Esta suspensión se mantiene bajo agitación vigorosa durante 48 horas a temperatura ambiente. Finalmente, la suspensión ácida se filtra y se lava con etanol hasta pH neutro para la recuperación del sólido.

Previamente a los test catalíticos y con el objetivo de neutralizar los grupos amino protonados, formados tras el intercambio catiónico en medio ácido, la muestra LHM-BTMN-H se trata a reflujo con una disolución etanólica de etanolamina (20% vol) durante 15 h a 80°C . A continuación, la muestra se recupera por filtración y se lava exhaustivamente, eliminando así la etanolamina que haya podido quedar retenida en el sólido. Para ello, el sólido obtenido se mezcla con etanol puro durante 24 horas a temperatura ambiente bajo agitación vigorosa. Por último, el sólido se filtra y se seca durante toda la noche a 60°C .

3.3.1.2 Síntesis de los materiales LHM-TEMS y LHM-TEMS-H

La metodología a seguir para la obtención de los materiales LHM-TEMS es similar a la descrita en el apartado anterior. Sin embargo, en este caso, se utiliza en el proceso de síntesis una mezcla de distintas fuentes de silicio, concretamente, bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamino (BTMN, Abcr), trietoximetilsilano (TEMS, Aldrich) y tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich) en proporciones molares del 50%, 25% y 25%,

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

respectivamente. El tratamiento post-síntesis de intercambio catiónico para obtener su forma ácida, LHM-TEMS-H, y su posterior neutralización, es similar a la descrita en el apartado anterior.

3.3.1.3 Síntesis del material ECS-1

En este caso, la metodología de síntesis de la fase ECS-1 es similar a la descrita para los materiales LHM-BTMN y LHM-TEMS. En cambio, esta fase se sintetiza con la única presencia de la fuente organosilíceica 1,4-bis-(trietoxisilil)-benceno (BTEB, Aldrich) en el gel de síntesis. Las relaciones molares alcanzadas son las previamente descritas en la bibliografía: Si/Al=1.20, Na/Si=1.02, NaOH/Si=0.15 y H₂O/Si=11.^[43] La síntesis hidrotermal tiene lugar en condiciones estáticas a 100°C durante 9 días.

3.3.2 Determinación de centros activos. Valoración ácido-base

Para la determinación del número de centros básicos presentes en los materiales híbridos laminares sintetizados, se realizó un tratamiento previo de las muestras. En primer lugar, se pesaron 50 mg (0.25 mmol de N) de la muestra LHM-BTMN-H a los que se adicionaron 10 mL de una disolución de HCl 0.02 M. Tras 5 h de agitación a temperatura ambiente, la mezcla se filtró y se recuperó la disolución, la cual se valoró potenciométricamente frente a una disolución de NaOH 0.02 M. Los valores de los pH obtenidos para cada una de las adiciones de sosa, añadidas de manera sucesiva, se representaron gráficamente obteniéndose una curva, en la que su punto de inflexión nos proporciona el volumen de equivalencia. La valoración se repitió por triplicado. Una metodología similar se llevó a cabo para la determinación de los centros básicos en el material híbrido laminar LHM-TEMS-H (50 mg, 0.14 mmol de N).

3.3.3 Evaluación catalítica

Todos los test catalíticos se llevaron a cabo en un reactor cónico cerrado bajo atmósfera de nitrógeno y agitación magnética.

3.3.3.1 Catálisis básica

- *2-bencelidenmalononitrilo*: A una mezcla de benzaldehído (2.94 mmol), malononitrilo (2.99 mmol) y 1 mL de acetonitrilo (disolvente), se añaden 13 mg de catalizador (2.5% mol de N) bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación mecánica a 30°C.

- *Trans- α -cianocinamato de etilo*: A una mezcla de benzaldehído (2.67 mmol), cianoacetato de etilo (2.87 mmol) y 1 mL de acetonitrilo (disolvente), se añaden 25 mg de catalizador (5% mol de N) bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación mecánica a 60°C.

- *2-bencelidenacetoacetato de etilo*: A una mezcla de benzaldehído (2.25 mmol), acetoacetato de etilo (2.01 mmol) y 1 mL de acetonitrilo (disolvente), se añaden 35 mg de catalizador (10% mol de N) bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación mecánica a 80°C.

Por otra parte, se sintetizaron dos fotoestabilizadores utilizando un matraz de fondo redondo con dos bocas, condiciones inertes y agitación mecánica.

- *Etil siringil cianoacetato*: A una mezcla de siringaldehído (7.5 mmol), cianoacetato de etilo (8.5 mmol) y 3 mL de dimetilformamida (disolvente), se añaden 45 mg de catalizador (2.5% mol de N) bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación mecánica a 70°C.

- *Etil ciano-4-hidróxido-metoxicinamato*: A una mezcla de vanilina (2.5 mmol), cianoacetato de etilo (2.7 mmol) y 1 mL de acetonitrilo (disolvente), se añaden 15 mg de catalizador (3.4% mol de N) bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación mecánica a 70°C.

3.3.3.2 Catálisis ácida

- *Dimetilacetal de valeraldehído*: A una mezcla de valeraldehído (1.12 mmol) y metanol (1.5 mL), se añaden 40 mg de catalizador (15% mol de Al) bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación mecánica a 65°C.

- *1,2-propanodiolacetal de valeraldehído*: A una mezcla de valeraldehído (1.12 mmol), 1,2-propanodiol (2.89 mmol) y 1.5 mL de tolueno (disolvente), se añaden 40 mg de catalizador (15% mol de Al) bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación mecánica a 100°C.

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

- *Benzaldehído*: A una mezcla de dimetilacetal de benzaldehído (0.66 mmol), agua (80 μ L) y 1.5 mL de acetonitrilo (disolvente), se añaden 40 mg de catalizador (30% mol Al) bajo atmósfera inerte (N_2) y agitación mecánica a 80°C.

Por último, la reacción de isomerización se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo bajo atmósfera de nitrógeno.

-*2,3-dimetil-1-buteno* y *2,3-dimetil-2-buteno*: 3,3-dimetil-1-buteno se introduce en el reactor con un tiempo de contacto de 0.4 h, flujo de nitrógeno de 30 mL/min, a 200°C y 1 atm de presión.

En todas las reacciones, las muestras se tomaron de forma periódica y se siguió su evolución mediante Cromatografía de Gases (GC). El cromatógrafo se encuentra equipado con una columna HP-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) conectada a un detector FID (*Flame Ionization Detector*). Cuando las muestras se analizaron por GC, la cuantificación de los componentes de reacción se llevó a cabo relacionando el área de los picos con concentraciones conocidas de cada componente. Así, el valor de las áreas para cada componente se representó frente a sus concentraciones, obteniendo una línea recta de la forma Área=f(concentración). La obtención de estas curvas de calibrado permitió calcular la concentración de las muestras tomadas en los experimentos catalíticos. Por tanto, a partir de los datos del GC y las curvas de calibración, se determinaron los valores de conversión (%X), rendimiento (%Y) y selectividad (%S):

$$X(\%) = \left(\frac{[Reactivo]_{t=0} - [Reactivo]_{t=t}}{[Reactivo]_{t=0}} \right) \times 100$$

$$Y(\%) = \left(\frac{[Producto]_{t=t}}{[Reactivo]_{t=0}} \right) \times 100$$

$$S(\%) = \left(\frac{Y(\%)}{X(\%)} \right) \times 100$$

Por otra parte, los catalizadores no recibieron ningún tipo de pretratamiento antes de cada test catalítico. En las pruebas realizadas para evaluar la capacidad de reutilización del catalizador heterogéneo, tras finalizar cada ciclo catalítico, el catalizador fue filtrado y lavado con acetona, secado en aire y finalmente, reutilizado.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Síntesis

Normalmente, la preparación de geles de síntesis en medio alcalino con alto contenido en aluminio y en presencia de precursores silíceos con grupos siloxano terminales, favorece la generación de silicoaluminatos estables con baja relación molar Si/Al (ver introducción, apartado 3.1.3).^[52] Este hecho también se observa en los materiales híbridos laminares aquí considerados, los cuales están formados por láminas aluminosilíceas ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), ordenadas perpendicularmente al eje *a*, covalentemente enlazadas a través de espaciadores orgánicos (silsesquioxanos tipo *punte*) localizados en el espacio interlaminar a modo de pilares.

Probablemente, este tipo de láminas delgadas se estructuran por una efectiva conexión covalente entre tetraedros de silicio y aluminio, formando cavidades intralaminares delimitadas por anillos de seis miembros (6 MR). Estas cavidades, de forma análoga a los materiales tipo ECS,^[45] se extienden a lo largo del plano *bc* de las láminas aluminosilíceas. Los cationes de compensación de carga, cationes de sodio intracristalinos, deben estar situados en el interior de estos anillos intralaminares de seis miembros, como consecuencia de la deficiencia de carga generada por la presencia de aluminio en la red. Sin embargo, también podría ser posible su localización en el espacio interlaminar o asociados a defectos de la estructura, en bordes o vértices.

La interacción electrostática que se establece entre los fragmentos orgánicos favorece la formación de láminas aluminosilíceas ordenadas perpendicularmente y separadas por dichos fragmentos (Figura 3.10). Es importante señalar que la cristalización se alcanza en ausencia de agentes directores de estructura y en un solo paso de síntesis hidrotermal, evitando con ello las etapas de hinchamiento, pilarización, extracción y post-funcionalización, las cuales son necesarias para la preparación de materiales híbridos laminares a partir de precursores zeolíticos laminares.^[16]

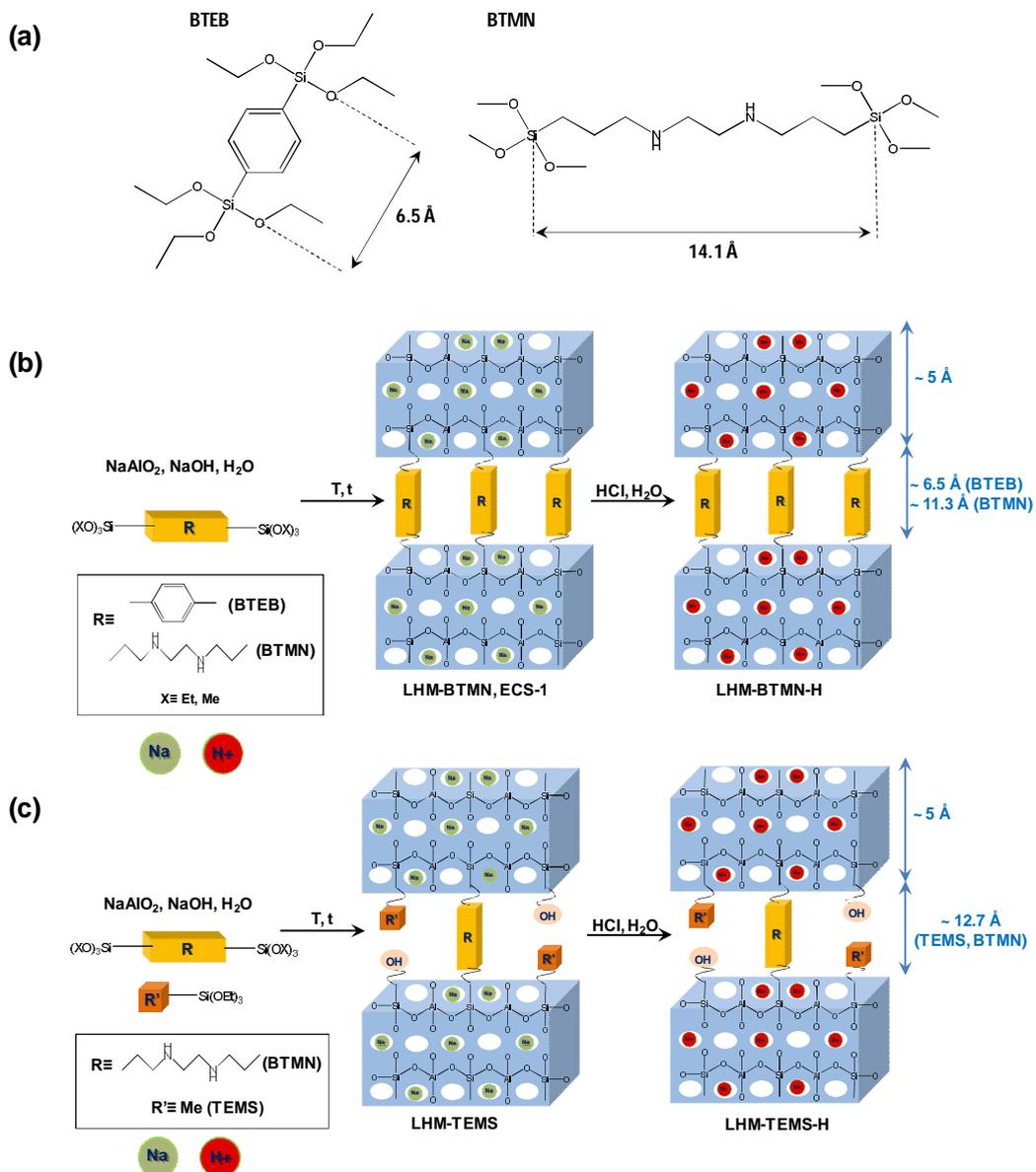


Figura 3.10. (a) Silsesquioxanos tipo puente utilizados como precursores: BTEB= 1,4-bis-(trietoxisilil)-benceno y BTMN= Bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamino. (b) y (c) Rutas de síntesis de los materiales híbridos laminares tipo LHM.

3.4.2 Caracterización

3.4.2.1 Difracción de rayos X

La organización laminar de los materiales híbridos denominados LHM se confirmó mediante difracción de rayos X. En todos los casos, los difractogramas muestran la existencia de una primera banda de difracción (100), característica de materiales laminares ordenados, lo que permite determinar con precisión la distancia basal presente en los sólidos (Figura 3.11).

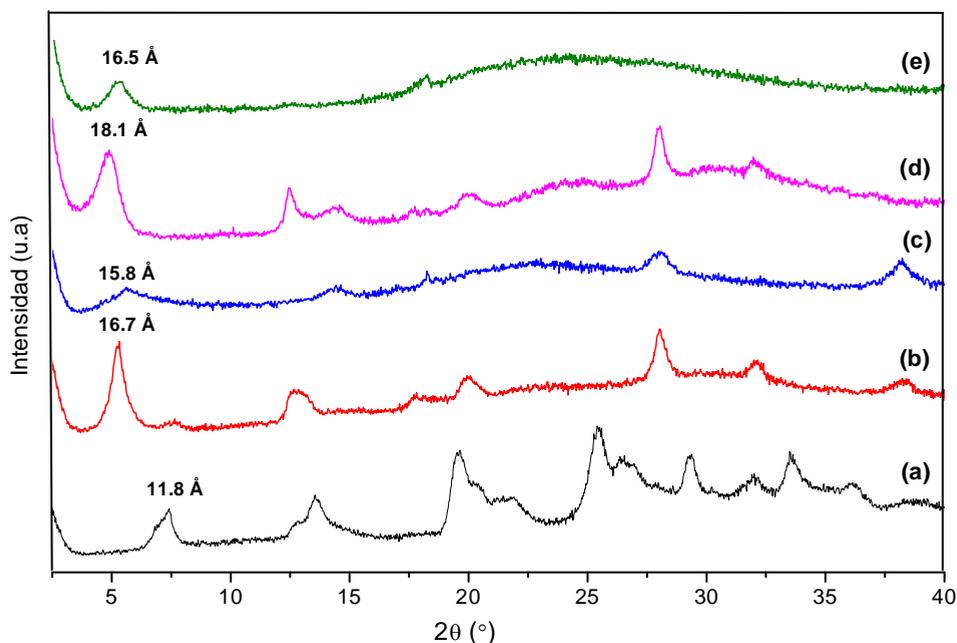


Figura 3.11. Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) ECS-1, (b) LHM-BTMN, (c) LHM-BTMN-H, (d) LHM-TEMS y (e) LHM-TEMS-H.

Más concretamente, el material híbrido preparado en presencia de BTEB como única fuente organosilíceica, el cual contiene unidades arílicas a modo de puente, exhibe un espaciado basal de 11.8 Å (Figura 3.11a). Esta distancia está de acuerdo con la presencia de fragmentos arílicos rígidos localizados en el espacio interlaminar, cuya longitud molecular es de ~6.5 Å (Figura 3.10a), sumado al espesor de las láminas, siendo aproximadamente de 5.4 Å, tal como se describió previamente para los materiales tipo ECS.^[43] El espesor las láminas aluminosilíceas del material ECS-1 es similar al observado para otro tipo de láminas de naturaleza inorgánica, como por ejemplo makatita, las cuales forman silicatos laminares convencionales tales como magadiita o kenyaíta,^[53, 54] así como

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

otros silicoaluminatos obtenidos a partir de geles de síntesis con alto contenido en aluminio.^[55]

En el caso del material sintetizado utilizando como precursor organosilíceo el disilano que contiene grupos etilendiamino (LHM-BTMN), su difractograma de rayos X muestra que las láminas inorgánicas están separadas entre sí por ~ 11.3 Å. Si se asume que el espesor de las láminas inorgánicas es de ~ 5.4 Å (Figura 3.10b y c), teniendo en cuenta que la longitud molecular del fragmento orgánico de BTMN es ~ 14.1 Å, se puede deducir que durante el proceso de estructuración tiene lugar una parcial torsión o inclinación de las unidades orgánicas en el espacio interlaminar.

Considerando la tradicional capacidad de intercambio iónico de los silicoaluminatos porosos, asociada a su deficiencia de carga positiva, se reemplazaron las especies catiónicas de sodio por protones ácidos H^+ , siendo éstos los responsables de compensar la carga negativa generada por la coordinación tetraédrica del aluminio (LHM-BTMN-H). Tal como muestra la Figura 3.11c, tras este proceso de intercambio catiónico, no tiene lugar un cambio sustancial en la posición de la banda de difracción (100), lo que confirma que la organización laminar del material híbrido orgánico-inorgánico se conserva tras la sustitución de los cationes Na^+ por especies protónicas. Este comportamiento confirma la alta estabilidad de los fragmentos orgánicos, ya que permanecen inalterados incluso después del fuerte tratamiento ácido de intercambio. Sin embargo, la banda de reflexión (100) presenta una disminución de su intensidad y un apreciable ensanchamiento, lo que se asocia a una pérdida de cristalinidad y homogeneidad en su estructura, probablemente como consecuencia de las fuertes condiciones ácidas utilizadas durante el proceso de intercambio. Además, la ancha banda observada entre $20-25^\circ 2\theta$ estaría en consonancia con la generación parcial de especies amorfas tras el intercambio ácido.

Por otra parte, el material híbrido laminar LHM-TEMS, obtenido por la combinación en el gel de síntesis de los precursores bis-[3-(trimetoxisilil)-propil]etilendiamino (BTMN), tetraetilortosilicato (TEOS) y metiltrietoxisilano (TEMS), muestra un patrón de DRX similar al de los materiales híbridos LHM-BTMN y ECS-1. Tal como muestra la Figura 3.11d, el material LHM-TEMS también exhibe una banda de reflexión (100), propia de los materiales laminares ordenados, pero en este caso se desplaza hacia ángulos más bajos, correspondiendo a un espaciado basal de ~ 18.1 Å. Con ello, se confirmó que, aunque el número de pilares con grupos etilendiamino intercalados entre las láminas aluminosilíceas sea inferior, el orden estructural alcanzado es similar al de los sólidos sintetizados con BTMN como único precursor organosilíceo. Además, se puede deducir que los fragmentos orgánicos etilendiamino, en el sólido LHM-TEMS, están

localizados más verticalmente que en los materiales sintetizados con BTMN como única fuente de sílice, ya que el espacio interlaminar ($\sim 12.7 \text{ \AA}$) tiene un valor más próximo al tamaño molecular del disilano BTMN ($\sim 14.1 \text{ \AA}$, Figura 3.10a). Así, la similitud entre la longitud molecular de las unidades orgánicas de BTMN y la distancia entre las láminas inorgánicas, estimada por DRX, permite deducir la efectiva presencia de unidades estructurales orgánicas-inorgánicas localizadas perpendicularmente en el espacio interlaminar.

Por otra parte, tras el intercambio protónico (LHM-TEMS-H), este material también presenta una apreciable disminución en la intensidad de sus bandas de difracción, siendo este efecto incluso más marcado que en el caso del material laminar intercambiado LHM-BTMN-H, el cual se sintetizó con BTMN como única fuente silíceas (Figura 3.11c). Esta pérdida de cristalinidad y homogeneidad se relaciona con las fuertes condiciones ácidas empleadas durante el tratamiento ácido de intercambio entre cationes Na^+ y protones ácidos H^+ (Figura 3.11e). Así, se deduce que, el menor número de unidades etilendiamino situadas en el espacio interlaminar, conectadas mediante interacciones covalentes a las láminas inorgánicas, implica una menor estabilidad estructural del sólido laminar, el cual se ve más afectado por el proceso de intercambio ácido.

Cabe destacar que las bandas de difracción ($0kl$), observadas a ángulos 2θ mayores de 10° , las cuales no están implicadas en el ordenamiento laminar, son características de cada material híbrido. Con ello, se confirma que, el uso de diferentes silsesquioxanos como precursores así como la combinación de diferentes fuentes organosilíceas, favorece la cristalización de láminas de aluminosilicatos con similar espesor, aunque con ligeras modificaciones estructurales (Figura 3.11). Sin embargo, en general, la reducida intensidad de las bandas de difracción ($0kl$), asociadas a la estructura de las láminas en el plano bc , es indicativa del bajo nivel de cristalinidad alcanzado en este tipo de láminas aluminosilíceas, siendo este hecho también observado en silicatos laminares estándar, tales como magadiita, kenyaita o ilerita,^[56] así como en alguno de los aluminosilicatos tipo ECS ya publicados previamente.^[43]

Por lo tanto, los resultados obtenidos a través del estudio de difracción de rayos X confirman la presencia de láminas inorgánicas ordenadas, formadas por tetraedros de silicio y aluminio, dispuestas perpendicularmente al eje a y separadas por fragmentos orgánicos homogéneamente distribuidos en el espacio interlaminar, asociados al uso de precursores organosilíceos en geles de síntesis con alto contenido en aluminio (Figura 3.12).

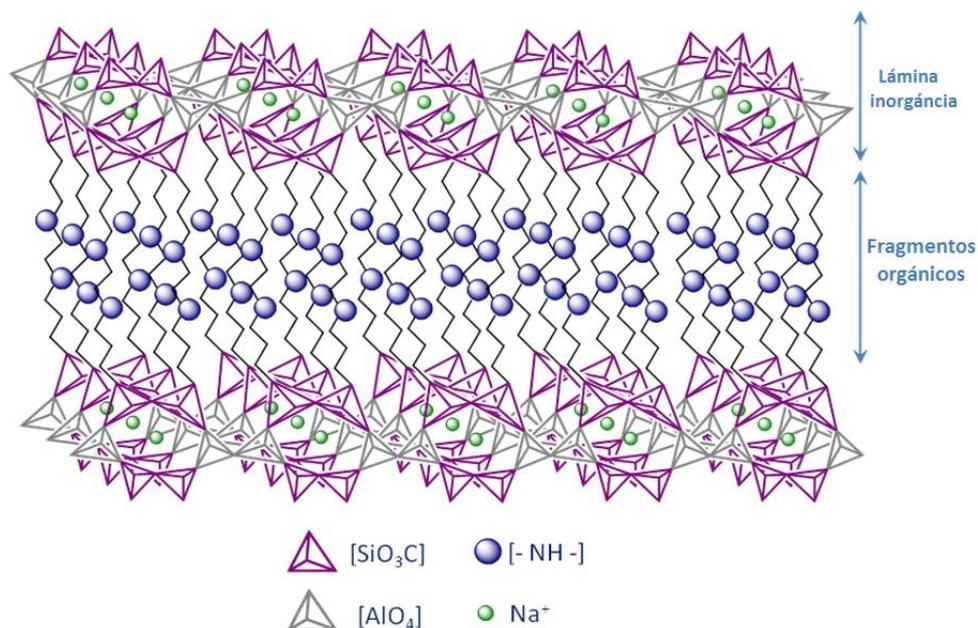


Figura 3.12. Representación esquemática del material híbrido laminar LHM-BTMN con grupos etilendiamino localizados en el espacio interlaminar de las láminas aluminosilíceas ordenadas.

3.4.2.2 Análisis Elemental y Químico

A través de análisis elemental (C, H, N) y químico (Si, Al, Na) se determinó la composición química de los materiales híbridos laminares LHM.

La presencia de fragmentos orgánicos en los sólidos LHM se confirmó a partir de los resultados obtenidos por análisis elemental (Tabla 3.5). Concretamente, los materiales preparados utilizando solamente como precursor organosilíceo el disilano que contiene grupos etilendiamino (LHM-BTMN), tienen un mayor contenido orgánico que los materiales híbridos obtenidos por combinación de distintos precursores (LHM-TEMS), ya que presentan una menor contribución orgánica en los precursores de partida (~33% para los sólidos laminares LHM-BTMN frente ~20% de LHM-TEMS).

Es importante señalar que la relación molar C/N obtenida para los materiales laminares LHM-BTMN es cercana a 4.0, siendo éste el valor teórico para el fragmento orgánico con grupos propiletildiamino presentes en el disilano inicial BTMN. Este hecho confirma que las unidades orgánicas, las cuales se encuentran localizadas entre las láminas aluminosilíceas, preservan su integridad tras el proceso hidrotermal de síntesis. Los materiales laminares orgánicos-inorgánicos LHM-TEMS, obtenidos a partir de

diferentes precursores organosilíceos, exhiben relaciones molares C/N ligeramente superiores a 4.0, debido probablemente al menor contenido de grupos amino en el gel de síntesis, procedente del BTMN, y una mayor presencia de carbono, procedente del monosilano TEMS.

Tabla 3.5. Análisis elemental de los materiales híbridos LHM.

Muestras	% Silano ^a	C ^b	N ^b	C/N ^c	Cont.Org ^b	
					CHN ^d	ATG ^e
LHM-BTMN	100% BTMN	21.9	5.4	4.7	32.5	33.1
LHM-BTMN-H	100% BTMN	25.6	6.9	4.3	38.8	40.4
LHM-TEMS	50% BTMN-25% TEMS-25% TEOS	12.9	2.9	5.2	19.7	21.1
LHM-TEMS-H	50% BTMN-25% TEMS-25% TEOS	15.8	3.8	4.9	24.5	27.2
ECS-1	100%BTEB	14.7	0.0	-	17.6	19.8

^aPorcentaje molar de silanos empleados durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^bPorcentaje total en peso (%wt). ^cRelación molar. ^dContenido orgánico obtenido a partir del análisis elemental. ^eContenido orgánico obtenido a partir del análisis termogravimétrico sin considerar el agua de hidratación.

Por otra parte, el análisis químico corroboró la efectividad del intercambio ácido, llevado a cabo para reemplazar los cationes sodio por protones, ya que el contenido en sodio en los materiales finales intercambiados (LHM-BTMN-H y LHM-TEMS-H) está por debajo de los límites de detección (Tabla 3.6). Además, aunque las muestras híbridas se trataron en condiciones ácidas, el resto de su composición química permanece prácticamente invariable, lo que confirma que las características químicas de los materiales orgánicos-inorgánicos se preservaron después del tratamiento ácido post-síntesis de intercambio. Este hecho también se confirmó a partir de los difractogramas de rayos X de las muestras híbridas laminares intercambiadas, tal como se muestra en la Figura 3.11.

Tabla 3.6. Análisis químico de los materiales híbridos LHM.

Muestras	% Silano ^a	Na ^b	Si ^b	Al ^b	Si/Al ^c	Na/Si ^c	Na/Al ^c
LHM-BTMN	100% BTMN	4.1	13.8	11.3	1.2	0.4	0.4
LHM-BTMN-H	100% BTMN	0.0	14.8	11.4	1.2	0.0	0.0
LHM-TEMS	50% BTMN-25% TEMS-25% TEOS	9.1	12.2	15.1	0.8	0.9	0.7
LHM-TEMS-H	50% BTMN-25% TEMS-25% TEOS	0.0	17.1	14.3	1.1	0.0	0.0
ECS-1	100%BTEB	7.1	15.6	10.4	1.4	0.6	0.8

^aPorcentaje molar de silanos empleados durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^bPorcentaje total en peso (%wt). ^cRelación molar.

3.4.2.3 Análisis Termogravimétrico

En la Figura 3.13 se muestran las curvas termogravimétricas (ATG) y sus respectivas derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares conteniendo grupos arílicos (ECS-1), etilendiamino (LHM-BTMN) o etilendiamino combinados con grupos metilo terminales (LHM-TEMS). Los resultados obtenidos a partir de análisis termogravimétrico permiten establecer, no solo la cantidad de fragmentos orgánicos incorporados en los sólidos laminares, sino también su estabilidad hidrotérmica.

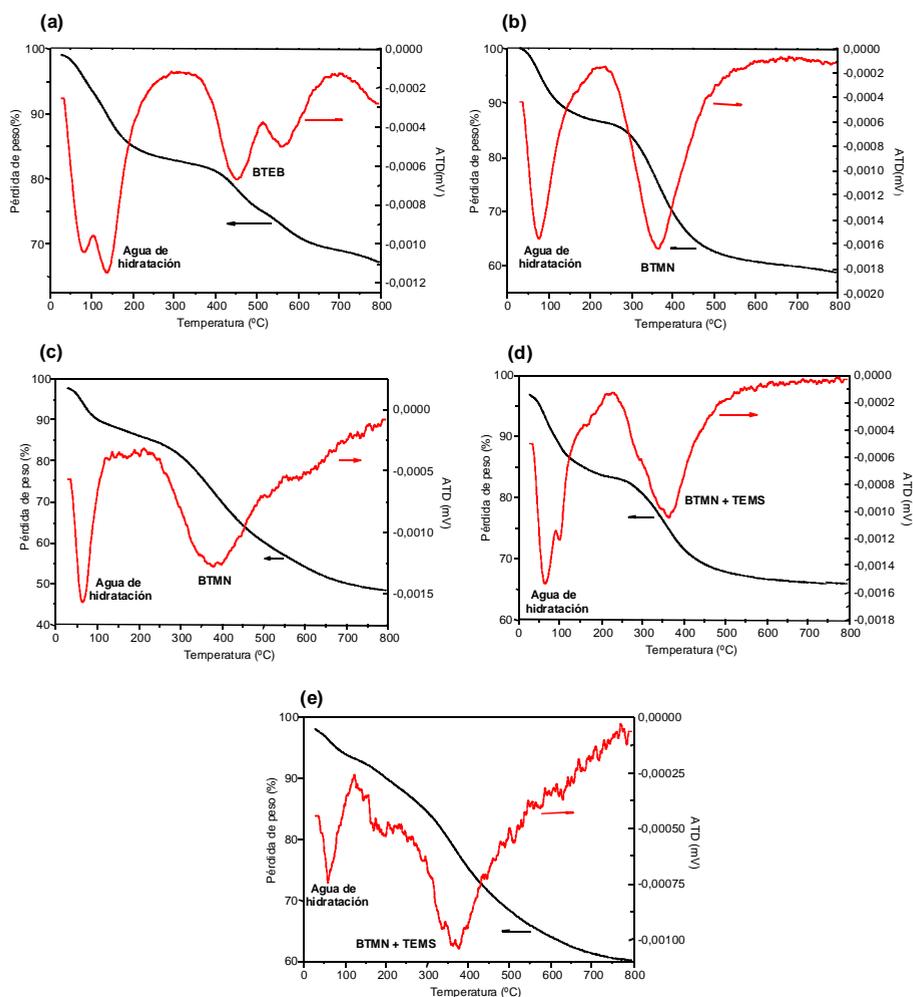


Figura 3.13. Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) ECS-1, (b) LHM-BTMN, (c) LHM-BTMN-H, (d) LHM-TEMS y (e) LHM-TEMS-H.

Las derivadas de las curvas termogravimétricas (ATD) muestran, en todos los casos, además de una primera pérdida de peso asociada al agua de hidratación, una pérdida principal debida a la presencia de fragmentos orgánicos procedentes de los disilanos (BTEB o BTMN) y monosilanos (TEMS) utilizados durante el proceso de síntesis. Adicionalmente, las curvas ATD permitieron determinar la estabilidad hidrotérmica de las diferentes unidades estructurales presentes en los sólidos híbridos laminares. Así, se observa que los grupos con anillos bencénicos son los más estables, descomponiéndose en el rango de temperaturas comprendido entre 400-650°C (materiales tipo ECS-1), mientras que las unidades etilendiamino exhibieron una estabilidad hidrotérmica inferior, descomponiéndose a temperaturas situadas en el rango 300-450°C.

Por otra parte, el contenido orgánico calculado a partir de las curvas termogravimétricas (ATG) es similar al valor obtenido a través del análisis elemental (Tabla 3.5), lo que confirma, una vez más, la presencia de fragmentos orgánicos en los materiales híbridos laminares finales. Sin embargo, la contribución orgánica obtenida mediante análisis termogravimétrico es ligeramente superior a la determinada por análisis elemental. Esta leve diferencia entre los valores obtenidos por ambas técnicas de caracterización se asocia a la generación de agua de deshidroxilación a temperaturas elevadas (~650°C), como consecuencia de la condensación de los grupos silanoles intracristalinos, también presentes en defectos estructurales, no siendo posible determinarla mediante análisis elemental.

El contenido orgánico observado en las muestras ácidas, tras el proceso de intercambio iónico (LHM-BTMN-H y LHM-TEMS-H), es similar al observado para las muestras en su forma sódica, confirmando que el tratamiento post-síntesis de intercambio no implica la eliminación de los fragmentos orgánicos intercalados en el espacio interlaminar. A partir de los valores obtenidos para el contenido orgánico, es posible confirmar que prácticamente la totalidad de los grupos arílicos o etilendiamino presentes en el gel de síntesis son finalmente incorporados en los materiales, obteniéndose un rendimiento final en el contenido orgánico cercano al 100%. Estos resultados muestran la alta efectividad de la síntesis hidrotérmica en un solo paso para introducir fragmentos orgánicos en la estructura de sólidos híbridos laminares tipo LHM.

3.4.2.4 Resonancia Magnética Nuclear

La Figura 3.14 muestra los espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C de los materiales híbridos laminares LHM, a partir de los cuales se confirma la efectiva incorporación e integridad de los fragmentos orgánicos en la estructura del material a través de la síntesis directa en una sola etapa hidrotermal.

En todos los casos, es posible confirmar la total integridad de las especies orgánicas localizadas en el espacio interlaminar tras el proceso de síntesis hidrotermal, ya que todos los átomos de carbono, incluyendo aquellos unidos directamente a átomos de silicio, se pueden asignar inequívocamente en los respectivos espectros de RMN de ^{13}C . En dichos espectros, cada banda ha sido asignada a átomos de carbono presentes en los fragmentos orgánicos que contienen los disilanos y monosilanos utilizados durante el proceso hidrotermal (ver asignación efectuada en la Figura 3.14). Este hecho corrobora la completa preservación de las unidades orgánicas arílicas y etilendiamino tras la preparación de los materiales híbridos laminares (ECS-1, LHM-BTMN y LHM-TEMS), siendo destacable que los átomos de carbono unidos a átomos de silicio se siguen conservando en los sólidos finales, tal y como se encontraban en los disilanos y monosilanos de partida. El material híbrido LHM-TEMS presenta, además, una banda adicional asociada a la presencia de átomos de carbono correspondiente a los grupos metilo terminales, unidos covalentemente a las especies tetraédricas de silicio, procedentes del monosilano TEMS utilizado durante el proceso de síntesis (banda centrada a -0.9 ppm).

Es importante destacar que, en ningún caso, se observan bandas asociadas a grupos alcóxido, presentes en los disilanos y monosilanos de partida, lo que indica la completa hidrólisis de todos los grupos metoxi y etoxi terminales de los precursores organosilíceos durante el proceso hidrotermal. Por otra parte, los espectros de RMN de ^{13}C de las muestras obtenidas tras el intercambio ácido (LHM-BTMN-H y LHM-TEMS-H) exhiben desplazamientos químicos similares, lo cual indica, una vez más, que los fragmentos orgánicos se mantienen inalterados tras el intercambio de cationes sodio por protones. Sin embargo, estas muestras en forma protónica presentan bandas adicionales asociadas al disolvente (EtOH) utilizado durante los lavados consecutivos, el cual queda parcialmente adsorbido en las cavidades porosas del material híbrido tras el tratamiento ácido post-síntesis (Figura 3.14).

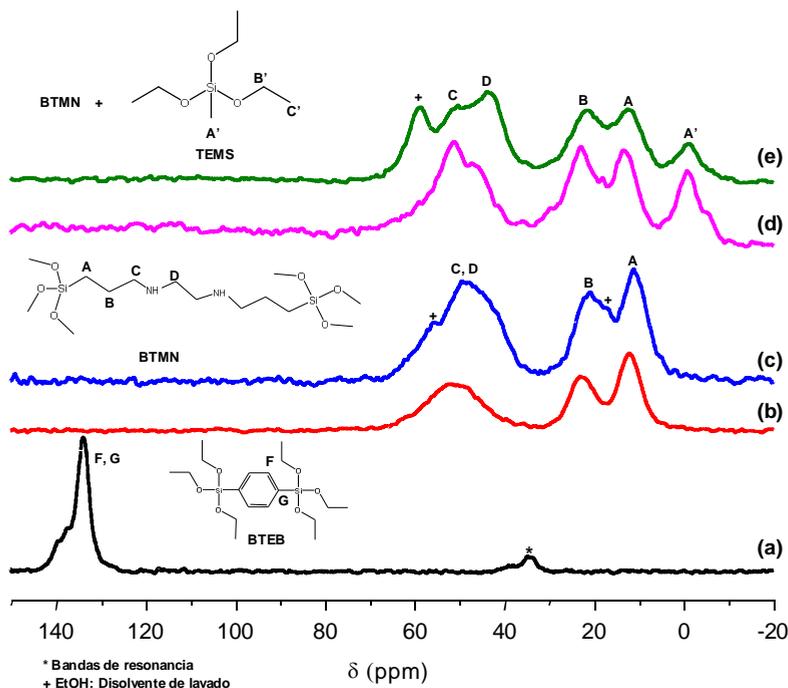


Figura 3.14. Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C de los diferentes materiales híbridos laminares: (a) ECS-1, (b) LHM-BTMN, (c) LHM-BTMN-H, (d) LHM-TEMS y (e) LHM-TEMS-H.

Por tanto, los espectros de RMN de ^{13}C confirmaron que los fragmentos orgánicos, tales como los grupos arílicos y etilendiamino, preservaron su integridad durante la síntesis hidrotérmica. No obstante, a través de RMN de ^{29}Si no sólo se puede afirmar que los fragmentos orgánicos permanecen intactos, sino que además son incorporados covalentemente a la estructura del material híbrido laminar, estando enlazados a las unidades tetraédricas de silicio localizadas en las láminas. La Figura 3.15 muestra el espectro de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los sólidos híbridos laminares preparados a partir de diferentes precursores organosilíceos. En todos los casos, los materiales presentan claramente bandas comprendidas en el rango entre -60 ppm y -80 ppm, asociadas a átomos de silicio tipo T, los cuales confirman la presencia de fragmentos orgánicos-inorgánicos unidos covalentemente (enlaces Si-C). Específicamente, se observa, en el espectro correspondiente a los sólidos que contienen únicamente unidades arílicas (ECS-1) y etilendiamino (LHM-BTMN), una banda ancha asociada a átomos de silicio tipo T ($\text{C-Si}(\text{OH})_x(\text{OAI})_{3-x}$, $x=0-2$), siendo imposible distinguir separadamente especies de silicio tipo T^1 [$\text{C-Si}(\text{OH})_2(\text{OAI})$], T^2 [$\text{C-Si}(\text{OH})(\text{OAI})_2$] y T^3 [$\text{C-Si}(\text{OAI})_3$]. Estos resultados indican que la policondensación de los precursores organosilíceos no tiene lugar de forma completa,

siendo posible detectar la presencia de grupos silanoles en la superficie de las láminas inorgánicas.

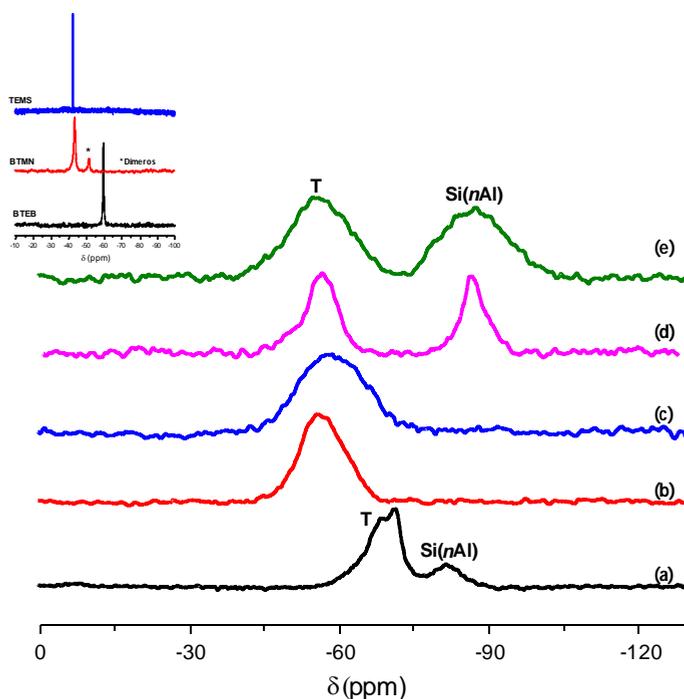


Figura 3.15. Espectro de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los materiales híbridos laminares: (a) ECS-1, (b) LHM-BTMN, (c) LHM-BTMN-H, (d) LHM-TEMS y (e) LHM-TEMS-H. En el recuadro superior, se muestran los espectros de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los disilanos y monosilanos puros usados como precursores.

Por otra parte, cabe destacar la ausencia de átomos de silicio tipo Q en los materiales que contienen únicamente unidades etilendiamino (LHM-BTMN). Con ello, se confirma que no tiene lugar la ruptura del enlace Si-C de los precursores de partida durante la síntesis hidrotermal. Por el contrario, en los materiales descritos en la bibliografía, tipo ECS-1, los cuales contienen fragmentos arílicos en el espacio interlamilar, su espectro de RMN BD/MAS de ^{29}Si presenta una banda centrada a ~ 82 ppm, confirmando que tiene lugar la formación de especies $\text{Si}(n\text{Al})$, donde $n= 2-4$ (Tabla 3.7), debido a la ruptura parcial del precursor organosilíceo BTEB durante el proceso de síntesis hidrotermal (19%).^[50] Este tipo de hidrólisis de los enlaces Si-C ya ocurre en los materiales ECS (apartado 3.1.3), así como en la preparación de materiales híbridos formados a partir de unidades organosilíceas conteniendo grupos fenilo, donde la reacción sol-gel tiene lugar bajo condiciones hidrotermales en medio básico, siendo ésta una metodología similar a la seguida en el presente estudio.^[46, 57-59]

Por otra parte, tras la síntesis de los materiales híbridos laminares LHM-TEMS, por combinación de organosilanos, monosilanos y disilanos como precursores silíceos, se obtienen materiales híbridos que contienen unidades estándar de tetraedros de silicio Si(*n*Al) en su estructura, como consecuencia de la presencia de TEOS en el gel inicial. Además, junto a esta banda asociada a especies tipo Q, se detecta una banda adicional con un desplazamiento químico a alrededor de -60 ppm, asignada a unidades de silicio tipo T, como consecuencia de la presencia de grupos silil-etilendiamino y silil-metilo procedentes de los precursores BTMN y TEMS (Figura 3.15, Tabla 3.7).

Tabla 3.7. Desplazamientos químicos (δ) de los átomos de silicio tipo T y Si(*n*Al) a partir de los espectros de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los materiales híbridos laminares y de los precursores organosilíceos puros. Entre paréntesis se indica el porcentaje de cada desplazamiento correspondiente a una especie de silicio comparado con el total de los moles de silicio.

Muestras	% Silano ^a	T	C-Si ^b	Si(<i>n</i> Al)
LHM-BTMN	100% BTMN	-56.3 (100)	-42.9	-
LHM-BTMN-H	100% BTMN	-58.1 (100)	-42.9	-
LHM-TEMS	50% BTMN-25% TEMS-25% TEOS	-57.2 (57)	-42.9 (BTMN) -42.4 (TEMS)	-86.8(43)
LHM-TEMS-H	50% BTMN-25% TEMS-25% TEOS	-56.5 (56)	-42.9 (BTMN) -42.4 (TEMS)	-86.9 (44)
ECS-1	100% BTEB	-68.9 (T ² :46) -71.1 (T ³ :35)	-59.3	-81.9 (19)

^a Porcentaje molar de silanos empleados durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^b Desplazamiento químico del precursor organosilíceo puro (BTEB, BTMN, TEMS).

Teóricamente, para la muestra LHM-TEMS, el 75% de los átomos de silicio deben estar funcionalizados con fragmentos orgánicos. Sin embargo, tras su cuantificación, tan sólo el 55% de los átomos de silicio presentan dicha funcionalización (ver sección experimental 3.3.1.2). Por tanto, estos resultados indican que algunos de los átomos de silicio enlazados a los grupos metilos, procedentes del TEMS, podrían haber sufrido un proceso de ruptura, de manera que ~20% de los átomos de silicio tipo T se convierten en especies Si(*n*Al). Este fenómeno de ruptura en el enlace Si-C solo se le atribuye a las unidades organosilíceas procedentes del precursor TEMS, ya que el disilano BTMN permanece intacto bajo las condiciones de síntesis, tal como se observa para el material híbrido laminar obtenido a partir de BTMN como único precursor (LHM-BTMN), en el cual la hidrólisis del enlace Si-C no se ha detectado.

El espectro de RMN de ^{29}Si de los precursores organosilíceos puros (BTEB, BTMN y TEMS) proporciona información adicional acerca de la incorporación de los fragmentos orgánicos en la estructura de los materiales híbridos laminares LHM. Normalmente, los monómeros puros orgánicos-inorgánicos exhiben un único pico característico de sus átomos de silicio centrados entre -40 ppm y -60 ppm (tipo T), dependiendo del grupo funcional tipo puente que presenten (arílico, ~-59 ppm, y etilendiamino, ~-43 ppm) o si

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

presenta grupos metilo terminales (~-42.5 ppm). Cuando estas unidades orgánicas-inorgánicas pasan a formar parte de la estructura del material híbrido laminar, la señal correspondiente a sus átomos de silicio se desplaza hacia valores comprendidos entre -60 ppm y -80 ppm (Tabla 3.7). Por lo que, una vez más, se confirma la integración de los fragmentos orgánicos en la estructura de los materiales híbridos laminares LHM.

Por otra parte, tras el proceso ácido de intercambio de cationes sodio por protones, se obtuvieron espectros similares de RMN de ^{29}Si para las muestras en su forma ácida, lo que demuestra la estabilidad de la estructura laminar orgánica-inorgánica a pesar de las fuertes condiciones ácidas empleadas durante el tratamiento de intercambio catiónico (Figura 3.15).

Adicionalmente, se confirmó la presencia de aluminio en la estructura de los materiales híbridos laminares a través del RMN BD/MAS de ^{27}Al . Tal como muestra la Figura 3.16, las muestras híbridas laminares con grupos arílicos y etilendiamino exhiben un único pico centrado aproximadamente a 56 ppm, el cual se asigna a la presencia de aluminio tetraédrico en las láminas aluminosilíceas. Una banda adicional a ~0 ppm, propia del aluminio octaédrico, se observa con muy poca intensidad, de manera que la mayoría del aluminio (~95%) se encuentra en posiciones tetraédricas formando parte de la red estructural. Después del tratamiento de intercambio ácido post-síntesis, los sólidos híbridos laminares, LHM-BTMN-H y LHM-TEMS-H, presentan un aumento en la cantidad de aluminio octaédrico (Al^{VI}), indicando que el tratamiento ácido favorece la formación de defectos en la estructura y la parcial generación de especies amorfas, lo que va acompañado de una cierta extracción del aluminio de la red aluminosilícea. Además, el espectro de las muestras intercambiadas (Figura 3.16c y e) presenta un ligero desplazamiento, hacia valores inferiores, de la señal asignada al aluminio tetraédrico (~51 ppm), lo que se debe, probablemente, a la presencia de átomos de aluminio extrarred de elevada carga cerca del aluminio coordinado tetraédricamente. También es posible que, estas variaciones en los desplazamientos químicos que se observan en los espectros de RMN, sean debidos a la presencia de una o dos moléculas de agua en el entorno de las especies de aluminio localizadas en los defectos de la estructura.^[60] Sin embargo, cabe destacar que, tras el intercambio ácido, el 60% de los átomos de aluminio permanecen tetraédricamente coordinados en las láminas inorgánicas. La presencia de aluminio tetraédrico en la parte inorgánica de los materiales híbridos implica la presencia de grupos hidroxilo puente y, consecuentemente, la existencia de centros ácidos Brønsted, característicos de los materiales zeolíticos. Por tanto, la existencia de centros ácidos Brønsted en las láminas inorgánicas y centros básicos localizados en el espacio interlaminar (LHM-BTMN-H y LHM-TEMS-H), procedentes de los grupos etilendiamino,

implica la obtención de materiales híbridos laminares orgánicos-inorgánicos con centros ácidos y básicos estabilizados y separados a distancias moleculares controladas.

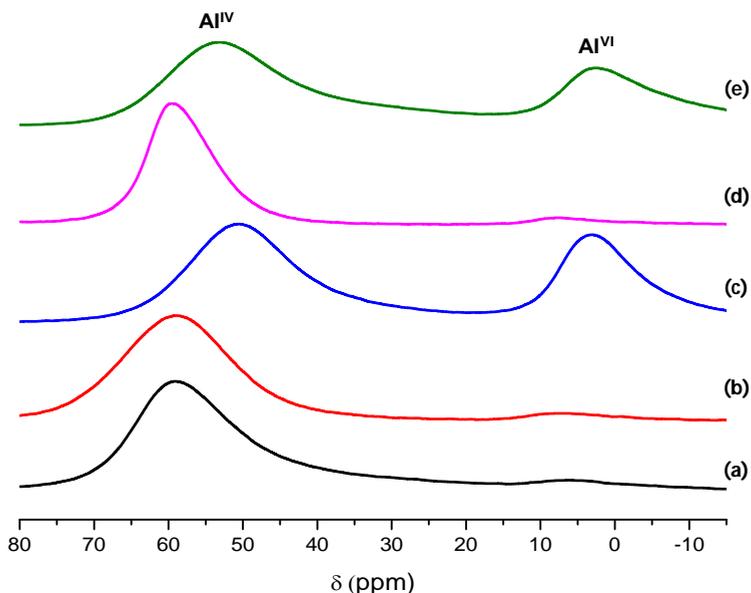


Figura 3.16. Espectros de RMN BD/MAS de ^{27}Al de los materiales híbridos laminares: (a) ECS-1, (b) LHM-BTMN, (c) LHM-BTMN-H, (d) LHM-TEMS y (e) LHM-TEMS-H.

3.4.2.5 Espectroscopía infrarroja

En la Figura 3.17 se muestran los resultados obtenidos a través de espectroscopía infrarroja, confirmando así la naturaleza e integridad de las especies orgánicas presentes en los materiales híbridos laminares orgánicos-inorgánicos LHM.

En el caso del sólido laminar LHM-TEMS, sintetizado con BTMN, TEMS y TEOS como precursores silíceos, el espectro de infrarrojo obtenido a diferentes temperaturas muestra bandas asociadas a las vibraciones *stretching* ($\nu(-\text{NH}-)$: $3100 - 3350 \text{ cm}^{-1}$) y *bending* ($\delta(-\text{NH}-)$: 1615 cm^{-1}) de las aminas secundarias incluidas en las unidades propiletildiamino, las cuales forman parte de la molécula del disilano BTMN. Debido a la presencia de estos fragmentos orgánicos, también se observan claramente las bandas asociadas a las vibraciones simétricas y asimétricas de las especies $-\text{CH}_2-$, presentes en las cadenas etilen- y propilen- que se encuentran unidas a los grupos amino ($\nu(-\text{N}-\text{CH}_2)$: 2875 y 2930 cm^{-1} ; $\delta(-\text{N}-\text{CH}_2)$: 1388 y 1458 cm^{-1}). Además, también se pueden detectar las bandas de vibración *stretching* ($\nu(\text{Si}-\text{CH}_3)$: 2875 y 2960 cm^{-1}) y *bending* ($\delta(\text{Si}-\text{CH}_3)$: 1411 cm^{-1}).

¹⁾ características de los grupos metilo terminales, asociadas al precursor organosilíceo TEMS (Figura 3.17a). Adicionalmente, a 3740 cm^{-1} , se observa una banda característica de los grupos silanoles superficiales (Si-OH), propia de los silicatos inorgánicos con defectos estructurales. Por otra parte, en la zona de red, se observa una banda entre 600 y 750 cm^{-1} , asignada a la vibración Si-C, confirmando la interacción covalente y estable entre las unidades tetraédricas de silicio y los fragmentos orgánicos.^[61] Estas últimas bandas, se presentan junto con las vibraciones típicas (475 , 865 y 1005 cm^{-1}) asociadas a la presencia de grupos T-O-T' (T= Si, T'= Al), es decir, las unidades estructurales que constituyen las láminas individuales de los aluminosilicatos (ver recuadro incluido en la Figura 3.17).

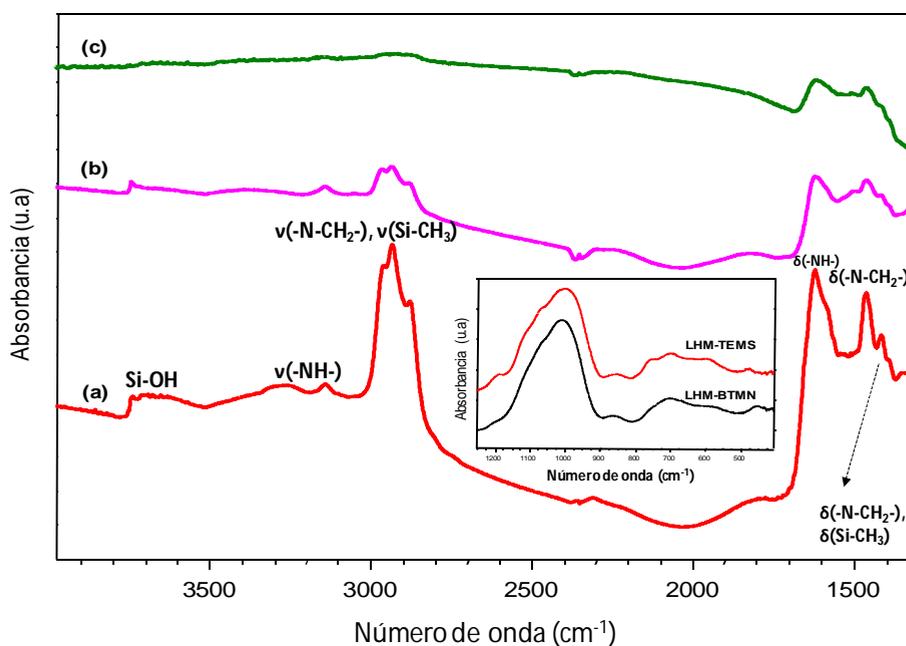


Figura 3.17. Espectros de infrarrojo del material híbrido laminar LHM-TEMS a diferentes temperaturas: (a) 200°C , (b) 300°C y (c) 350°C . En el recuadro, se muestran los espectros de infrarrojo de los sólidos LHM-BTMN y LHM-TEMS en la zona de red.

Analizando los resultados obtenidos tras el tratamiento térmico, cabe destacar que los fragmentos orgánicos presentes en el material se descomponen a temperaturas superiores a los 350°C , tal como se confirmó previamente a través del análisis termogravimétrico (Figura 3.13). Es por ello que, prácticamente la totalidad de las bandas de vibración asignadas a la fracción orgánica desaparecen gradualmente cuando se incrementa la temperatura hasta, al menos, 350°C (Figura 3.17b y c).

Por tanto, los resultados de espectroscopía (RMN e IR) confirman de forma inequívoca la existencia e integridad de los fragmentos orgánicos en la estructura de los materiales híbridos laminares. Además, estos resultados permiten afirmar que estas unidades estructurales orgánicas-inorgánicas están covalentemente integradas en el entramado estructural de los sólidos aquí estudiados.

3.4.2.6 Propiedades texturales

En la Figura 3.18 se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos laminares tipo LHM. En todos los casos, tanto los sólidos laminares con grupos arílicos como etilendiamino, localizados en el espacio interlaminar en forma de pilares separando ordenadamente las láminas inorgánicas, exhiben isotermas convencionales de tipo II, características de sólidos con reducida porosidad. De hecho, estos materiales muestran una superficie específica BET que varía entre 60-140 m²g⁻¹ (Tabla 3.8). Probablemente, la elevada concentración de fragmentos orgánicos localizados en el espacio interlaminar podría no favorecer la existencia de galerías porosas de grandes dimensiones entre las láminas inorgánicas, lo cual explicaría la reducida superficie específica obtenida en los materiales sintetizados. Además, los poros delimitados por anillos de seis miembros (6 MR), presentes en cada una de las láminas individuales,^[43, 45] generarían una porosidad intracristalina que no es detectable mediante técnicas de adsorción de gases. Por ello, basándonos en estas premisas, los valores exactos de las propiedades texturales de los materiales híbridos quedarían, en cierta forma, enmascarados, siendo muy complicado estimar las distribuciones exactas de tamaño y volúmenes reales de poro.

No obstante, pese a estas dificultades en la determinación de la superficie y volumen específico, se observan diferencias entre las propiedades texturales de los materiales híbridos ECS-1 y LHM-BTMN, detectándose mayor área superficial y volumen de poro cuando fragmentos arílicos rígidos, en lugar de etilendiamino más flexibles, se localizan en el espacio interlaminar. Esto podría explicarse debido a la mayor rigidez de las unidades aromáticas (BTEB), comparado con las cadenas hidrocarbonadas flexibles propilamino (BTMN), lo cual favorecería la formación de materiales laminares con una distribución de poro más homogénea y ordenada.

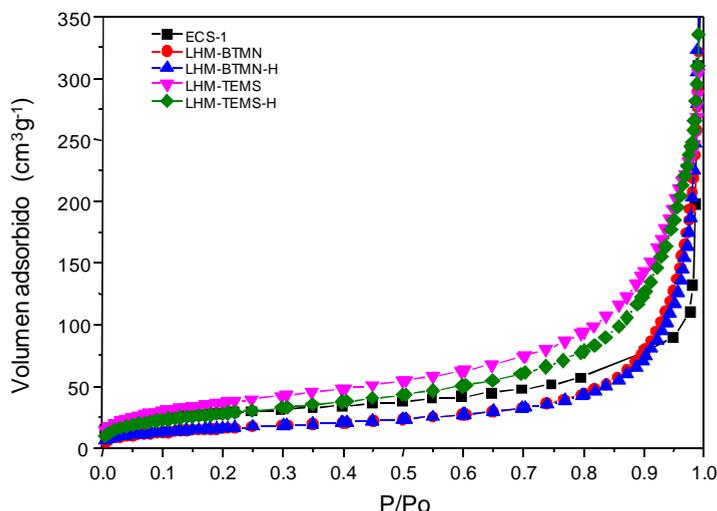


Figura 3.18. Isotermas de adsorción de N₂ de los materiales híbridos laminares.

Con el objetivo de incrementar el área superficial y el volumen de poro del material híbrido laminar LHM-BTMN, mediante la introducción parcial de TEMS y TEOS, en lugar de BTMN como único precursor organosilíceo en el gel de síntesis, se redujo la presencia de pilares orgánicos localizados en el espacio interlaminar (LHM-TEMS). A través de esta estrategia, se intercaló una menor cantidad de fragmentos etilendiamino entre las láminas inorgánicas, generándose con ello una mayor porosidad y por tanto, accesibilidad hacia los centros activos. Efectivamente, los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción confirman que, comparado con los sólidos laminares que fueron sintetizados con BTMN como único precursor organosilíceo (LHM-BTMN), los materiales con una contribución de grupos metilo terminales en la superficie de las láminas inorgánicas (LHM-TEMS) duplican su área superficial (Tabla 3.8). Finalmente, cabe destacar que el fuerte tratamiento ácido de intercambio catiónico no modifica sustancialmente las propiedades texturales de los materiales híbridos laminares orgánicos-inorgánicos (Figura 3.18).

Tabla 3.8. Área superficial y volumen de poro de los materiales híbridos laminares estimados a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno.

Muestras	% Silano ^a	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{Total} (cm ³ g ⁻¹)
LHM-BTMN	100% BTMN	58.9	0.50
LHM-BTMN-H	100% BTMN	58.7	0.56
LHM-TEMS	50% BTMN-25% TEMS-25% TEOS	135.5	0.47
LHM-TEMS-H	50% BTMN-25% TEMS-25% TEOS	104.5	0.52
ECS-1	100% BTBE	99.6	0.70

^aPorcentaje molar de cada silano empleado en la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂.

3.4.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión

La organización laminar de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos tipo LHM, la cual ya se evaluó previamente por difracción de rayos X (Figura 3.11), también se confirmó a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los materiales híbridos laminares sintetizados en presencia del disilano BTMN como precursor organosilíceo, LHM-BTMN y LHM-TEMS, están formados por cristales individuales a modo de planos estratificados, característico de los precursores laminares inorgánicos convencionales, tales como zeolitas laminares o silicatos (Figura 3.19a),^[21] observándose diferentes láminas apiladas y ordenadas en cada cristal. Más concretamente, tal como muestran las Figuras 3.19b, c y d, se identificaron las láminas individuales de silicoaluminatos y se identificó, incluso, el espacio interlaminar existente entre dos láminas inorgánicas contiguas, separadas, entre ellas, por fragmentos orgánicos.

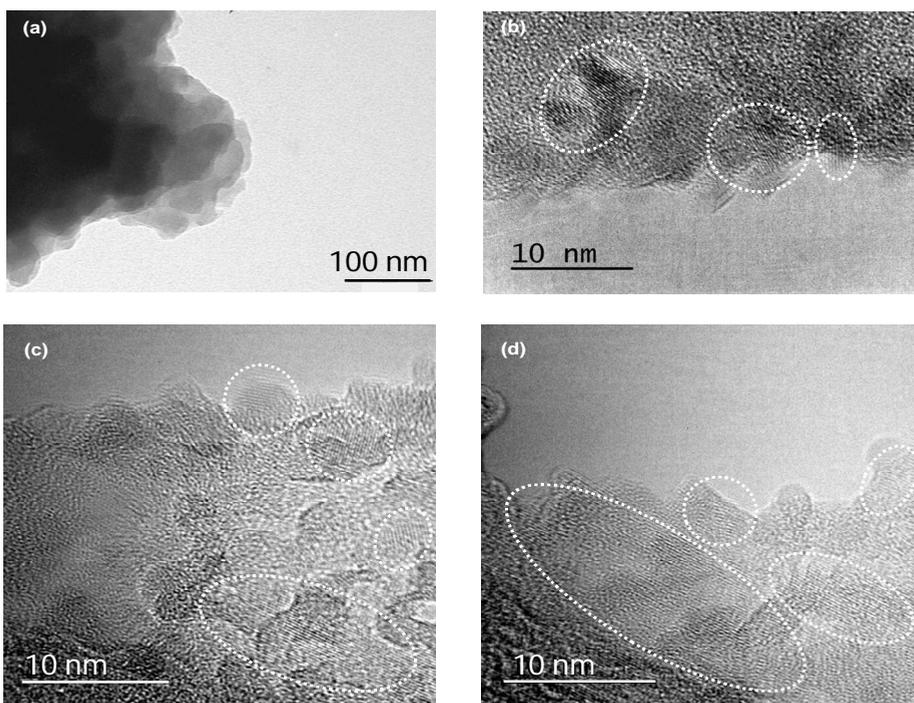


Figura 3.19. Micrografías TEM de los materiales híbridos laminares: (a) LHM-BTMN, (b), (c) y (d) LHM-TEMS. Se han insertado círculos punteados que destacan la organización laminar observada. Escala de referencia en las fotografías corresponden a 100 nm para (a) y 10 nm para (b), (c) y (d).

3.4.3 Determinación de centros activos

3.4.3.1 Determinación de centros ácidos. Desorción termoprogramada de amoniaco (TPD-NH₃)

Mediante técnicas de desorción termoprogramada de amoniaco (TPD) y aprovechando la naturaleza porosa de los materiales híbridos laminares, determinada a partir de las medidas de adsorción de nitrógeno, se calculó la presencia de potenciales centros ácidos asociados a la presencia de aluminio tetraédrico en las láminas inorgánicas. Más concretamente, las muestras LHM-BTMN y LHM-TEMS, en su forma sódica, desorben alrededor de 130-230 cm³NH₃g⁻¹, aumentando en las muestras intercambiadas catiónicamente hasta valores por encima de los 400-550 cm³NH₃g⁻¹ (Figura 3.20 y Tabla 3.9).

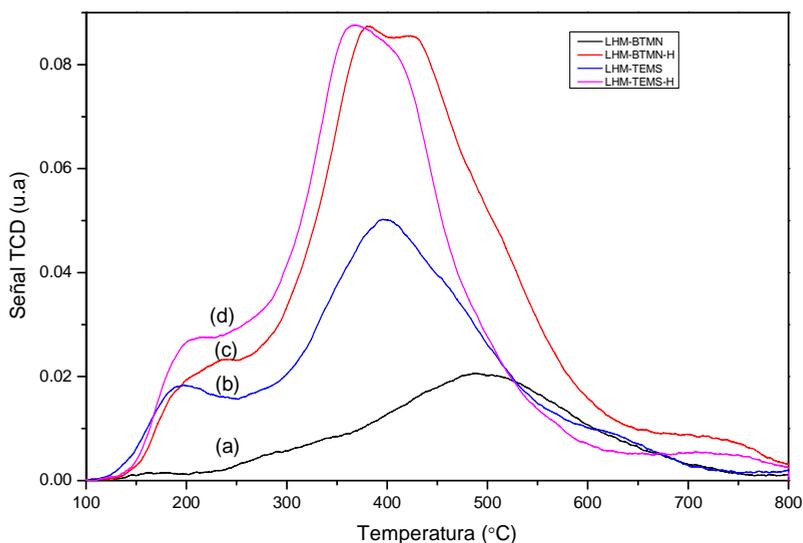


Figura 3.20. Curvas de desorción termoprogramada de amoniaco de los materiales híbridos laminares (a) LHM-BTMN, (b) LHM-TEMS, (c) LHM-BTMN-H y (d) LHM-TEMS-H.

Tabla 3.9. Desorción termoprogramada de amoniaco de los materiales híbridos laminares LHM.

Muestras	% Silano ^a	Cantidad de NH ₃ (cm ³ g ⁻¹)	Máximo de temperatura (°C)
LHM-BTMN	100% BTMN	126.5	486.8
LHM-BTMN-H	100% BTMN	559.6	379.6
LHM-TEMS	50% BTMN-25% TEMS-25% TEOS	237.4	395.4
LHM-TEMS-H	50% BTMN-25% TEMS-25% TEOS	407.6	368.5

^aPorcentaje molar de cada silano empleado en la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂.

Estos resultados confirman que la mayoría de los grupos ácidos hidroxilo son compensados por cationes sodio, los cuales son finalmente transformados en centros ácidos Brønsted tras el proceso de intercambio catiónico. Por otra parte, cabe destacar la alta fortaleza de los centros ácidos obtenidos, ya que, en todos los casos, la práctica totalidad del amoniaco es desorbido a temperaturas comprendidas en el rango entre 380-480°C (Figura 3.20). Además, se observa una banda adicional de desorción de amoniaco a aproximadamente 200°C, asociada a una pequeña contribución de centros ácidos débiles, debido a las moléculas de amoniaco que interaccionan con los grupos silanoles externos.

3.4.3.2 Determinación de centros básicos. Valoración potenciométrica ácido-base

Para determinar la basicidad de los materiales híbridos laminares se analizaron, mediante valoraciones potenciométricas ácido-base, la presencia y número de grupos etilendiamino en las muestras intercambiadas (ver método experimental en el apartado 3.3.2). Al considerar el contenido en nitrógeno obtenido mediante análisis elemental (Tabla 3.5), se determinó que las muestras LHM-TEMS-H y LHM-BTMN-H contenían aproximadamente 3.0 y 5.0 mmol N/g, respectivamente.

Finalmente, los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización confirman la posibilidad de preparar materiales híbridos laminares bifuncionales con centros activos bien definidos, es decir, centros ácidos en las láminas aluminosilíceas y centros básicos en los fragmentos orgánicos localizados en el espacio interlaminar.

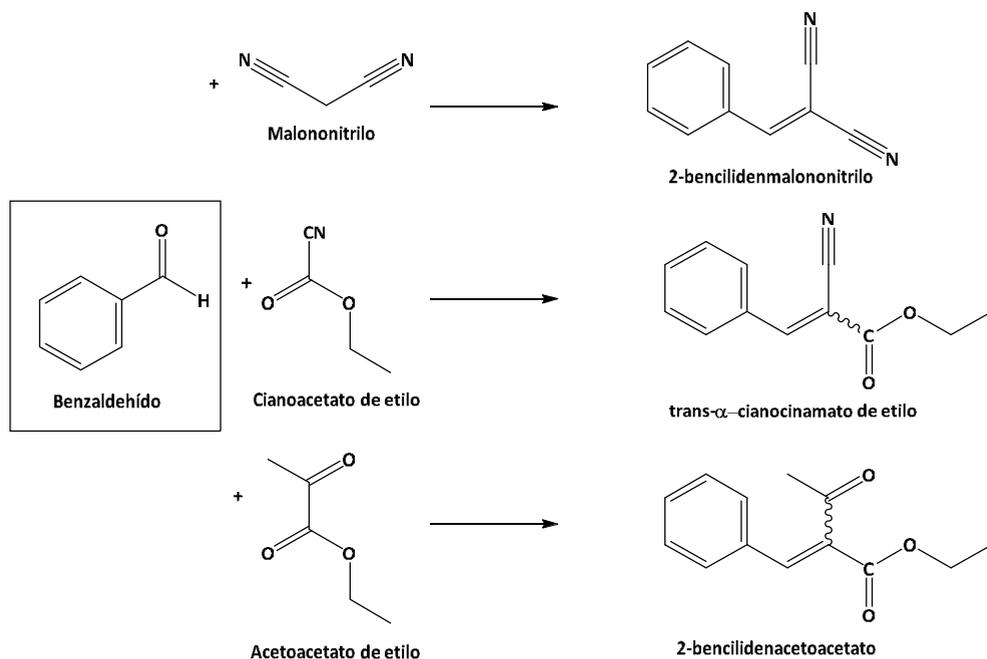
3.4.4 Actividad catalítica

3.4.4.1 Catálisis básica

La valorización de los materiales híbridos laminares como catalizadores básicos, debido a la presencia de grupos etilendiamino a modo de pilares en el espacio interlaminar, se evaluó a través de la condensación entre compuestos carbonílicos y sustratos con grupos metilénicos activados. Este tipo de reacciones constituyen una herramienta muy importante en química orgánica para la formación de enlaces C-C, así como para la síntesis de alquenos derivados sustituidos. Estos compuestos son de gran interés como productos finales e intermedios en la producción de aditivos alimentarios, cosmética, productos farmacológicos o fotosensibilizadores.^[62-66]

Debido a la mayor accesibilidad e interesantes propiedades texturales mostradas por el material híbrido laminar LHM-TEMS-H, se estudió la actividad catalítica de este material en su forma ácida, evitando, con ello, la presencia de cationes sodio que puedan actuar como centros catalíticos básicos. En primer lugar, para evaluar el nivel de basicidad

alcanzado por los materiales, se llevó a cabo la reacción entre benzaldehído y diferentes substratos con grupos metilénicos activados de diferente demanda básica, concretamente, malononitrilo ($pK_a = 7$), cianoacetato de etilo ($pK_a = 9$) y acetoacetato de etilo ($pK_a = 11$) (Esquema 3.2).



Esquema 3.2. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y substratos con diferente demanda básica.

A partir de los resultados obtenidos mostrados en la Figura 3.21, se confirmó la capacidad del material LHM-TEMS-H para llevar a cabo la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y los substratos metilénicos malononitrilo y cianoacetato de etilo, en presencia de 2.5 y 5% mol de N en la mezcla de reacción, respectivamente. En estas condiciones, los productos finales de reacción, 2-bencilidenmalononitrilo y trans- α -cianocinamato de etilo, se obtuvieron con un rendimiento del 96% y 94% tras 4.5 y 3.0 horas de tiempo de reacción, respectivamente. Sin embargo, cuando la condensación de Knoevenagel se llevó a cabo entre benzaldehído y acetoacetato de etilo (10% mol N), el substrato que requiere mayor fuerza básica, el rendimiento a 2-bencilidenacetoacetato fue de tan sólo un 23% tras 7 h de reacción.

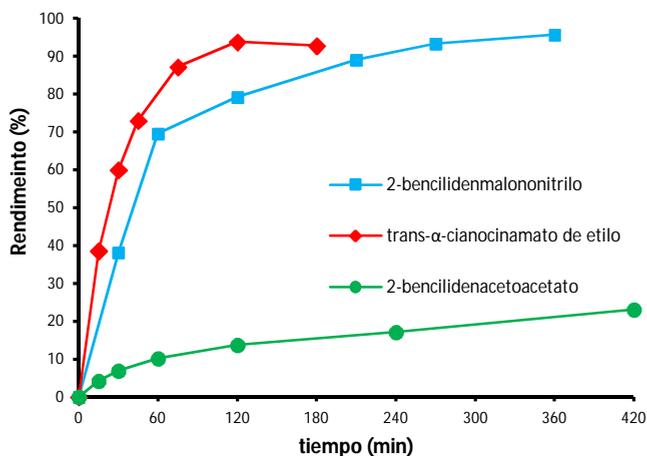


Figura 3.21. Actividad catalítica del material LHM-TEMS-H en las condensaciones de Knoevenagel para producir 2-bencilidenmalononitrilo (■), trans-α-cianocinamato de etilo (◆) y 2-bencilidenacetoacetato (●).

Posteriormente, con el objetivo de confirmar los resultados obtenidos, las tres reacciones test previamente estudiadas se llevaron a cabo pero en condiciones similares de reacción (5% mol N). Tal como muestra la Figura 3.22, también, en este caso, se obtuvieron menores rendimientos para la condensación entre el benzaldehído y acetoacetato de etilo, obteniendo incluso valores inferiores al 20% de rendimiento hacia el producto de interés.

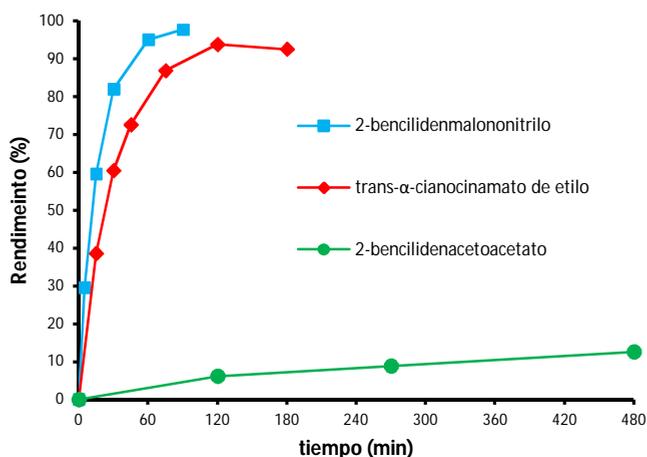
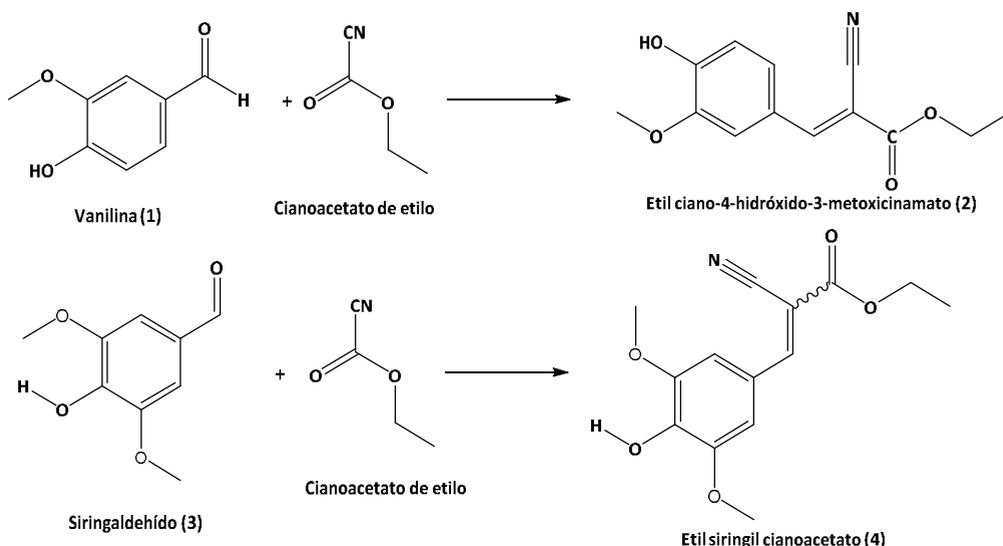


Figura 3.22. Actividad catalítica del material LHM-TEMS-H en las condensaciones de Knoevenagel para producir 2-bencilidenmalononitrilo (■), trans-α-cianocinamato de etilo (◆) y 2-bencilidenacetoacetato (●). Condiciones de reacción: benzaldehído (2.67 mmol), sustratos metilénicos (2.87 mmol) a 60°C, atmósfera inerte (N₂), 25 mg de catalizador, 5% mol de N y 1 mL de acetonitrilo.

Por tanto, a partir de estos resultados, se confirmó que los grupos etilendiamino, presentes en los materiales híbridos laminares a modo de pilares entre las láminas aluminosilíceas, son accesibles y activos para catalizar reacciones que requieran centros básicos relativamente débiles. No obstante, las basicidades alcanzadas con este tipo de materiales híbridos laminares serían lo suficientemente altas para llevar a cabo numerosas reacciones dirigidas a la preparación de productos químicos de gran interés en química fina. Por ejemplo, en la condensación de Knoevenagel de cianoacetato de etilo con vanilina y siringaldehído para producir etil ciano-4-hidróxido-3-metoxicinamato y etil siringil cianoacetato, respectivamente (Esquema 3.3). Estos dos productos obtenidos tras las reacciones de condensación actúan como fotosensibilizadores en la producción de protectores solares, ya que presentan propiedades antioxidantes y son cromóforos en la región ultravioleta.^[67, 68]



Esquema 3.3. Condensación de Knoevenagel entre cianoacetato de etilo y vanilina o siringaldehído para producir etil ciano-4-hidróxido-3-metoxicinamato y etil siringil cianoacetato, respectivamente.

Los resultados catalíticos obtenidos confirman que es posible producir etil ciano-4-hidróxido-3-metoxicinamato con un 97% de rendimiento tras 5 h de reacción (Figura 3.23) y etil siringil cianoacetato con un 99% de rendimiento después de 13 h de reacción (Figura 3.24), en presencia de 2.5 y 3.4% de moles N en el catalizador LHM-TEMS-H, respectivamente.

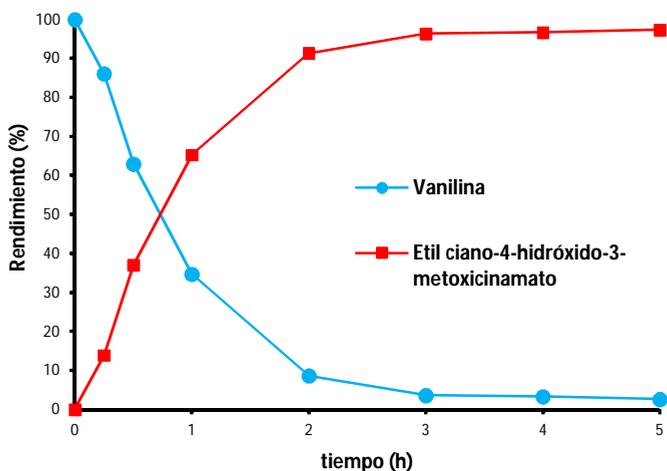


Figura 3.23. Rendimientos del etil ciano-4-hidróxido-3-metoxicinamato y conversión de la vanilina frente al tiempo cuando la reacción se lleva a cabo en presencia LHM-TEMS-H actuando como catalizador a 70°C, 2.5% moles de N y dimetilformamida como disolvente.

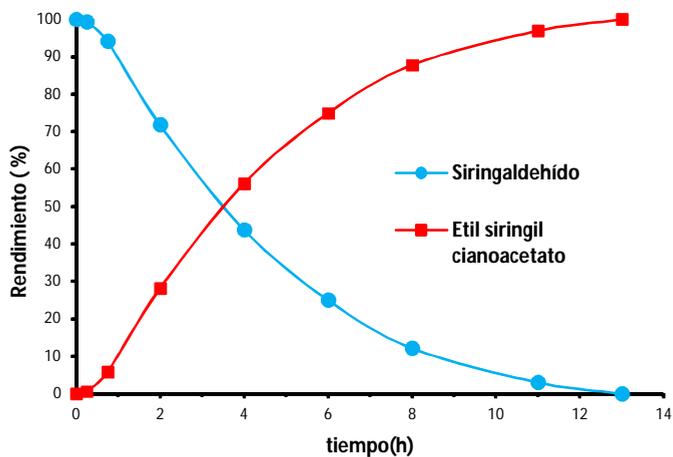


Figura 3.24. Rendimientos del etil siringil cianoacetato y conversión del siringaldehído frente al tiempo cuando la reacción se lleva a cabo en presencia LHM-TEMS-H actuando como catalizador a 70°C, 3.4% moles de N y acetonitrilo como disolvente.

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

Por último, se examinó la reciclabilidad y desactivación del material híbrido laminar LHM-TEMS-H a través de la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo tras 6 ciclos catalíticos sucesivos. Para ello, después de cada experimento, el catalizador fue filtrado y lavado con acetona, secado en aire y reutilizado. Como se observa en la Figura 3.25, el catalizador actúa sin pérdida de actividad durante 4 ciclos catalíticos consecutivos. Sin embargo, en el quinto ciclo, se observa una desactivación parcial del catalizador que pudo ser regenerado mediante tres sucesivos tratamientos térmicos a 60°C, empleando una disolución de amoníaco durante 2 h. El sólido recuperado fue utilizado en un sexto ciclo catalítico, confirmándose que las propiedades catalíticas del material fueron recuperadas. El análisis elemental de catalizador LHM-TEMS-H tras el sexto reuso confirmó la estabilidad del fragmento orgánico funcional (BTMN), ya que el contenido en nitrógeno se mantuvo constante. Por tanto, los resultados catalíticos evidencian claramente la capacidad de estos materiales híbridos laminares como catalizadores básicos efectivos y reutilizables, mostrando las ventajas de presentar centros activos heterogeneizados y estabilizados entre las láminas aluminosilíceas.

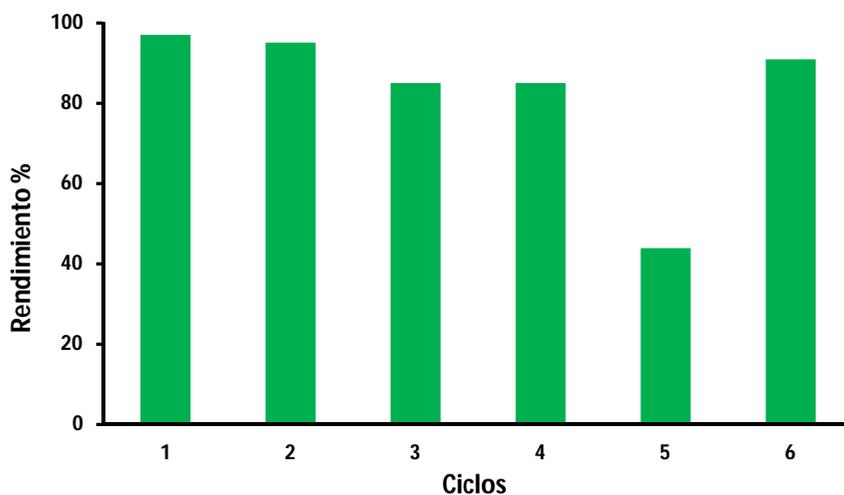


Figura 3.25. Resultados del rendimiento a *trans*- α -cianocinamato de etilo cuando el catalizador LHM-TEMS-H se usa durante seis ciclos consecutivos de reacción. Condiciones de reacción: benzaldehído (8.8 mmol), cianoacetato de etilo (9.5 mmol) a 60°C, atmósfera inerte de nitrógeno, 100 mg de catalizador y 5 mL de acetonitrilo como disolvente.

3.4.4.2 Catálisis ácida

Por otra parte, se llevaron a cabo diferentes test catalíticos para evaluar la reactividad de los centros ácidos Brønsted presentes en las láminas inorgánicas, asociados a la presencia de aluminio tetraédrico en la red. Más concretamente, se comprobaron las propiedades catalíticas del material LHM-TEMS-H para la isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno (200°C, lecho fijo), la formación de acetales (dimetilacetal de valeraldehído y 1,2-propanodiolacetal de valeraldehído) o la hidrólisis de acetales (dimetilacetal de benzaldehído).^[69] Sin embargo, los sólidos permanecieron inactivos en los diferentes procesos estudiados. Por tanto, se puede deducir que la carencia de actividad catalítica de los centros Brønsted asociados al aluminio puede ser consecuencia de la alta concentración de centros ácidos estabilizados en la red laminar que debilitan su fortaleza, de la naturaleza hidrofílica de la superficie del catalizador debido a la presencia combinada de grupos silanoles y una baja relación molar Si/Al, así como de las restricciones difusionales propias de la estructura.^[70]

3.5 Conclusiones

- Se ha obtenido una nueva familia de materiales híbridos laminares (LHM), basados en láminas aluminosilíceas y pilares orgánicos intercalados perpendicularmente en el espacio interlaminar, a través de la síntesis hidrotermal directa en condiciones alcalinas, bajas relaciones Si/Al, ausencia de agentes directores de estructura y el uso de disilanos como unidades estructurales orgánicas-inorgánicas. Esta metodología de síntesis permite la obtención de materiales laminares orgánicos-inorgánicos expandidos, evitando etapas previas de hinchamiento y/o pilarización de precursores laminares inorgánicos.
- Se han generado materiales híbridos laminares con propiedades ácido-base, con centros ácidos localizados en las láminas inorgánicas, tras un efectivo intercambio de cationes sodio intracristalinos por especies protónicas, y con centros básicos presentes en la región interlaminar a través de la intercalación directa de grupos etilendiamino a modo de pilares.
- Se han optimizado las variables del proceso de síntesis, lo que ha permitido incrementar la accesibilidad hacia los centros activos mediante la reducción de la concentración de fragmentos orgánicos directamente intercalados entre las láminas aluminosilíceas.
- Se ha verificado la actividad y reciclabilidad de los materiales híbridos laminares LHM como catalizadores básicos a través de reacciones de formación de enlaces C-C, siendo de gran interés en la industria farmacéutica, perfumes o alimentación.
- Los centros ácidos Brønsted presentes en las láminas inorgánicas, asociados a la presencia de aluminio tetraédrico en la red, resultaron inactivos en reacciones demandantes de acidez, tales como reacciones de isomerización, formación de acetales e hidrólisis de éstos. Su inactividad catalítica es debida, probablemente, a la alta concentración de centros ácidos estabilizados en la red laminar, lo que debilita su fortaleza, al comportamiento hidrofílico de la superficie del catalizador, debido a la presencia combinada de grupos silanoles y una baja relación molar Si/Al, así como de las restricciones difusionales de su estructura.
- Los resultados obtenidos implican un gran avance en el desarrollo de materiales híbridos bifuncionales basados en láminas aluminosilíceas inorgánicas y pilares orgánicos intercalados, abriendo la posibilidad de generar más sólidos multifuncionales a partir de precursores organosilíceos adecuados mediante la síntesis hidrotermal directa en una sola etapa.

3.6 Referencias

- [1] A. Corma, M. Iglesias, C. Del Pino, F. Sanchez, New rhodium complexes anchored on modified USY zeolites. A remarkable effect of the support on the enantioselectivity of catalytic hydrogenation of prochiral alkenes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1253-1255.
- [2] F. Sanchez, M. Iglesias, A. Corma, C. Del Pino, New rhodium complexes anchored on silica and modified Y-zeolite as efficient catalysts for hydrogenation of olefins, *J. Mol. Catal.*, 70 (1991) 369-379.
- [3] A. Carmona, A. Corma, M. Iglesias, A. San Jose, F. Sanchez, Synthesis and characterization of new chiral Rh(I) complexes with N,N', and N,P-ligands. A study of anchoring on the modified zeolites and catalytic properties of heterogenized complexes, *J. Organomet. Chem.*, 492 (1995) 11-21.
- [4] A. Cauvel, D. Brunel, F. Di Renzo, P. Moreau, F. Fajula, Functionalization of Y zeolites with organosilane reagents, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94 (1995) 286-293.
- [5] Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, M.E. Davis, Hybrid Organic-Inorganic Solids That Show Shape Selectivity, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 2646-2652.
- [6] C.W. Jones, K. Tsuji, M.E. Davis, Organic-functionalized molecular sieves as shape-selective catalysts, *Nature*, 393 (1998) 52-54.
- [7] K. Tsuji, C.W. Jones, M.E. Davis, Organic-functionalized molecular sieves (OFMSs) I. Synthesis and characterization of OFMSs with polar functional groups, *Microporous Mesoporous Mater.*, 29 (1999) 339-349.
- [8] C.W. Jones, K. Tsuji, M.E. Davis, Organic-functionalized molecular sieves (OFMSs): II. Synthesis, characterization and the transformation of OFMSs containing non-polar functional groups into solid acids, *Microporous Mesoporous Mater.*, 33 (1999) 223-240.
- [9] C.W. Jones, M. Tsapatsis, T. Okubo, M.E. Davis, Organic-functionalized molecular sieves. III. Shape selective catalysis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 42 (2001) 21-35.
- [10] R. Millini, G. Bellussi, Hybrid organic-inorganic zeolites: status and perspectives, *Catal. Sci. Technol.*, 6 (2016) 2502-2527.
- [11] K. Yamamoto, Y. Takahashi, T. Tatsumi, Synthesis of zeolites with organic lattice, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 3402-3409.
- [12] K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, Organic-Inorganic Hybrid Zeolites Containing Organic Frameworks, *Science*, 300 (2003) 470-472.
- [13] K. Yamamoto, Y. Nohara, Y. Domon, Y. Takahashi, Y. Sakata, J. Plevert, T. Tatsumi, Organic-Inorganic Hybrid Zeolites with Framework Organic Groups, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3913-3920.
- [14] K. Yamamoto, T. Tatsumi, ZOL: A New Type of Organic-Inorganic Hybrid Zeolites Containing Organic Framework, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 972-980.
- [15] U. Diaz, J.A. Vidal-Moya, A. Corma, Synthesis and characterization of hybrid organozeolites with high organic content, *Microporous Mesoporous Mater.*, 93 (2006) 180-189.
- [16] W.J. Roth, D.L. Dorset, Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks, *Microporous Mesoporous Mater.*, 142 (2011) 32-36.
- [17] W.J. Roth, J. Cejka, Two-dimensional zeolites: dream or reality?, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 43-53.
- [18] W.J. Roth, P. Nachtigall, R.E. Morris, J. Cejka, Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 114 (2014) 4807-4837.
- [19] W.J. Roth, B. Gil, W. Makowski, B. Marszalek, P. Eliasova, Layer like porous materials with hierarchical structure, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 3400-3438.
- [20] M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems, *Science*, 264 (1994) 1910-1913.
- [21] L. Schreyeck, P. Caullet, J.-C. Mougénel, J.-L. Guth, B. Marler, A layered microporous aluminosilicate precursor of FER-type zeolite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 2187-2188.

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

- [22] A. Corma, V. Fornes, U. Diaz, ITQ-18 a new delaminated stable zeolite, *Chem. Commun.* (Cambridge, U. K.), (2001) 2642-2643.
- [23] A. Corma, C. Corell, J. Perez-Pariente, Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite, *Zeolites*, 15 (1995) 2-8.
- [24] L. Schreyeck, P. Caullet, J.C. Mougenel, J.L. Guth, B. Marler, PREFER: a new layered (alumino)silicate precursor of FER-type zeolite, *Microporous Mater.*, 6 (1996) 259-271.
- [25] S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, M. Brunelli, Crystal structure determination of zeolite Nu-6(2) and its layered precursor Nu-6(1), *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004) 4933-4937.
- [26] P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L.L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki, T. Tatsumi, Methodology for Synthesizing Crystalline Metallosilicates with Expanded Pore Windows Through Molecular Alkoxysilylation of Zeolitic Lamellar Precursors, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 8178-8187.
- [27] S. Inagaki, T. Tatsumi, Vapor-phase silylation for the construction of monomeric silica puncheons in the interlayer micropores of Al-MWW layered precursor, *Chem. Commun.* (Cambridge, U. K.), (2009) 2583-2585.
- [28] W.J. Roth, C.T. Kresge, J.C. Vartuli, M.E. Leonowicz, A.S. Fung, S.B. McCullen, MCM-36: The first pillared molecular sieve with zeolite properties, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94 (1995) 301-308.
- [29] A. Chica Lara, A. Corma Canos, V. Fornes Segui, U. Diaz Morales, Microporous-mesoporous acid oxide ITQ-36 and its preparation for use as hydrocarbon conversion catalysts, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Spain; Universidad Politecnica de Valencia . 2000, pp. 19 pp.
- [30] W.J. Roth, C.T. Kresge, Intercalation chemistry of NU-6(1), the layered precursor to zeolite NSI, leading to the pillared zeolite MCM-39(Si), *Microporous Mesoporous Mater.*, 144 (2011) 158-161.
- [31] S. Maheshwari, E. Jordan, S. Kumar, F.S. Bates, R.L. Penn, D.F. Shantz, M. Tsapatsis, Layer Structure Preservation during Swelling, Pillaring, and Exfoliation of a Zeolite Precursor, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 1507-1516.
- [32] A. Corma Canos, V. Fornes Segui, S.B. Castella Pergher, Oxide materials and catalyst compositions containing them, Shell Internationale Research Maatschappij BV, Neth. . 1997, pp. 31 pp.
- [33] A. Corma Canos, A. Chica Lara, U. Diaz Morales, V. Fornes Segui, Delaminated microporous solid, BP Oil International Limited, UK . 2000, pp. 33 pp.
- [34] A. Corma Canos, V. Fornes Segui, U. Diaz Morales, Microporous acidic oxide with catalytic properties. ITQ-18, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Spain; Universidad Politecnica de Valencia . 2001, pp. 21 pp.
- [35] A. Corma Canos, U. Diaz Morales, V. Fornes Segui, A microporous crystalline zeolite material (ITQ-20) and a production method thereof, Consejo Superior De Investigaciones Científicas, Spain; Universidad Politecnica De Valencia . 2002, pp. 29 pp.
- [36] R. Ishii, T. Ikeda, T. Itoh, T. Ebina, T. Yokoyama, T. Hanaoka, F. Mizukami, Synthesis of new microporous layered organic-inorganic hybrid nanocomposites by alkoxysilylation of a crystalline layered silicate, *clerite*, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 4035-4043.
- [37] D. Mochizuki, S. Kowata, K. Kuroda, Synthesis of Microporous Inorganic–Organic Hybrids from Layered Octosilicate by Silylation with 1,4-Bis(trichloro- and dichloromethyl-silyl)benzenes, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5223-5229.
- [38] U. Diaz, A. Cantin, T. Garcia, A. Corma, Layered hybrid materials with nanotechnological applications: use of disilane precursors as pillaring agents, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174A (2008) 337-340.
- [39] U. Diaz, A. Cantin, A. Corma, Novel Layered Organic-Inorganic Hybrid Materials with Bridged Silsesquioxanes as Pillars, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 3686-3693.

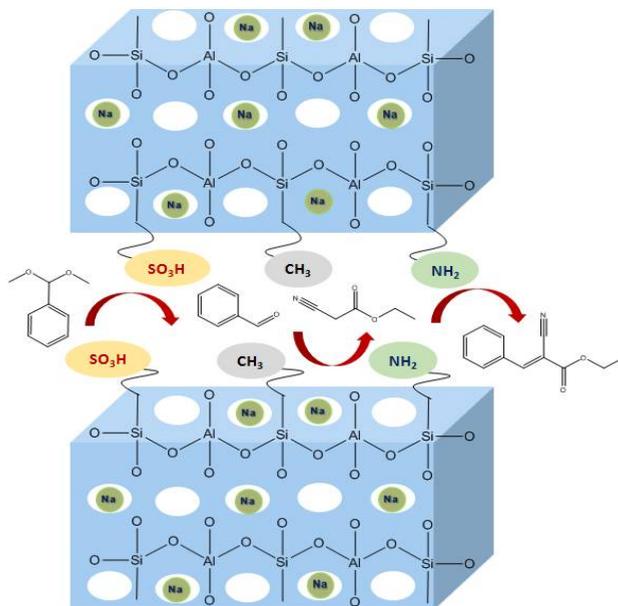
- [40] A. Corma, U. Díaz, T. García, G. Sastre, A. Velty, Multifunctional Hybrid Organic–Inorganic Catalytic Materials with a Hierarchical System of Well-Defined Micro- and Mesopores, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 15011-15021.
- [41] M. Opanasenko, W.O.N. Parker, M. Shamzhy, E. Montanari, M. Bellettato, M. Mazur, R. Millini, J. Čejka, Hierarchical Hybrid Organic–Inorganic Materials with Tunable Textural Properties Obtained Using Zeolitic-Layered Precursor, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 2511-2519.
- [42] B. Liu, C. Wattanaprayoon, S.C. Oh, L. Emdadi, D. Liu, Synthesis of Organic Pillared MFI Zeolite as Bifunctional Acid-Base Catalyst, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 1479-1487.
- [43] G. Bellussi, A. Carati, E. Di Paola, R. Millini, W.O.N. Parker Jr, C. Rizzo, S. Zanardi, Crystalline hybrid organic–inorganic aluminosilicates, *Microporous Mesoporous Mater.*, 113 (2008) 252-260.
- [44] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure, *Nature*, 416 (2002) 304-307.
- [45] G. Bellussi, E. Montanari, E. Di Paola, R. Millini, A. Carati, C. Rizzo, W. O'Neil Parker, M. Gemmi, E. Mugnaioli, U. Kolb, S. Zanardi, ECS-3: A Crystalline Hybrid Organic–Inorganic Aluminosilicate with Open Porosity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 666-669.
- [46] S. Zanardi, G. Bellussi, W. O'Neil Parker, Jr., E. Montanari, M. Bellettato, G. Cruciani, A. Carati, S. Guidetti, C. Rizzo, R. Millini, The role of boric acid in the synthesis of Eni Carbon Silicates, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 10617-10627.
- [47] M. Bellettato, L. Bonoldi, G. Cruciani, C. Flego, S. Guidetti, R. Millini, E. Montanari, W.O.N. Parker, S. Zanardi, Flexible Structure of a Thermally Stable Hybrid Aluminosilicate Built with Only the Three-Ring Unit, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 7458-7467.
- [48] J.M. Bennett, J.P. Cohen, E.M. Flanigen, J.J. Pluth, J.V. Smith, Crystal structure of tetrapropylammonium hydroxide-aluminum phosphate Number 5, *ACS Symp. Ser.*, 218 (1983) 109-118.
- [49] R. Bialek, W.M. Meier, M. Davis, M.J. Annen, The synthesis and structure of SSZ-24, the silica analog of aluminophosphate APO4-5, *Zeolites*, 11 (1991) 438-442.
- [50] G. Bellussi, R. Millini, E. Montanari, A. Carati, C. Rizzo, W.O. Parker, G. Cruciani, A.d. Angelis, L. Bonoldi, S. Zanardi, A highly crystalline microporous hybrid organic-inorganic aluminosilicate resembling the AFI-type zeolite, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 7356-7358.
- [51] K. Yamamoto, A. Irida, M. Kawano, T. Ikeda, A novel crystalline organic-inorganic hybrid material having a large adsorption capacity for bulky organic molecules, *Chem. Lett.*, 43 (2014) 376-378.
- [52] J.S. Dailey, T.J. Pinnavaia, Silica-pillared derivatives of H⁺-magadiite, a crystalline hydrated silica, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 855-863.
- [53] U. Brenn, H. Ernst, D. Freude, R. Herrmann, R. Jähnig, H.G. Karge, J. Kärger, T. König, B. Mädler, U.T. Pingel, D. Prochnow, W. Schwieger, Synthesis and characterization of the layered sodium silicate ilerite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 40 (2000) 43-52.
- [54] R. Fletcher, D. Bibby, Synthesis of kenyaite and magadiite in the presence of various anions, *Clays Clay Miner.*, 35 (1987) 318.
- [55] D. Mochizuki, A. Shimojima, T. Imagawa, K. Kuroda, Molecular Manipulation of Two- and Three-Dimensional Silica Nanostructures by Alkoxysilylation of a Layered Silicate Octosilicate and Subsequent Hydrolysis of Alkoxy Groups, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 7183-7191.
- [56] A.J. Blake, K.R. Franklin, B.M. Lowe, Preparation and properties of piperazine silicate (EU-19) and a silica polymorph (EU-20), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2513-2517.
- [57] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, Periodic mesoporous organosilicas, PMOs: fusion of organic and inorganic chemistry 'inside' the channel walls of hexagonal mesoporous silica, *Chem. Commun.*, (1999) 2539-2540.

Capítulo 3- Materiales Híbridos Laminares (LHM)

- [58] D. Zhou, X.B. Luo, H.L. Zhang, C. Dong, Q.H. Xia, Z.M. Liu, F. Deng, Synthesis and characterization of organic-functionalized molecular sieves Ph-SAPO-5 and Ph-SAPO-11, *Microporous Mesoporous Mater.*, 121 (2009) 194-199.
- [59] E. Poli, E. Merino, U. Diaz, D. Brunel, A. Corma, Si-C attachment points during sol-gel synthesis of organosilicas from 2,8-bis-silylated Troger's base as building block precursor, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 8524-8527.
- [60] J.A. van Bokhoven, A.L. Roest, D.C. Koningsberger, J.T. Miller, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, Changes in Structural and Electronic Properties of the Zeolite Framework Induced by Extraframework Al and La in H-USY and La(x)NaY: A ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR and ^{27}Al MQ MAS NMR Study, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 6743-6754.
- [61] L.J. Bellamy, *Advances in infrared group frequencies*, Methuen, Chapman and Hall, 1968.
- [62] I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey, A. Corma, Heterogeneous Brønsted base catalysts for fine chemicals production: grafted quaternary organic ammonium hydroxides as catalyst for the production of chromenes and coumarins, *Applied Catalysis A: General*, 194-195 (2000) 241-252.
- [63] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velt, Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures, *J. Catal.*, 225 (2004) 316-326.
- [64] F.S. Prout, V.D. Beaucaire, G.R. Dyrkacz, W.M. Koppes, R.E. Kuznicki, T.A. Marlewski, J.J. Pienkowski, J.M. Puda, Knoevenagel Reaction. Kinetic study of the reaction of (+)-3-methylcyclohexanone with malononitrile, *The Journal of Organic Chemistry*, 38 (1973) 1512-1517.
- [65] G. Jones, The Knoevenagel condensation, *Organic reactions*, 15 (1967) 204-599.
- [66] J. Guyot, A. Kergomard, Cinétique et mécanisme de la réaction de Knoevenagel dans le benzène-2, *Tetrahedron*, 39 (1983) 1167-1179.
- [67] R. Chaudhuri, Photostable organic sunscreen composition, Google Patents, 2007.
- [68] C. Wang, R.K. Chaudhuri, J. Jachowicz, B.C. Locke, F.M. Miksza, Photostable UV absorbent containing A-cyano cinnamyl moiety, Google Patents, 1998.
- [69] L. Xu, C.-g. Li, K. Zhang, P. Wu, Bifunctional Tandem Catalysis on Multilamellar Organic-Inorganic Hybrid Zeolites, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 2959-2968.
- [70] L.A. Pine, P.J. Maher, W.A. Wachter, Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model, *J. Catal.*, 85 (1984) 466-476.

Capítulo 4:

Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)



En el capítulo anterior se ha mostrado la posibilidad de preparar materiales híbridos laminares de Clase II a través de la síntesis hidrotermal en una sola etapa, en ausencia de agentes directores de estructura y empleando disilanos como precursores organosilíceos. Siguiendo esta metodología de síntesis, se obtuvieron materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en láminas aluminosilíceas y pilares orgánicos intercalados perpendicularmente en el espacio interlaminar. Estos materiales híbridos laminares bifuncionales presentan centros ácidos Brønsted en las láminas inorgánicas, asociados a la presencia de aluminio tetraédrico en la red, así como centros básicos procedentes de la intercalación directa de grupos etilendiamino en la región interlaminar. Sin embargo, los centros ácidos asociados al aluminio permanecieron inactivos cuando fueron empleados como catalizadores ácidos en diferentes reacciones modelo.

Por este motivo, la combinación de diferentes monosilanos funcionales como precursores organosilíceos, siguiendo una metodología similar a la del Capítulo 3, podría ser una alternativa para preparar materiales híbridos laminares que presenten simultáneamente diferentes centros activos localizados en la región interlaminar. Además, la preparación de materiales híbridos laminares a partir de monosilanos favorecería la formación de láminas (organo)aluminosilíceas individuales, no conectadas entre sí por pilares orgánicos, lo que permitiría, a priori, la modificación de su espacio interlaminar y, por tanto, de sus propiedades texturales.

4.1 Estado del arte

Los objetos laminares, definidos por tener una de las tres dimensiones del espacio significativamente menor que las otras dos, se extienden a diferentes longitudes de escala, abarcando desde el nivel macroscópico hasta la escala nanométrica. Los materiales laminares moleculares, también denominados materiales bidimensionales (2D), consisten en un conjunto de láminas individuales cada una de ellas con un espesor nanométrico. Los átomos que constituyen las láminas se encuentran conectados por enlaces fuertes, principalmente covalentes, mientras que las interacciones interlaminares son mucho más débiles y frágiles.^[1] En la mayoría de los casos, estas fuerzas no covalentes que mantienen las láminas unidas, se pueden modificar o incluso, anular, manteniendo la estructura interna de la lámina. El incremento del espacio interlaminar y la creación de otro nivel adicional de jerarquía porosa, son objetivos primordiales en la modificación de los materiales laminares.^[2, 3]

Una particular característica de los materiales laminares es la posibilidad de su modificación estructural preservando la integridad de la lámina. En las últimas décadas, existe una tendencia general con vistas a la separación de las láminas que forman los materiales 2D, a través de procesos de intercalación de fragmentos orgánicos e inorgánicos en el espacio interlaminar (pilarización), a través de técnicas de deslaminación o exfoliación, así como mediante la síntesis de nuevos ADE que inhiben el crecimiento tridimensional. En todos estos casos, el paso a través de un precursor laminar resulta imprescindible.

4.1.1 Materiales laminares a partir de la modificación de precursores

4.1.1.1 Materiales pilareados

Las láminas que forman los materiales 2D interactúan entre sí con diferentes grados de adhesión. La organización previa detectada entre las láminas se puede modificar alterando tanto las distancias interlaminares como su orientación, lo que posibilita la intercalación de otros componentes en el espacio interlaminar. Dicha capacidad de intercalación depende principalmente de la naturaleza del material laminar y de la molécula huésped. Es por ello que la pilarización, una de las propiedades más importantes que exhiben los materiales laminares al ser modificados, se define como el “proceso por el cual un compuesto laminar es transformado en un material micro y/o mesoporoso, térmicamente estable, con la preservación de su estructura laminar”^[4]. En función de la naturaleza del precursor laminar se han preparado diferentes tipos de materiales laminares pilareados que se detallan a continuación.

Arcillas

En general, desde el punto de vista químico, las arcillas^[5] están constituidas por silicatos de aluminio/magnesio hidratados, pudiendo incluir en su composición otros elementos como hierro, calcio, sodio o potasio, caracterizadas por poseer una estructura formada por láminas ordenadas perpendiculares al eje *a*.^[6] La estructura laminar de las arcillas viene determinada por la presencia de láminas individuales conectadas, estando cada lámina constituida por la asociación de capas continuas formadas por tetraedros de SiO₄ u octaedros de AlO₆/MgO₆. Cada una de las láminas individuales se caracteriza por tener deficiencia de carga positiva,^[7] la cual es compensada por la presencia de cationes intercambiables situados en la región interlaminar. Estos cationes se hidratan con gran facilidad en ambientes húmedos, lo que supone un incremento en la distancia basal cuando pasa de una arcilla anhidra a otra en estado hidratado, siendo ésta la propiedad de hinchamiento interlaminar general para todas las arcillas.^[8] Estas dos características, la presencia de cationes de compensación intercambiables y la capacidad de hidratación, han sido aprovechadas para obtener arcillas con diferentes espaciados entre sus láminas según la propia naturaleza del catión intercambiado,^[9] la cantidad de agua presente y la presencia de otras moléculas polares.^[10]

Las arcillas son materiales que presentan problemas de accesibilidad cuando son utilizadas en procesos catalíticos en los que intervienen reactivos de gran tamaño. Es por ello que, lograr un material arcilloso pilareado representa una gran ventaja, ya que permite que su superficie interlaminar, así como los centros activos presentes en esta región, estén disponibles para las moléculas de reactante de elevado volumen. Por lo que, el primer incentivo para la producción de arcillas pilareadas fue obtener materiales activos para el craqueo catalítico con poros de mayor tamaño que los proporcionados por las zeolitas.

Así, el concepto de pilarización nació a partir de las arcillas como precursores a través del intercambio iónico entre cationes de compensación e iones amonio cuaternarios.^[11] Así, Gangas y col. sintetizaron arcillas con espacios interlaminares expandidos con permanente microporosidad, pero dichas arcillas mostraban una estabilidad térmica muy limitada debido a la naturaleza orgánica de los pilares. El problema de la inestabilidad térmica se resolvió mediante la incorporación de agentes pilareantes de naturaleza inorgánica, a través del tratamiento de las arcillas con soluciones que contenían óxidos de aluminio (ión de Keggin, Al₁₃),^[12, 13] zirconio,^[14] cromo,^[15] hierro,^[16] titanio,^[17] silicio,^[18, 19] galio, germanio, molibdeno o rutenio (Figura 4.1a).^[20] La pilarización con el ion de Keggin se considera el caso más representativo de sustitución de pequeños cationes localizados entre las láminas de arcillas, obteniéndose materiales

laminares expandidos con distancias basales que se incrementan desde 0.96 nm hasta ~1.9 nm, alcanzando valores de áreas superficiales BET próximas a $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Figura 4.1b), junto con una apreciable acidez Brønsted y Lewis.^[20] Además, entre las láminas arcillosas, también se incorporaron moléculas de mayor tamaño, como aluminosilicatos de estructura tubular (imogolita), cuyo diámetro corresponde a 2.3 nm y donde el nanocomposite formado presenta una distancia basal de 3.4 nm.^[21] Sin embargo, a pesar de sus prometedoras características texturales, estos materiales presentaron dos principales desventajas cuando son empleados como catalizadores para el cracking de hidrocarburos, el incremento en la producción de coque y una insuficiente estabilidad hidrotérmal.

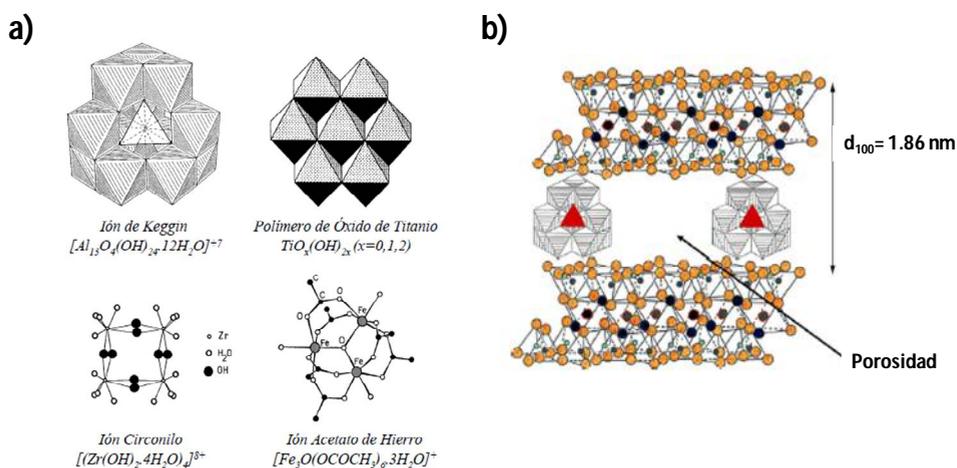


Figura 4.1. (a) Agentes pilareantes utilizados en las arcillas. (b) Representación esquemática de una arcilla pilareada con el ión de Keggin.^[20]

Posteriormente, con el objetivo de superar tales limitaciones, se sintetizó una nueva clase de materiales arcillosos expandidos, denominados heteroestructuras de arcilla porosa, a partir de la combinación de dos novedosas estrategias publicadas a principio de los años 90: (i) el uso de surfactantes para la generación de estructuras mesoporosas ordenadas^[22, 23] y (ii) el pre-hinchamiento de óxidos laminares previamente a la pilarización.^[24] Este proceso implicó la expansión de la arcilla a través de la utilización de un surfactante catiónico amonio cuaternario y una amina de cadena larga como co-surfactante. El material hinchado se aisló y se trató con el precursor silíceo tetraetilortosilicato (TEOS), el cual actúa como agente pilareante. La arcilla pilareada finalmente obtenida, considerada como un material híbrido orgánico-inorgánico de Clase II, presentó mayor espacio entre sus láminas que aquellos preparados por el método convencional de intercambio iónico, exhibiendo distancias basales de hasta 4 nm y áreas superficiales BET del orden de $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.^[25]

Hidrotalcitas

Las hidrotalcitas, también conocidas como hidróxidos dobles laminares (LDHs) o arcillas aniónicas, presentan una estructura compuesta por láminas individuales de polihidroxidaciones bidimensionales con exceso de carga positiva, compensada por aniones hidratados que se sitúan en el espacio interlaminar.^[26] La composición de los LDHs está representada por la fórmula general $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$, donde A^{n-} es un anión de carga negativa n , y M^{II} y M^{III} son metales divalentes y trivalentes, respectivamente.

Las láminas de estos materiales están compuestas por unidades estructurales octaédricas constituidas por cationes divalentes, normalmente Mg^{2+} , coordinados por seis grupos OH. Estos octaedros comparten sus vértices con otros tres octaedros contiguos para generar una lámina bidimensional que se extiende en el espacio a lo largo del plano bc . Los cationes divalentes que forman las láminas pueden ser sustituidos por metales trivalentes (Fe^{3+} , Al^{3+} , etc), generando un exceso de carga positiva que ha de ser compensada por aniones, tales como, CO_3^{2-} , Cl^- , OH^- , entre otros, que se sitúan en el espacio interlaminar. Según el tipo de metal o de anión compensador de carga que se introduce en la estructura, surgen múltiples posibilidades para obtener materiales con estructura similar pero con propiedades diferentes.^[27]

Las hidrotalcitas, a pesar de tener una estructura similar a las arcillas, presentan una menor capacidad de intercambio iónico, ya que el elevado número de cargas presentes en la superficie de las láminas hacen que, una vez compensadas por la intercalación de aniones interlaminares, se obtengan materiales muy estables y difíciles de modificar. Únicamente, los aniones polioxometalatos (POMs) de elevada carga han proporcionado resultados satisfactorios como agentes pilareantes.^[28] A diferencia de las arcillas, el proceso de pilarización raramente ocurre por intercambio iónico, ya que estos materiales laminares son de naturaleza básica y los aniones POMs tienen propiedades ácidas, lo que da lugar a reacciones de hidrólisis que generan materiales con baja ordenación o con varias fases cristalinas por degradación parcial de las láminas. Por ello, es necesario realizar una etapa de hinchamiento previa que facilite la separación de las láminas antes de llevar a cabo la etapa de pilarización. Esta etapa de pre-hinchamiento, se realiza por intercambio o solvatación con aniones orgánicos de elevado tamaño molecular, tales como p-toluensulfonato, tereftalato, glicerol u otros de menor tamaño como sulfatos o carboxilatos.^[29, 30] En la Figura 4.2 se muestran las estructuras de los agentes pilareantes (POMs) más comunes, entre los que destacan el ión de Keggin del tipo $\alpha-[xM_{12}O_{40}]^{n-}$ con $n \geq 6$,^[31] decavanadatos ($[V_{10}O_{28}]^{-6}$)^[32], molibdatos ($[Mo_7O_{24}]^{-6}$)^[33] y complejos de ftalocianina, como el tetrasulfonato de cobalto II ($[CoPcTs]^{-4}$).^[34]

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

Las hidrotalcitas pilareadas así obtenidas presentan espaciados basales que varían entre 1.2-1.3 nm y áreas superficiales BET que oscilan entre 30 y 160 m²g⁻¹. Sin embargo, estos materiales, tanto pilareados como sin pilarear, presentan el inconveniente de su baja estabilidad térmica,^[35] ya que descomponen a temperaturas por debajo de los 250°C, formando óxidos mixtos amorfos. Además, los materiales pilareados presentan una desventaja adicional, pierden su estructura cuando son sometidos a altas temperaturas, no siendo posible reconstruirla por simple rehidratación (efecto memoria), algo que sí ocurre en los LDHs no pilareados.^[31]

Los LDHs pilareados han demostrado ser efectivos como catalizadores básicos, intercambiadores aniónicos, estabilizadores en la producción de polímeros, en aplicaciones médicas (p.ej. como antiácido) y como adsorbentes en la eliminación de residuos orgánicos.^[36, 37]

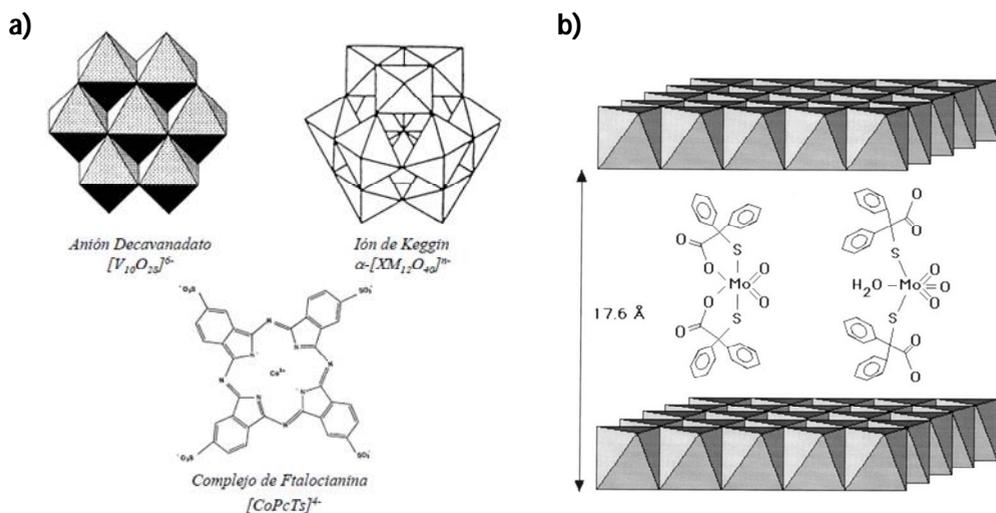


Figura 4.2. (a) Agentes de pilarización más comunes en las hidrotalcitas. (b) Representación esquemática de la hidrotalcita pilareada con el oxocomplejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{-2}$.^[38]

Fosfatos y fosfonatos de zirconio

Los fosfatos de metales con estado de oxidación IV presentan una estructura laminar de fórmula general $[\text{M}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, donde M representa un metal tetravalente, por ejemplo Zr, Sn, Ti, Ge o Pb.^[39] En este caso concreto, las láminas individuales están formadas por una capa de cationes metálicos coordinados octaédricamente situada entre dos capas de tetraedros de fosfato. Cada uno de los tres oxígenos del grupo fosfato se coordina a un átomo metálico, mientras que el cuarto átomo de oxígeno queda libre de

coordinación y se localiza hacia la región interlaminar en forma de grupo ácido P-OH. Por tanto, en la superficie de cada lámina, se encuentra un grupo ácido por cada átomo de fósforo presente, lo cual le confiere propiedades muy interesantes por la capacidad de intercambio catiónico que posee cada uno de estos grupos.

Concretamente, los fosfatos de zirconio fueron inicialmente pilareados por procedimientos similares a aquellos empleados con las arcillas,^[40] pero debido al elevado número de grupos ácidos (P-OH) en la superficie de sus láminas, éstas interaccionan fuertemente impidiendo la intercalación directa de policationes. Por ello, los precursores de partida fueron modificados con aminas o alquilamonios de cadena corta, siendo posteriormente pilareados con óxidos metálicos, como el ión de Keggin u otros óxidos, así como diferentes mezclas de ellos. Las propiedades texturales de los materiales obtenidos tras la calcinación, varían según la composición y las condiciones de síntesis, pero se han obtenido fosfatos de zirconio pilareados que presentan distancias basales de 3 nm y áreas superficiales de hasta $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.^[41] La homogeneidad y regularidad estructural de los materiales pilareados obtenidos no resultó ser tan alta como en el caso de las arcillas, dada la dificultad de controlar el proceso de pilarización. Además, las estructuras obtenidas no eran, en su mayoría, altamente cristalinas.

La conocida labilidad de los grupos hidrogenofosfato en estos materiales laminares posibilita otro tipo de método de pilarización. En este caso, la pilarización implicó la sustitución de los grupos P-OH por difosfonatos orgánicos, los cuales actúan como pilares formando puentes de unión entre láminas adyacentes (Figura 4.3). La presencia de una parte orgánica en el material se traduce en una reducción de la estabilidad térmica, pero por primera vez se obtuvo un material pilareado derivado de fosfatos laminares con orden y periodicidad, algo que había resultado imposible hasta el momento. Asimismo, es posible sustituir algunos grupos difosfonato, $\text{O}_3\text{P-R-PO}_3$, por otros grupos más pequeños, como fosfitos ($\text{O}_3\text{P-H}$), que actúan como espaciadores y evitan el colapso del espacio interlaminar. Además, para aplicaciones en catálisis se pueden insertar grupos ácidos, SO_3H , en los pilares interlaminares de difosfonato.^[42]

Los fosfatos laminares pilareados, aunque presentan propiedades similares a las arcillas, presentan la ventaja de que son más estables térmicamente, sobre todo en el caso del fosfato de zirconio. Además, la mayor accesibilidad lograda con la pilarización y la presencia del propio pilar orgánico, hacen que la acidez Brønsted aumente con respecto al material sin pilarear, siendo esto muy beneficioso cuando intervienen como catalizadores en reacciones ácidas.^[43] Por todo ello, estos materiales ha sido utilizados como intercambiadores catiónicos, adsorbentes, catalizadores ácidos y, dependiendo de la

naturaleza de las nanopartículas de óxido que actúan como pilares, pueden ser catalizadores en reacciones específicas de oxidación.

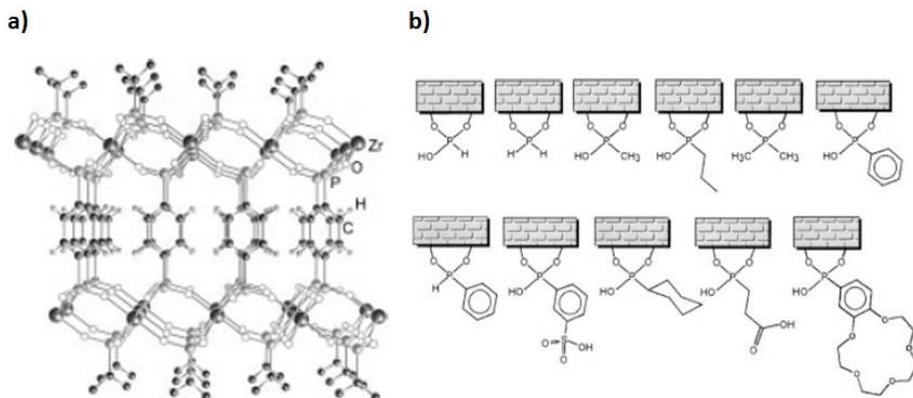


Figura 4.3. (a) Estructura del material laminar pilareado α -zirconio bencenodifosfonato cuya fórmula se representa como α -Zr(O₃P-C₆H₄-PO₃). (b) Representación esquemática de algunos grupos orgánicos covalentemente intercalados en las láminas de γ -ZrP.^[44]

Silicatos laminares

Los silicatos laminares están constituidos por láminas de óxido de silicio,^[5] entre los que se pueden destacar la ilerita,^[45] Na₂Si₈O₁₇·11H₂O, magadiita,^[46] Na₂Si₁₄O₂₉·9H₂O, kenyaita, Na₂Si₂₀O₄₁·10H₂O y kanemita,^[47] NaHSi₂O₅·3H₂O.

En la bibliografía, la metodología seguida para obtener silicatos laminares pilareados es similar a la desarrollada en las hidrotalcitas o en los fosfatos metálicos. En este caso concreto, todos los silicatos laminares se encuentran en su forma sódica, lo que permite transformarlos fácilmente en su forma ácida por intercambio iónico del sodio intralaminar por protones. La forma ácida de los silicatos facilita su posterior hinchamiento, ya que permite la interacción de aminas, que actúan como agentes de intercalación, con los silanoles superficiales. Una vez se obtiene el material expandido, se introducen en la región interlaminar diferentes tipos de policationes que actúan como pilares, generando materiales altamente homogéneos debido a la regular distribución de grupos silanoles en la superficie de sus láminas. Así, se han obtenido materiales pilareados con un tamaño de poro que varía desde 2.07 nm hasta 3.6 nm, con áreas superficiales de hasta 1150 m²g⁻¹.^[24, 48]

Por otra parte, ya desde 1980, se utilizó la magadiita como precursor laminar para la intercalación de alquilmonosilanos con ayuda de disolventes polares como DMSO, preferentemente del tipo RO₂SiCl₃, generando materiales híbridos laminares de Clase II por

sililación directa de las láminas inorgánicas. La posterior hidrólisis y condensación de los grupos cloruro terminales sirvieron para generar silicatos con nuevas cavidades generadas entre las láminas síliceas.^[49] Avanzando en esta estrategia, más recientemente, se han descrito silicatos laminares pilareados, como ileritas u octosilicatos, en los que se han insertado disilanos con grupos fenilo o bifenilo a modo de puente orgánico entre las láminas síliceas, obteniendo materiales que exhiben áreas BET en torno a los $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Sin embargo, las aplicaciones catalíticas de estos materiales son bastante reducidas, ya que únicamente se lograron insertar unidades arílicas rígidas carentes de actividad.^[50] Con el objetivo de superar estas limitaciones, Díaz y col. intercalaron disilanos con grupos amino, tiol-sulfónicos, viológeno y nitroanilina entre las láminas de magadiita, generando materiales que presentan centros activos básicos y ácidos en reacciones de condensación o esterificación, además de otras aplicaciones no catalíticas, como sensores y en óptica no lineal (Figura 4.4). Por otra parte, cabe señalar la micro- y mesoporosidad generada debido a la formación de galerías porosas por la presencia de unidades orgánicas homogéneamente distribuidas en el espacio interlaminar.^[51, 52]

A pesar de la alta potencialidad que presentan estos materiales híbridos pilareados, su preparación requiere varias, y en ocasiones complicadas, etapas consecutivas para su preparación. Esta metodología implica la síntesis del precursor laminar síliceo, su hinchamiento, pilarización y la extracción ácida final del surfactante, lo cual supone rutas de síntesis costosas y sofisticadas. Además, se observa, en muchas ocasiones, una distribución no homogénea de los pilares orgánicos, lo cual podría suponer problemas de difusión durante los procesos catalíticos en los que intervengan. Por lo que, sería de gran interés la mejora de esta metodología para obtener materiales híbridos laminares más estables a través de una única etapa de síntesis.

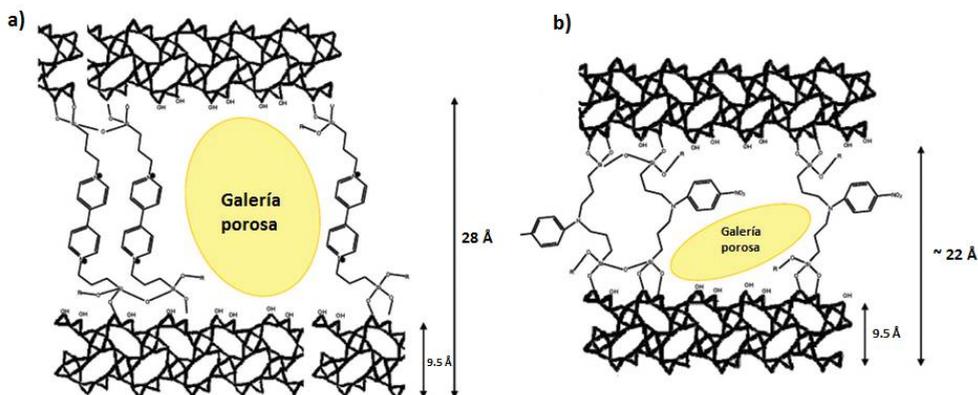


Figura 4.4. Representación esquemática de silicatos híbridos pilareados con disilanos que contienen a modo de puente unidades: (a) viológeno y (b) nitroanilina.^[53]

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

Tal como se detalló a lo largo del tercer capítulo de esta Tesis, recientemente, Bellusi y col. han hecho grandes avances en este tema publicando una nueva familia de materiales híbridos laminares orgánicos-inorgánicos, llamados ECS (*Eni Carbon Silicates*). Estos materiales híbridos laminares, obtenidos a partir de la síntesis hidrotermal directa en un solo paso y en ausencia de agentes directores de estructura, están formados por láminas inorgánicas aluminosilíceas separadas por disilanos con grupos arílicos rígidos a modo de pilares. Por lo que, mediante esta metodología de síntesis, ha sido posible sintetizar materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de Clase II en un solo paso de síntesis, evitando las múltiples etapas de hinchamiento, pilarización, extracción y tratamientos post-síntesis.^[54]

Sin embargo, a pesar de la interesante metodología de síntesis empleada para la obtención de estos materiales, hasta lo que se conoce, únicamente se intercalaron fragmentos arílicos rígidos sin actividad catalítica en el espacio interlaminar. Por lo que, avanzando esta línea y siguiendo dicha metodología de síntesis hidrotermal directa, nuestro grupo desarrolló una nueva familia de materiales híbridos laminares, a los que hemos llamado LHM, cuyas láminas individuales están separadas y conectadas mediante disilanos flexibles que contienen grupos etilendiamino a modo de pilares orgánicos, mostrando una alta efectividad como catalizadores básicos en reacciones de formación de enlaces C-C.^[55]

Titanatos laminares

En la literatura existen múltiples ejemplos de titanatos laminares, desde alcalinos, como $K_2Ti_4O_9$ ó JDF-L1 ($Na_4Ti_2Si_8O_{22} \cdot 4H_2O$),^[56, 57] hasta metal sustituidos, por ejemplo $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$.^[58] Estos materiales, de forma similar a los silicatos, presentan cationes de compensación en la zona interlaminar, siendo necesaria una etapa de intercambio iónico para la obtención de silanoles superficiales que faciliten el posterior hinchamiento. Además, análogamente a los materiales laminares descritos previamente, presentan una elevada carga interlaminar que dificulta el proceso de pilarización de forma directa, siendo necesaria una etapa previa de hinchamiento, preferentemente, con aminas. En el caso concreto del material JDF-L1, se llevó a cabo la etapa de hinchamiento y pilarización de forma simultánea en presencia de dodecilamina (DDA) y TEOS, respectivamente. Así, se obtuvieron titanatos laminares pilareados que presentan distancias basales entre 4.2-4.3 nm y áreas superficiales que oscilan entre $535-618 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, según las condiciones estequiométricas H^+ -titanato: DDA: TEOS utilizadas (Figura 4.5).^[59]

Las posibles aplicaciones de los materiales híbridos pilareados derivados de los titanatos laminares están aún por determinar, dada la especial configuración del titanio

pentacoordinado en su estructura. Sin embargo, hasta el momento, no se han encontrado aplicaciones catalíticas en la bibliografía.

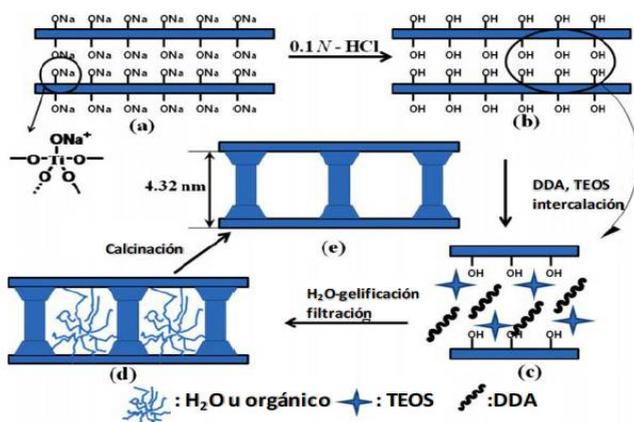


Figura 4.5. Esquema de preparación del titanato laminar JDF-L1 pilareado con TEOS.^[59]

4.1.1.2 Materiales obtenidos a partir de precursores zeolíticos laminares

Zeolitas pilareadas

Tal como se comentó en el tercer capítulo de esta Tesis (apartado 3.1.2), dentro de la amplia familia de las zeolitas, alrededor de 230 reconocidas oficialmente por la IZA (*International Zeolite Association*) hasta el momento, se encuentran algunas cuyas estructura final se obtiene por calcinación de un material intermedio al que se denomina *precursor zeolítico laminar*.^[60, 61] Éstos poseen estructuras muy similares a las de los materiales laminares previamente descritos en apartados anteriores, consistentes en láminas individuales separadas entre sí por cationes y moléculas de solvatación, convirtiéndolos en atractivos candidatos para llevar a cabo procesos de hinchamiento, pilarización o deslaminación, pudiendo dar lugar a materiales con poros de mayor tamaño y de elevada accesibilidad.

A pesar del gran número de zeolitas que han sido determinadas, hasta el momento, únicamente 15 precursores laminares han sido reconocidos por la IZA. Los precursores zeolíticos laminares más estudiados en la bibliografía son aquellos constituidos por láminas individuales tipo MWW,^[62] ferrieríticas (PREFER)^[63] y tipo CAS (Nu6(1))^[64], los cuales dan lugar a las zeolitas tridimensionales MCM-22,^[65] Ferrierita^[66] y Nu6(2),^[67] respectivamente.

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

El descubrimiento de los precursores zeolíticos laminares posibilitó la generación de materiales laminares pilareados que combinaran poros de gran tamaño y centros ácidos de elevada fortaleza. Hasta dicho momento, no se conocía la síntesis directa de zeolitas con tamaños de poro superiores a 12 MR con alta actividad catalítica. Por lo que, la pilarización de precursores zeolíticos laminares, los cuales presentan centros ácidos fuertes en su estructura, se presentó como una alternativa para eludir tales limitaciones.

Dado que los métodos tradicionales para la expansión de las láminas no habían resultado efectivos con este tipo de precursores zeolíticos, el proceso de hinchamiento resultó ser la etapa clave. A través del hinchamiento con surfactantes catiónicos, preferiblemente hidróxido de cetiltrimetilamonio ($C_{16}TMA^+OH^-$), se obtuvo por primera vez la deseada expansión interlaminar que permitió la posterior pilarización con TEOS. Una etapa final de calcinación, dio lugar a la formación de la zeolita laminar pilareada MCM-36 cuando se parte del precursor laminar MWW.^[68] Esta zeolita pilareada, tal como muestra la Figura 4.6, preserva los canales sinusoidales de 10 MR en el interior de las láminas zeolíticas tipo MWW. Sin embargo, a diferencia de las supercavidades delimitadas por anillos de 12 MR que se forman tras la condensación de las láminas, dando lugar a la correspondiente zeolita MCM-22 ($S_{BET} = 432 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), la estructura pilareada MCM-36 presenta cavidades mesoporosas de 2.5-3 nm de diámetro entre los pilares de sílice, dando lugar a áreas superficiales muy elevadas de hasta $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Como consecuencia de la pilarización, estas cavidades mesoporosas permiten el acceso de moléculas voluminosas a los centros ácidos localizados en la superficie de las láminas, permitiendo con ello su participación durante la reacción catalítica.^[69, 70] Este método de pilarización se extendió a otros precursores laminares, tales como PREFER y Nu-6(1), dando lugar a las zeolitas pilareadas denominadas ITQ-36^[71] y MCM-39,^[72] respectivamente, las cuales han sido sintetizadas con óxidos metálicos además de sílice como agentes pilareantes.

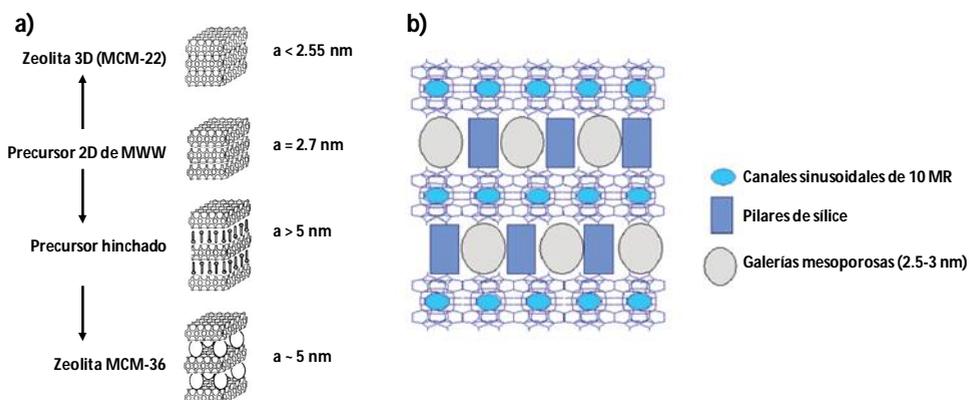


Figura 4.6. (a) Esquema de síntesis para la preparación de la zeolita MCM-36.^[73] (b) Representación artística de la estructura de los materiales zeolíticos pilareados tipo MCM-36.

El uso de óxidos metálicos como agentes pilareantes proporciona centros activos adicionales a la estructura, aportando una actividad catalítica que no se encuentra presente en los pilares de sílice. Por ello, se utilizaron óxidos de aluminio, magnesio y bario, además de mezclas de ellos, a modo de pilares entre las láminas de MWW, obteniendo materiales tipo MCM-36 pero con un significativo incremento de la mesoporosidad (diámetro de poro entre 2-4 nm) y centros catalíticos adicionales.^[74-76] Estos materiales pilareados podrían considerarse como catalizadores bifuncionales ácido-base, ya que presentan centros ácidos Lewis y Brønsted, por la presencia de pilares de óxidos de aluminio y/o clústers aluminosilíceos, además de propiedades básicas debido a la incorporación de aluminatos de óxidos alcalinotérreos ($\text{MgO}/\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$).^[77-79]

Normalmente, las fuertes condiciones alcalinas y elevadas temperaturas en las que se lleva a cabo el proceso de hinchamiento pueden producir la alteración de la estructura laminar tipo MWW, así como la parcial disolución de las láminas zeolíticas para formar materiales mesoporosos tipo M41S estándar. Para evitar esto, Tsapatsis y col. emplearon condiciones más suaves durante la etapa de hinchamiento, trabajando principalmente a temperatura ambiente. Esta modificación en la ruta de síntesis permitió obtener zeolitas pilareadas MCM-36 que preservan, en gran medida, la morfología y estructura cristalina de las láminas MWW.^[80] Además, cuando se utilizan como catalizadores en reacciones tests, tales como la deshidratación de etanol o la conversión monomolecular de propano e isobuteno, presentan valores de acidez comparables a las zeolitas 3D convencionales.^[81] Por tanto, estas zeolitas con mayor accesibilidad, además de preservar la acidez intrínseca de la lámina, presentan menos problemas de difusión, así como menores velocidades de desactivación cuando intervienen moléculas de mayor volumen,^[82] tal como muestra la zeolita MCM-36 pilareada con especies de molibdeno y níquel en la aromatización no oxidativa de metano^[83] o la oligomerización de etileno,^[84, 85]

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

respectivamente. Por otra parte, se obtuvieron similares conclusiones cuando las zeolitas MCM-36 se utilizaron como catalizadores en la conversión de metanol a hidrocarburos (MTG, *methanol to gasoline*)^[86] o en procesos relacionados con la reducción in situ de NO_x en unidades de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*).^[87]

Avanzando en el concepto de pilarización, tal como se explicó con detalle a lo largo del tercer capítulo de la Tesis, García y col. obtuvieron un material híbrido bifuncional orgánico-inorgánico con un sistema jerárquico micro- y mesoporoso bien definido. Mediante la intercalación de moléculas de disilano (BTEB), a modo de pilares localizados entre láminas zeolíticas tipo MWW, junto con una posterior etapa de aminación de las unidades arílicas presentes en el disilano, se obtuvo un material híbrido bifuncional con centros ácidos Brønsted asociados al aluminio tetraédrico presente en láminas inorgánicas y centros básicos localizados en el espacio interlaminar a modo de pilares orgánicos. Este material híbrido laminar mostró su potencialidad como catalizador bifuncional en una reacción cascada que implica la hidrólisis de un acetal seguido de una condensación aldólica.^[88] Sin embargo, a pesar de su efectividad como catalizador, su ruta de síntesis, análogamente a los silicatos laminares pilareados, implica varias etapas consecutivas que hacen de esta metodología una ruta costosa y sofisticada, siendo de gran interés la obtención de materiales híbridos laminares bifuncionales a través de una sola etapa de síntesis, siendo éste uno de los principales aspectos tratados a lo largo de esta Tesis.

Zeolitas deslaminadas

Los materiales laminares pilareados, a pesar de presentar una elevada área superficial que favorece la accesibilidad de moléculas de mayor volumen, el tamaño de sus cavidades mesoporosas se encuentra limitado por la separación y grado de homogeneidad de los pilares intercalados entre sus láminas. Por lo que, avanzando en esta dirección y con el objetivo de sintetizar materiales totalmente accesibles, los sólidos laminares se someten a un proceso de *deslaminación* o *exfoliación*. Este proceso de deslaminación consiste en separar las láminas unidas por fuerzas débiles interlaminares hasta conseguir su completa dispersión, manteniendo la estructura propia de la lámina (Figura 4.7).^[89]

Estos materiales deslaminados presentan, como característica fundamental, una elevada superficie externa, lo cual puede ser aprovechado para que moléculas de reactivos de gran tamaño accedan a todos los centros activos sin presentar problemas de difusión. Además, estos materiales deslaminados, dada la elevada superficie que ofrecen, también presentan ventajas al ser utilizados como soportes de otras moléculas o compuestos.

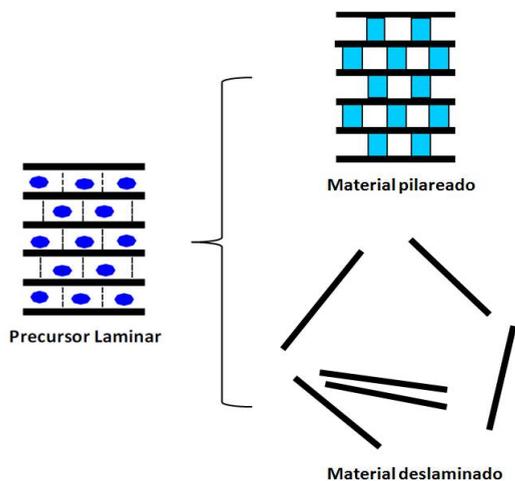


Figura 4.7. Materiales laminares y sus modificaciones.

Los tres principales métodos de deslaminación descritos en la bibliografía para los precursores laminares^[90] se muestran en la Figura 4.8. El primero de ellos, implica la intercalación de un ión (esferas amarillas) entre las láminas del material, produciendo el hinchamiento de las láminas y la debilitación de las fuerzas interlaminares. Posteriormente, mediante procesos mecánicos, tales como agitación, sónicos, liofilización o térmicos, se produce la completa separación de las láminas, dando lugar a la formación de un material exfoliado (Figura 4.8a). El segundo mecanismo de exfoliación que se describe se trata de un intercambio iónico, en el que se aprovecha la presencia de iones compensadores de carga que presentan algunos materiales entre sus láminas. Estos iones (esferas rojas) pueden ser intercambiados por otros de mayor tamaño (esferas amarillas), favoreciendo la separación de las láminas que debilita la interacción entre ellas. Análogamente al caso anterior, un proceso mecánico permite la exfoliación completa de las láminas (Figura 4.8b). Por último, la aplicación de ultrasonidos en presencia de un disolvente con adecuadas propiedades también permite la formación de nanoláminas dispersas (Figura 4.8c). En este caso, las propiedades del disolvente empleado favorecen la estabilización de las nanoláminas exfoliadas evitando su reagrupación.

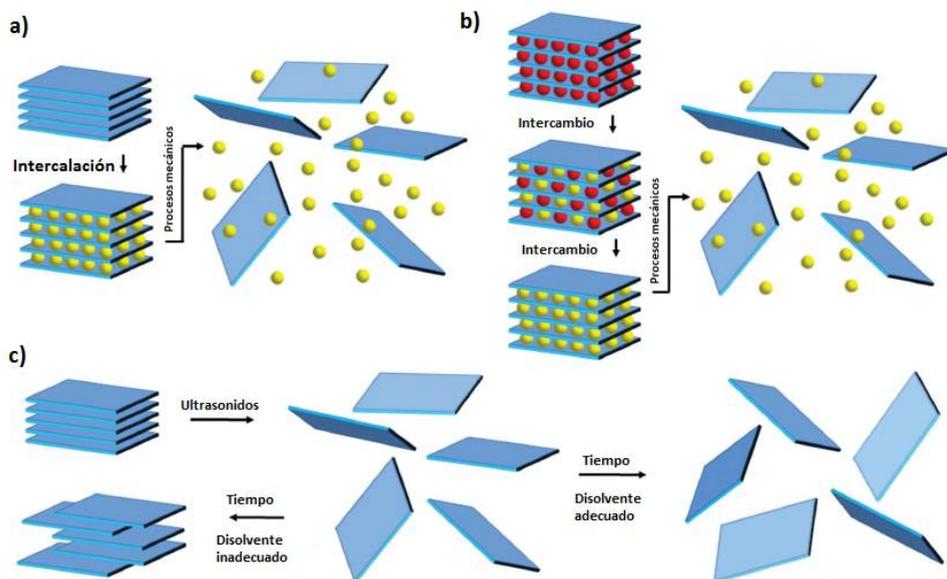


Figura 4.8. Descripción esquemática de los principales mecanismos de exfoliación.^[90]

A lo largo de las últimas décadas, innumerables esfuerzos se han realizado para la obtención de materiales sólidos laminares exfoliados para su uso en aplicaciones catalíticas. Sin embargo, a partir de materiales laminares no zeolíticos, tales como arcillas, fosfatos, titanatos, silicatos, etc... solo ha sido posible la obtención de materiales exfoliados en forma de suspensiones coloidales, limitando con ello sus aplicaciones a la preparación de *films* o *nanocomposites* en el campo de los sensores.^[90, 91] Estas soluciones coloidales, formadas por arcillas dispersas en agua^[92], fosfatos de zirconio en mezclas acetona-agua^[93] y titanatos laminares en suspensiones acuosas con hidróxido de tetrabutilamonio,^[94] forman suspensiones estables y duraderas con el paso del tiempo. Sin embargo, cuando la suspensión es sometida a una etapa final de secado, las láminas se vuelven a depositar unas sobre las otras, volviendo a obtener un material parcialmente ordenado. Por tanto, estas limitaciones que presentan los materiales laminares, vistos anteriormente en esta introducción, al proceso de exfoliación, fueron superadas con la obtención de sólidos deslaminados de naturaleza zeolítica. Estas zeolitas deslaminadas despertaron un gran interés debido a la combinación de su alta estabilidad térmica y mecánica, muy superior a la de los materiales mesoporosos,^[95, 96] junto con la elevada reactividad catalítica de sus centros, de mayor fortaleza que en el caso de las arcillas,^[97] además de exhibir selectividad de forma hacia los productos de reacción.

Zeolita deslaminada ITQ-2

El primer material zeolítico deslaminado, denominado ITQ-2, fue obtenido por Corma y col. en 1997.^[98] Esta zeolita deslaminada está formada por láminas individuales (~2.5 nm de espesor) con estructura tipo MWW, la cuales se encuentran separadas de forma aleatoria exhibiendo un área superficial, externa y accesible, superior a $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Tal como muestra la Figura 4.9a, las nanoláminas que forman la zeolita ITQ-2 están constituidas por una distribución hexagonal de “copas” que se localizan a ambos lados de las láminas. Estas copas están delimitadas por un anillo de 12 miembros (12 MR), siendo su abertura de (0.7 x 0.7) nm aproximadamente, encontrándose conectadas con las copas de la otra cara de la lámina a través de un doble anillo de 6 MR que las une por su base. Además, un sistema de canales sinusoidales de 10 MR discurre alrededor de las copas por el interior de cada lámina. El método de obtención de la ITQ-2 implica una etapa inicial de hinchamiento con un alquilamonio de cadena larga, normalmente hexadeciltrimetilamonio ($\text{C}_{16}\text{TMA}^+\text{OH}^-$), una etapa de deslaminación por ultrasonidos o agitación vigorosa, y una etapa final de calcinación que permita la eliminación del agente hinchante (Figura 4.9b).^[99]

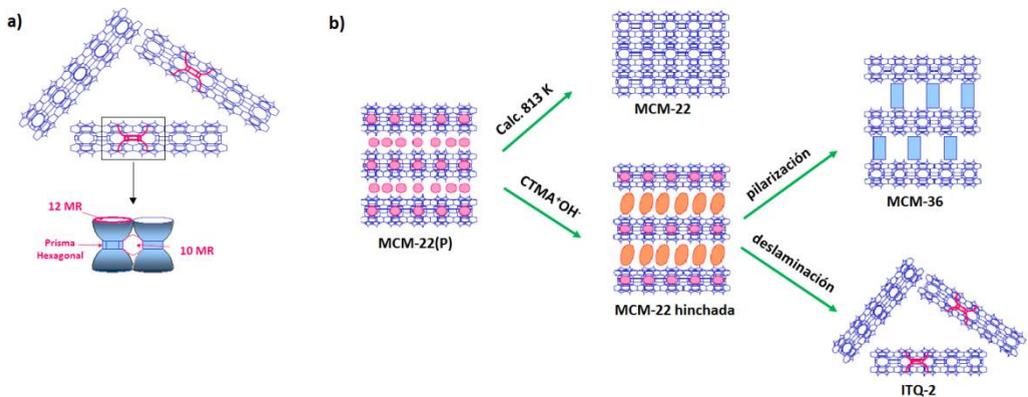


Figura 4.9. (a) Representación de la estructura de la zeolita deslaminada ITQ-2. (b) Esquema de preparación de la zeolita deslaminada ITQ-2.

En la Figura 4.10a se representan los difractogramas de rayos X de los diferentes intermedios que se producen a lo largo del proceso de preparación de la zeolita deslaminada.^[70] Concretamente, el difractograma de la ITQ-2 no presenta los picos (100) y (200) en la zona comprendida entre $2\theta = 3-7^\circ$, lo cual está de acuerdo con la estructura propuesta, ya que la zeolita deslaminada ITQ-2 no tiene una separación regular de las láminas con una periodicidad de 2.5 nm, característica de las zeolitas laminares con topología tipo MWW.^[100] Además, la ITQ-2 presenta un difractograma con picos mucho más anchos que el precursor MWW de la misma relación Si/Al, lo que confirma una fuerte

disminución en el tamaño de cristal, así como una reducción en el orden a larga distancia.^[101]

La identificación de las nanoláminas de MWW también se confirmó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).^[99] En la Figura 4.10b, correspondiente a la zeolita deslaminada ITQ-2, se distingue tanto la disposición regular de las copas delimitadas por anillos de 12 miembros como el sistema de canales sinusoidales de 10 MR, mientras que en la Figura 4.10c, correspondiente a la zeolita tridimensional MCM-22, se observan las supercavidades que se forman tras la condensación de las láminas.

En general, todos los resultados de caracterización obtenidos confirman que, mediante la generación de láminas individuales tipo MWW distribuidas espacialmente de manera aleatoria, la zeolita deslaminada ITQ-2 exhibe propiedades características de estructuras zeolíticas altamente accesibles, combinando la acidez y la estabilidad hidrotermal propia de las zeolitas convencionales, junto con una elevada accesibilidad a moléculas de gran volumen, típica de silicatos mesoporosos.^[102]

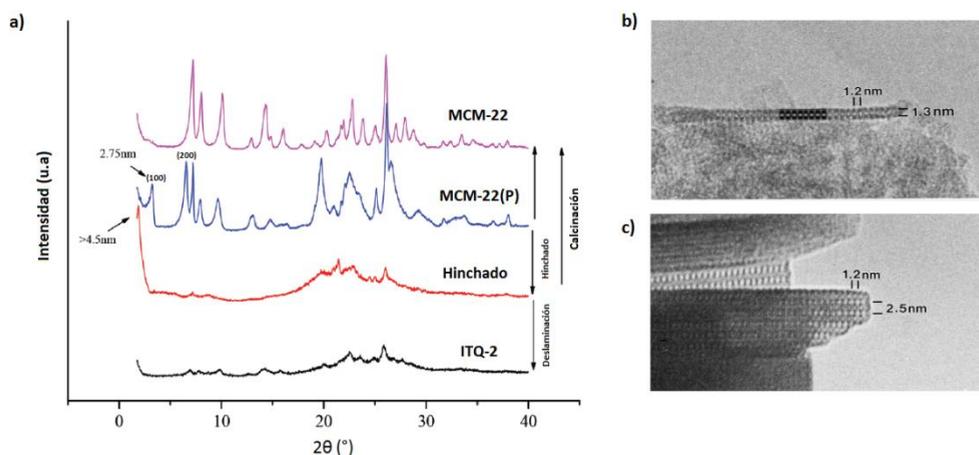


Figura 4.10. (a) Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos durante la preparación de la zeolita deslaminada ITQ-2. (b) Micrografía TEM de la zeolita deslaminada ITQ-2. (c) Micrografía TEM de la zeolita tridimensional MCM-22. Los números insertados en (b) y (c) corresponden a la distancia entre dos copas contiguas (1.2 y 1.3 nm) y el espesor de MWW (2.5 nm).

Durante el proceso de deslaminación, concretamente en la etapa de hinchamiento, se utilizan condiciones fuertemente alcalinas, lo cual podría provocar la parcial disolución de las láminas MWW. Por tanto, con el objetivo de optimizar la etapa de deslaminación, estudios posteriores intentaron obtener la zeolita ITQ-2 en condiciones más suaves. Así, Zones y col.^[103] sintetizaron el material denominado UCB-1, el cual fue

obtenido a través del hinchamiento con una disolución acuosa de bromuro de cetiltrimetilamonio ($C_{16}TMA^+Br^-$), fluoruro de tetrabutilamonio (TBA^+F^-) y cloruro de tetrabutilamonio (TBA^+Cl^-) a pH= 9. Bajo estas condiciones de hinchamiento, los resultados de caracterización evidenciaron similitudes entre la UCB-1 y la ITQ-2. Sin embargo, la UCB-1 exhibe un área superficial externa cercano a la zeolita tridimensional MCM-22, lo que indica que, bajo estas condiciones de hinchamiento, el grado de desorden alcanzado es reducido. Por lo que, probablemente, el sólido UCB-1 está formado por unidades cristalinas, cada una de ellas formadas por varias láminas apiladas tipo MWW, generando una zeolita parcialmente deslaminada.

Por otra parte, Tatsumi y col. prepararon el precursor laminar Ti-MWW a través de tratamientos post-síntesis que combinan una extracción ácida con procesos de desboronación en presencia de una amina cíclica partiendo del precursor laminar ERB-1 que contiene boro en su entramado estructural. Así, la deslaminación del precursor laminar Ti-MWW, denominado Del-Ti-MWW, permitió obtener una nueva familia de titanosilicatos formados por láminas tipo MWW que contienen en su estructura especies tetraédricas de titanio, las cuales son activas en la epoxidación de alcanos con varios tamaños moleculares. El efectivo proceso de deslaminación se confirmó a través de imágenes obtenidas por TEM, en las que se observan materiales cristalinos formados por paquetes de láminas de menor número que su homólogo tridimensional, siendo posible incluso distinguir láminas individuales.^[104] Este método podría ser una alternativa para la incorporación de especies activas de titanio en la estructura de las láminas MWW, evitando con ello tratamientos post-síntesis para la incorporación covalente de complejos activos de titanio en la superficie externa, tales como complejos de titanoceno.^[105-108]

Con el objetivo de obtener materiales exfoliados con estructura MWW en un solo paso de síntesis hidrotermal, evitando así tratamientos posteriores de hinchamiento y deslaminación, Roth y col. sintetizaron la zeolita laminar MCM-56.^[109] Esta zeolita, con estructura similar a la MCM-22, se obtuvo directamente por modificación de la concentración de especies alcalinas y aminas cíclicas usadas como template en el gel de síntesis. Sin embargo, a pesar de que esta zeolita presenta una organización parcialmente desordenada y exhibe un área superficial externa ligeramente superior a la MCM-22, no se puede considerar estrictamente como una zeolita deslaminada,^[110, 111] ya que presenta valores de áreas superficiales muy lejanos tanto a los de la zeolita ITQ-2 como a los valores teóricos esperados para zeolitas deslaminadas totalmente exfoliadas.^[101] Además, este mismo grupo de investigación obtuvo un nuevo miembro en la familia de las zeolitas con topología MWW, la zeolita EMM-10, la cual presenta láminas MWW apiladas pero sin alineamiento en el eje *a*.^[60] Por otra parte, Corma y col. prepararon la zeolita ITQ-30, con estructura similar a la MCM-56, mediante técnicas "high-throughput" y usando *N*(16)-

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

metilsparteinio como agente director de estructura.^[112] En todos estos casos, los análisis estructurales de las zeolitas laminares MCM-56, EMM-10 e ITQ-30 presentan resultados similares, mostrando solo ligeras diferencias en la organización espacial de las láminas de MWW en el plano *bc*, apilándose siempre de forma perpendicular al eje *a*.

La especial morfología del material deslaminado ITQ-2 lo convierte en idóneo para incorporar covalentemente sobre su superficie una gran variedad de organocatalizadores, generando materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de Clase II, en los que los centros activos estarán perfectamente estabilizados, aislados entre sí, distribuidos homogéneamente y totalmente accesibles hacia las moléculas de reactivos. Así, se incorporaron una gran variedad de organocatalizadores sobre las láminas que componen la zeolita ITQ-2, tales como complejos metálicos de Cr, Ni, o Pd tipo Salen para llevar a cabo procesos enantioselectivos de apertura de epóxidos,^[113, 114] bases de Schiff con Ni o Pd efectivos en la reacción de Heck,^[115] especies organometálicas de Au basadas en carbenos para realizar procesos de hidrogenación selectiva de alquenos e iminas y reacciones tipo Suzuki,^[116] metaloporfirinas para la electro-reducción catalítica de oxígeno,^[117, 118] o incluso, complejos enzimáticos derivados de la β -galactosidasa o penicilina G acilasa.^[119]

No sólo se han preparado materiales híbridos derivados del precursor zeolítico MWW con fines catalíticos, ya que ha sido posible encapsular en las semicavidades presentes en las láminas que componen la zeolita deslaminada ITQ-2, especies fotoluminiscentes, tales como complejos derivados de quinolatos o pirenos, generando sólidos orgánicos-inorgánicos con posibles aplicaciones dentro de otras áreas tecnológicas al poder actuar como sensores.^[120, 121] Por otra parte, también se han anclado grupos amino terminales en la superficie externa de las láminas, resultando materiales muy efectivos en otro tipo de aplicaciones, tales como la adsorción y captura de gases como CO₂ o SO₂.^[122]

Zeolitas deslaminadas ITQ-6, ITQ-18 e ITQ-20

Siguiendo una ruta de preparación similar a la de la zeolita deslaminada ITQ-2, se prepararon las zeolitas ITQ-6,^[123] ITQ-18^[64, 124] e ITQ-20^[125] a partir de los precursores zeolíticos PREFER, Nu-6(1) e ITQ-19, respectivamente. Concretamente, la ITQ-6 está formada por láminas ferrieríticas desordenadas de ~0.9 nm de espesor, donde cada lámina está formada por asociaciones de 4 anillos de 5 MR unidos entre sí.^[126] En la superficie de las láminas existen unas pequeñas cavidades de (0.28 x 0.42) nm abiertas al exterior, la cuales provienen de los canales delimitados por anillos de 10 MR de la Ferrierita 3D que no llegan a formarse tras el proceso de deslaminación (Figura 4.11).

A partir de la síntesis del precursor zeolítico Ti-PREFER, Corma y col. obtuvieron un material exfoliado ferrierítico con especies de titanio tetraédricas en su estructura (Ti-ITQ-6), el cual presenta una alta actividad como catalizador redox en la epoxidación de olefinas con H_2O_2 .^[127, 128] Su elevada superficie externa ($\sim 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y accesibilidad asociada permite el anclaje de diferentes organocatalizadores, tales como complejos organometálicos^[129] o incluso enzimas, tanto por interacciones covalentes como electrostáticas, evitando la alta desactivación de los biocatalizadores soportados en la reacción de hidrólisis de la penicilina e incrementando la estabilidad enzimática.^[119, 130] Además, las óptimas características como soporte del material zeolítico ITQ-6, también se confirmaron mediante la dispersión homogénea de especies de óxido de vanadio en las láminas ferrieríticas, obteniendo un catalizador que presenta altos rendimientos a propileno en la deshidrogenación oxidativa de propano.

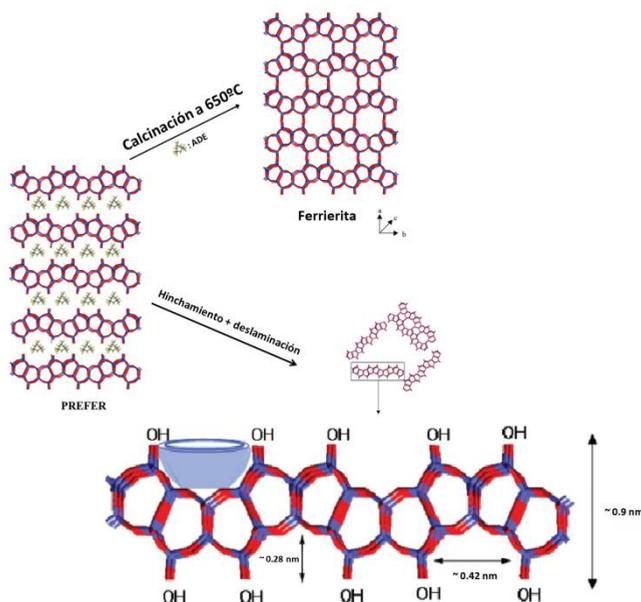


Figura 4.11. Esquema de preparación y estructura simulada de la zeolita deslaminada ITQ-6.

Por otra parte, la zeolita ITQ-18 presenta, tras el proceso de deslaminación, un valor de área superficial externa de $588 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, frente a $79 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ que presenta la zeolita tridimensional Nu-6(2).^[64] Por lo que, aprovechando este incremento en el área superficial externa y su particular estructura cristalina, formada por una asociación de “copas” que se presentan en la superficie de las láminas, se dispersaron especies metálicas de cobalto en su superficie obteniendo un catalizador altamente activo y selectivo en el reformado de bioetanol con vapor de agua.^[131]

4.1.2 Materiales laminares obtenidos directamente en el proceso de síntesis

4.1.2.1 Obtención de zeolitas laminares mediante el uso de agentes directores de estructura de naturaleza dual

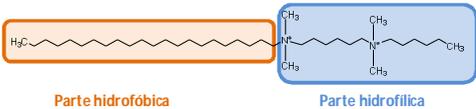
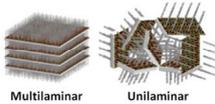
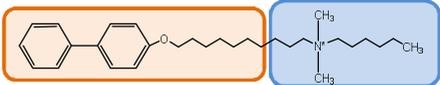
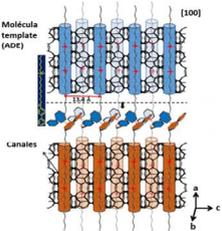
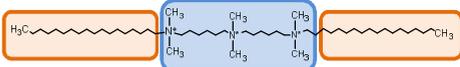
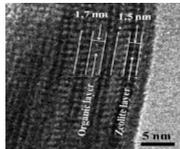
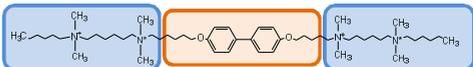
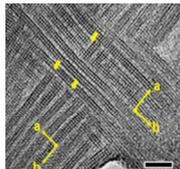
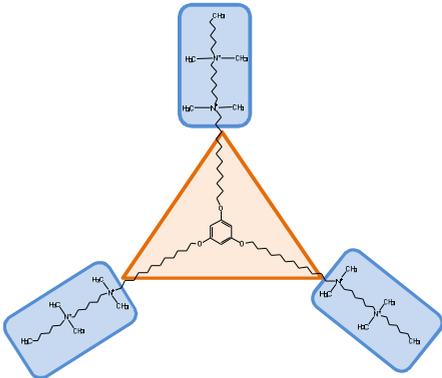
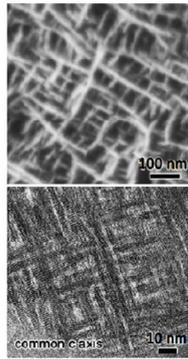
En la mayoría de los casos, el descubrimiento de precursores laminares zeolíticos 2D tuvo lugar a través de procesos hidrotermales cuando se intentaban sintetizar nuevas estructuras tridimensionales. Las estrategias estándar para la síntesis de nuevas zeolitas 3D dependen del uso de agentes directores de estructura (ADE), los cuales actúan como *templates*. La mayoría de las síntesis implican el uso de moléculas orgánicas como ADEs derivados de aminas cíclicas, cationes amonio cuaternarios y otros similares. En algunos casos, una molécula de ADE puede llevar a la formación de una misma zeolita en su forma 2D y 3D, como en el caso de la MWW, dependiendo este hecho de la composición química del gel y/o las condiciones de síntesis.

Esta situación inspiró la idea de diseñar moléculas de ADE capaces de dirigir la síntesis exclusivamente hacia materiales zeolíticos laminares. Ryoo y col.^[132] desarrollaron una estrategia pionera para preparar ADEs bifuncionales que actúan como agentes porogénicos de micro y mesoporosidad. Estas moléculas constan de dos partes, la primera, la parte hidrofílica, está formada por grupos amonio cuaternarios que dirigen la formación de microporosidad de forma similar a los convencionales agentes directores de estructura. Esta parte hidrofílica promueve la interacción con las especies de sílice cargadas en el gel de síntesis y, consecuentemente, posibilita la formación de una estructura zeolítica cristalina. La segunda parte de la molécula, la parte hidrofóbica, inhibe el crecimiento cristalino, favoreciendo topologías laminares.

En concreto, una de estas moléculas ADE duales, descrita como $C_{22}H_{45}-N^+-(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+-(CH_3)_2-C_6H_{13}$ (C_{22-6-6}), permitió la síntesis, por primera vez, de la zeolita MFI en forma de monoláminas (Tabla 4.1a).^[132, 133] Esto supuso un extraordinario avance, ya que la zeolita MFI es la segunda más importante con aplicación catalítica en la industria.^[134] En principio, la parte hidrofílica dirige la cristalización de las láminas de MFI, mientras que la cadena alquílica hidrofóbica previene el crecimiento de la lámina fuera del plano. Como consecuencia, se obtienen nanoláminas de MFI bien cristalizadas en el plano *bc* con un espesor de 2.5 nm, lo que corresponde a una celda unidad en el eje *a*. Las monoláminas se encuentran apiladas con una disposición ordenada, alternándose capas orgánicas (ADE) e inorgánicas (MFI), donde se observa una repetitiva distancia basal de 6 nm siguiendo una organización multilaminar.^[132] A diferencia de las típicas zeolitas laminares, como por ejemplo MCM-22(P), PREFER y otras, la eliminación del ADE orgánico de la MFI multilaminar no produce la condensación de las láminas entre sí para dar lugar a su forma zeolítica tridimensional. La alta temperatura de combustión alcanzada durante la etapa de

calcinación provoca el colapso de las nanoláminas, pero solo con cierta condensación parcial, ya que se observa un apreciable desorden en su estructura. Esta organización multilaminar de la zeolita MFI presenta mayores espacios entre las láminas, con áreas superficiales BET cercanas a los $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un volumen total de poro de $0.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.^[135]

Tabla 4.1. Diferentes tipos de materiales laminares MFI preparados a partir de agentes directores de estructura (ADE) bifuncionales.

Agente director de estructura (ADE)	Zeolita	Estructura
<p>a) Single-alkyl-tail: C_{22-6-6}</p>  <p>Parte hidrofóbica</p> <p>Parte hidrofílica</p>	Multilaminar y unilaminar MFI	 <p>Multilaminar</p> <p>Unilaminar</p>
<p>b) Single-aromatic-tail: $\text{C}_{\text{Ph-Ph}}-10-6$</p> 	Monocristales de nanoláminas zeolíticas mesoestructuradas (SZCN-1)	 <p>Molécula template (ADE)</p> <p>Canales</p> <p>[100]</p> <p>a</p> <p>b</p> <p>c</p>
<p>c) Gemini: $\text{C}_{18}-\text{N}_3-\text{C}_{18}$</p> 	Zeolita monoporo (10 MR)	 <p>1-7 nm</p> <p>1.5 nm</p> <p>Organic layer</p> <p>Zeolite layer</p> <p>5 nm</p>
<p>d) Bolaform: BC_{6-6-6}</p> 	Nanoláminas de MFI unidas con límite rotacional de 90° (SZCN-2)	
<p>e) Triply-branched: $\text{TC}_{\text{Ph}}-12-6-6$</p> 	Material mesoporoso ZSM-5 con nanoláminas entrecruzadas (MZIN)	 <p>100 nm</p> <p>common c axis</p> <p>10 nm</p>

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

Por otra parte, esta síntesis de nanoláminas tipo MFI está determinada por la composición química del gel inicial y las condiciones de síntesis, ya que utilizando el mismo agente director de estructura, C_{22-6-6} , se obtienen materiales con diferentes organizaciones espaciales de las láminas. Por ejemplo, la presencia de cationes Na^+ favorece la formación de cristales multilaminares, aunque en condiciones libres de alcalinidad, las nanoláminas se organizan de forma aleatoria, siguiendo una disposición unilaminar (Tabla 4.1a).^[135] Además, se observa una gran influencia del contenido de aluminio en el tiempo de síntesis, así como en el tipo de organización estructural obtenida. La presencia de un alto contenido de aluminio en el gel implica, generalmente, un incremento del tiempo de síntesis y la inhibición de la organización multilaminar.^[136] La zeolita MFI unilaminar, tras la calcinación, presenta grandes espacios entre sus láminas, obteniéndose una especie de “castillo de naipes” formado por láminas desordenadas, observándose un posible intercrecimiento entre ellas. El material unilaminar calcinado presenta una superficie BET de aproximadamente $700\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con una gran contribución de superficie externa, y un volumen de poro cercano a los $1.2\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Debido a la organización aleatoria de las monoláminas, el material final presenta una amplia distribución del tamaño de poro en la región del mesoporo (5-25 nm).^[135]

A través de la síntesis de un nuevo ADE que contiene anillos bifenilo en su estructura (parte hidrofóbica), se obtuvieron nanoláminas de MFI con una organización similar a la multilaminar descrita por Ryoo y col. (Tabla 4.1b), aunque las nanoláminas de este tipo de materiales (SCZN-1, *single-crystalline zeolite nanosheets*) presentan un espesor de 2.7 nm a lo largo del eje *a* frente a los 2.5 nm de la forma multilaminar. Además, la calcinación de la zeolita SCZN-1 produce una condensación más regular de las monoláminas, indicando que el uso de un ADE bifuncional con anillos aromáticos incorporados favorece la generación de materiales laminares más ordenados que los materiales multilaminares tipo MFI, obtenidos con un ADE, C_{22-6-6} , más lineal, en los que se observaba una condensación parcial de las láminas.^[137]

Dentro de la misma familia, otro tipo de materiales zeolíticos se obtuvieron a partir de un ADE tipo gemini, el cual contiene dos cadenas hidrofóbicas alquílicas y una hidrofílica (grupos amonio) localizada entre ellas (Tabla 4.1c). La fórmula molecular de este ADE sería $C_{18}H_{37}-N^+-(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+-(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+-(CH_3)_2-C_{18}H_{37}$, más conocido como $C_{18}-N_3-C_{18}$. Su uso durante la síntesis produce nanoláminas zeolíticas más finas que en los casos anteriores, con un espesor cercano a 1.5 nm, correspondiendo aproximadamente a 3/4 partes de la celda unidad en el eje *a*.^[138] Es por ello que, en este caso, se propuso que el material obtenido estaba formado por nanoláminas de zeolita tipo MFI constituida por anillos de 10 miembros.

A partir de modificaciones adicionales en el ADE, se favorecieron más cambios en la organización de las láminas tipo MFI, produciéndose con ello nuevas distribuciones de poro en los materiales obtenidos. Un ejemplo de ello, es el agente director de estructura BC_{6-6-6} , el cual consiste de una parte central aromática (grupo bifenilo) y dos extremos hidrofílicos que contienen grupos amonio cuaternarios (Tabla 4.1d).^[137, 139] Su fórmula general es BC_{X-Y-Z} , donde X hace referencia a la longitud de la cadena alquílica, Y a la longitud de la cadena situada entre los dos grupos amonio y Z a la longitud de la cadena aromática situada en el centro de la molécula orgánica. Xi y col. estudiaron la influencia de la longitud de la cadena aromática ($Z = 6, 10$ y 12) y de la cabeza alquílica ($X = 4, 6$ y 8) en la naturaleza jerárquica del material final.^[139] En todos los casos, donde la distancia entre los dos grupos amonio se había fijado, BC_{X-6-Z} , se obtuvo una organización multilaminar semejante a las obtenidas por Ryoo.^[132] Sin embargo, se demostró que modificando las características de BC_{X-6-Z} se podía controlar la regularidad en la disposición espacial de las láminas, su morfología y sus propiedades texturales finales. Dentro de esta familia de zeolitas, el material preparado en presencia del agente director de estructura BC_{6-6-12} , exhibe un área superficial BET cercano a los $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (más de la mitad asociada a superficie externa) y un volumen total de poro de $0.38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.^[139] Por tanto, en base a sus propiedades texturales, este material presentaba características muy similares a las del material multilaminar preparado a partir de ADEs lineales tipo C_{22-6-6} .

Siguiendo con este ADE, Che y col. estudiaron la influencia de fijar la longitud de la cabeza alquílica y la distancia entre los grupos amonio, variando únicamente la longitud de la cadena aromática, es decir, BC_{6-6-Z} , donde $Z = 4, 6, 8, 10$ y 12 . A diferencia de los resultados obtenidos por Xi y col., se determinó que en presencia de los agentes directores de estructura BC_{6-6-6} y BC_{6-6-8} , las nanoláminas se unen con un límite de rotación de 90° , mientras que el uso de cadenas con diferente tamaño disminuía significativamente el entrecruzamiento (Tabla 4.1d). Este nuevo material jerarquizado, denominado SCZN-2, exhibe un área BET cercana a los $660 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un volumen total de poro de $0.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, con una distribución de poro centrada en 2.4 nm .^[137]

Este mismo grupo de investigación, desarrolló otra estrategia a partir de la síntesis de un agente director de estructura con tres cadenas (Tabla 4.1e), el cual consta de una parte hidrofóbica central con un anillo bencénico unido a tres cadenas hidrofílicas en las posiciones 1, 3 y 5.^[140] Así, se determinó que la presencia de una cadena alquílica corta, por ejemplo, $TC_{Ph-10-6-6}$, produce la cristalización de monocristales mesoporosos de ZSM-5 (SCMZ) con cavidades entre las láminas de aproximadamente 2 nm de espesor y longitudes que varían en el rango $5-50 \text{ nm}$. En este caso, el incremento de la cadena alquílica de tan solo dos carbonos, es decir, $TC_{Ph-12-6-6}$, afecta a la organización del cristal de tal forma que se obtienen monoláminas delgadas de $2-4 \text{ nm}$ de espesor que se

entrecruzan formando un ángulo de 90°. Este material mesoporoso ZSM-5, abreviado como MZIN (*mesoporous ZSM-5 materials with intercrossed nanosheets*) exhibe un área superficial BET cercana a 550 m²g⁻¹ y un volumen mesoporoso de 0.37 cm³g⁻¹.^[140]

Otro tipo de sólidos zeolíticos formados por láminas entrecruzadas serían los denominados SPP (*self-pillared-pentasil*), formados por nanoláminas de zeolita MFI y MEL. En este caso, láminas de MFI estarían conectadas a través de cristales de zeolita MEL, dando lugar a la formación de materiales zeolíticos con distinta jerarquía porosa, los cuales presentan volúmenes de poro en el rango del micro- y mesoporo.^[141] Sorprendentemente, este material se obtiene con un ADE relativamente simple, como es la forma catiónica del tetrabutilfosfonio (TBP), el cual induce la formación de nanoláminas entrecruzadas favoreciendo el crecimiento anisotrópico.

Estos materiales laminares derivados de la estructura MFI resultan ser de gran importancia al poder ser empleados en diferentes aplicaciones, tales como la transformación de metanol a gasolina o en reacciones catalíticas en las que intervienen moléculas de gran tamaño.^[132] Sin embargo, los métodos que han sido descritos en la bibliografía solo hacen referencia a la formación de nanoláminas con una sola estructura zeolítica, tipo MFI. Por lo que, la síntesis de nuevos ADE que permitan su extensión a otras estructuras zeolíticas en las que sea posible la formación de derivados laminares es un campo en plena expansión y todavía por explorar.

4.1.2.2 Obtención de materiales porosos con orden laminar utilizando precursores organosilíceos.

Existe otro tipo de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con organización laminar que se forman a partir del ensamblaje molecular de precursores organosilíceos, concretamente, monosilanos y disilanos. Este tipo de auto-ensamblaje está basado en las reacciones de hidrólisis y policondensación entre grupos alcóxido terminales a través de procesos sol-gel, viéndose favorecidas por las interacciones lipofílicas, de tipo Van der Waals o por puentes de hidrógeno, que se establecen entre las cadenas alquílicas presentes en las moléculas organosilíceas.^[142-144]

Materiales híbridos laminares a partir de disilanos como precursores organosilíceos

Siguiendo esta metodología, Alazun y col. determinaron importantes diferencias en cuanto a la organización estructural de los materiales obtenidos al emplear disilanos de distinta naturaleza. Así, cuando los disilanos utilizados como precursores poseían cadenas, a modo de puente, con menos de diez unidades metilénicas (-CH₂-), el auto-ensamblaje molecular no tenía lugar, ya que tras el proceso de policondensación se obtenían

materiales orgánicos-inorgánicos sin orden a largo alcance. En cambio, cuando la longitud de las cadenas oscilaba entre 10 y 20 unidades $-CH_2-$, se obtienen materiales que siguen un ordenamiento laminar. Por otra parte, cuando la cadena hidrocarbonada tipo puente poseía más de 20 unidades metilénicas, concretamente 30 unidades, las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas alquílicas no permitían la organización laminar, ya que las moléculas de disilano actuaban como surfactantes favoreciendo la formación de materiales con simetría hexagonal (Figura 4.12).^[144]

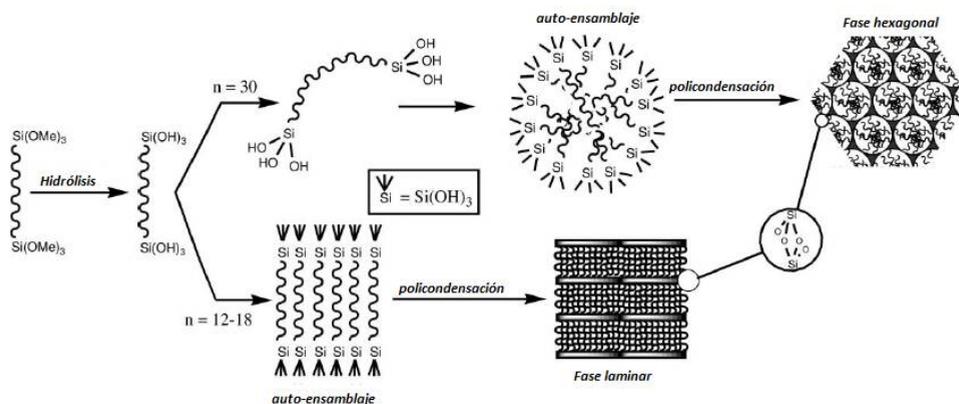


Figura 4.12. Auto-ensamblaje molecular de disilanos que poseen cadenas alquílicas a modo de puente debido a las interacciones hidrofóbicas que se establecen entre ellas.

Posteriormente, este mismo grupo mostró que esta estrategia podía extenderse a la formación de materiales híbridos laminares funcionales, a partir de disilanos, que contenían especies disulfuro (S-S) a modo de puente (Figura 4.13a). De manera que, a través de una etapa post-síntesis de reducción de dichas especies, obtuvieron grupos tiol ($-SH$), los cuales tras un proceso posterior de oxidación formaron grupos sulfónicos funcionales ($-SO_3H$).^[145] Además, este mismo grupo de investigación desarrolló una nueva metodología, a través de la reacción reversible entre CO_2 y aminas, para la obtención de materiales híbridos laminares conteniendo grupos amino funcionales. La capacidad quelante asociada a grupos amino y tiol confirmó la alta potencialidad de estos materiales para la eliminación de metales pesados, así como su uso para la adsorción de CO_2 .^[146]

Por otra parte, Moreau y col. prepararon otra familia de materiales híbridos con ordenamiento laminar, a través de procesos sol-gel en medio ácido o básico, debido al ensamblaje molecular de disilanos que contienen grupos ureido-fenilo a modo de puente. Estos materiales se emplearon con éxito para formar *films* o, incluso, fibras helicoidales con potenciales aplicaciones como conductores o en el campo de los sensores (Figura 4.13b y c).^[147] Además, obtuvieron materiales laminares con posibles aplicaciones en catálisis asimétrica a partir del uso de disilanos que contienen ciclos con carbonos quirales como puentes orgánicos.^[148]

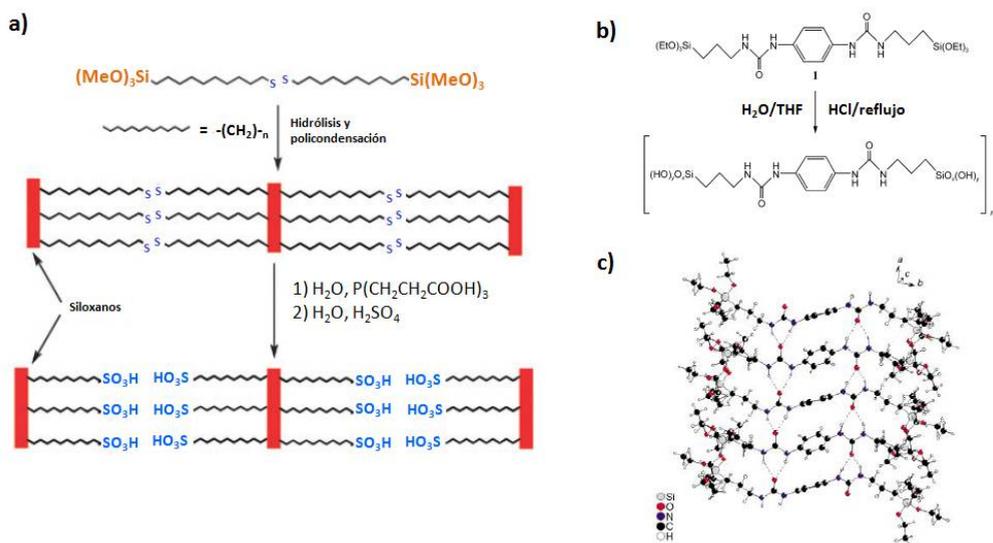


Figura 4.13. (a) Representación esquemática del auto-ensamblaje de los disilanos conteniendo especies disulfuro y consiguientes transformaciones químicas, (b) disilano con grupos ureido-fenilo tipo puente y (c) esquema de la estructura laminar del material híbrido formado por la interacción electroestática entre grupos ureido-fenilo presentes en las moléculas de silsesquioxano empleadas como precursores.

Materiales híbridos laminares a partir de monosilanos como precursores organosilíceos

Con el objetivo de sintetizar materiales híbridos laminares a través del auto-ensamblaje de monosilanos, utilizados como precursores organosilíceos, Corriu y col. llevaron a cabo una nueva estrategia que permitió la obtención de materiales laminares conteniendo grupos ácidos, carboxílicos y fosfónicos. Este método está basado en la formación *in situ* de dímeros ácidos seguido de la policondensación de los grupos silanoles (Figura 4.14). La hidrólisis y policondensación de los monosilanos (cianoalquil)-trialcoxisilano, $(\text{NC}-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3)$, y dietil(fosfonato)alquiltriatoxisilano, $((\text{EtO})_2(\text{O})\text{P}-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OEt})_3)$, con $n = 3, 5$ y 11 , se alcanzó en medio ácido y en ausencia de agentes directores de estructura.

Además, de acuerdo con lo observado previamente por Alazun y col., cuando $n = 11$ se forma una estructura laminar más ordenada y homogénea, viéndose favorecida por las interacciones hidrofóbicas que se establecen entre las cadenas alquílicas. Los materiales laminares obtenidos, conteniendo ácidos carboxílicos, mostraron una alta capacidad como agentes quelantes de lantánidos, confirmándose que la mayor longitud de la cadena alquílica, que da lugar a la formación de un material laminar con mayor orden estructural, favorece sus propiedades de adsorción, confirmando su alta potencialidad como adsorbentes en procesos de almacenamiento y separación.^[149, 150]

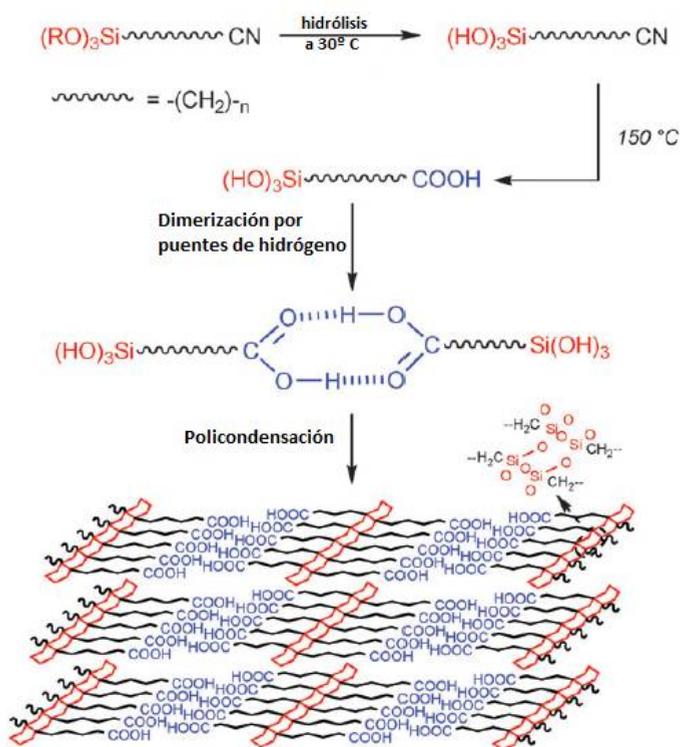


Figura 4.14. Representación esquemática de la formación de un material laminar funcionalizado con grupos COOH mediante el auto-ensamblaje de monosilanos por interacciones lipofílicas.

En definitiva, a partir del desarrollo de precursores moleculares específicos junto con metodologías de auto-ensamblaje adecuadas, es posible sintetizar una amplia variedad de nanomateriales que ofrecen múltiples propiedades útiles en diferentes áreas nanotecnológicas, tales como catálisis, análisis (sensores), medicina, energía (almacenamiento, membranas...), medioambiente (separación, almacenamiento, tratamiento de aguas...), etc.

4.2 Objetivos

A lo largo de toda la introducción previa, se han mostrado las enormes posibilidades que presentan los materiales laminares modificados. En general, los materiales compuestos por un gran número de láminas individuales permiten la modificación de su área superficial accesible, ya sea por procesos de pilarización, deslaminación o a través de su síntesis en presencia de ADEs específicos que inhiben el crecimiento tridimensional, favoreciendo la accesibilidad a sus centros activos y su consecuente actividad catalítica. Por lo que, partiendo de los materiales LHM, desarrollados en el tercer capítulo de la Tesis, y considerando los beneficios asociados a la separación de las láminas para crear sólidos laminares con estructuras porosas jerárquicas y accesibles, se pretende sintetizar una nueva familia de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos formados, en este caso, por láminas individuales tipo LHM, las cuales se encuentran ordenadas perpendicularmente al eje *a* y funcionalizadas por unidades orgánicas catalíticamente activas que se localizan en el espacio interlaminar.

En este caso, se utilizarán monosilanos como precursores estructurales orgánicos-inorgánicos, RSi(OR')_3 , los cuales permitirán, en un solo paso de síntesis hidrotermal y en ausencia de agente directores de estructura, la formación de láminas organoaluminosilíceas individuales que contienen fragmentos orgánicos superficiales tales como grupos metilo, amino y/o tiol-sulfónicos localizados en el espacio interlaminar. Esta nueva familia de materiales, denominados MLHM (*Monolayered Hybrid Materials*), será sometida a procesos adicionales de expansión y deslaminación que permitirán la modificación de sus propiedades texturales y de accesibilidad hacia sus centros activos.

Teniendo en cuenta estas consideraciones previas, los objetivos principales de este capítulo son los siguientes:

- Preparación y caracterización de materiales híbridos monolaminares basados en láminas ordenadas no conectadas entre sí (MLHM). Para ello, se llevará a cabo la síntesis en una sola etapa hidrotermal, en ausencia de agentes directores de estructura y a partir de unidades estructurales organosilíceas que permitan la inserción directa de varias unidades orgánicas funcionales localizadas en la superficie de las láminas.

Capítulo 4- Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

- Preparación y caracterización de una familia de materiales híbridos laminares (x -MLHM-NH₂ y x -MLHM-NH-NH₂) sintetizados a partir de precursores organosilíceos que contienen centros básicos activos incorporados en su composición. Optimización de las condiciones de síntesis y evaluación de su actividad catalítica, según el contenido orgánico en su estructura, en reacciones demandantes de basicidad.
- Preparación y caracterización de una familia de materiales híbridos laminares (x -MLHM-SO₃H) sintetizados a partir de precursores organosilíceos que contienen centros ácidos activos incorporados en su composición. Optimización de las condiciones de síntesis y evaluación de su actividad catalítica, según el contenido orgánico en su estructura, en reacciones demandantes de acidez.
- Preparación y caracterización de una familia de materiales híbridos laminares bifuncionales (x -MLHM-NH₂-SO₃H) sintetizados a partir de la combinación simultánea de precursores organosilíceos que contienen centros básicos y ácidos activos incorporados en su composición. Optimización de las condiciones de síntesis y evaluación de su actividad catalítica, según el contenido orgánico en su estructura, en procesos catalíticos consecutivos o en "cascada" que requieran la presencia simultánea de centros ácidos y básicos en un único catalizador sólido reutilizable.
- Optimización del proceso de deslaminación para la obtención de materiales híbridos laminares formados por láminas individuales desordenadas aleatoriamente en el espacio, generando estructuras con distinta jerarquía porosa que permitan una mayor accesibilidad y difusión de los reactantes hacia los centros activos.

4.3 Experimental

4.3.1 Síntesis

4.3.1.1 Materiales MLHM-TEMS

La mezcla reactante se prepara adicionando lentamente el precursor organosilíceo trietoximetilsilano (TEMS, Aldrich) a una disolución acuosa de aluminato de sodio (NaAlO_2 , Carlo Erba/ Riedel Haën) y sosa (NaOH , Aldrich), para alcanzar las siguientes relaciones molares: $\text{Si}/\text{Al}=1.02$, $\text{Na}/\text{Si}=1.28$, $\text{NaOH}/\text{Si}=0.18$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=13$.

La hidrólisis y condensación de la mezcla resultante se llevó a cabo bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente hasta que tuvo lugar la gelificación (~3 horas). A continuación, el gel resultante se introduce en fundas de teflón que se ajustan a autoclaves de acero inoxidable y se mantiene a 135°C durante 9 días a presión autógena bajo condiciones estáticas. Al finalizar este periodo, los autoclaves son enfriados en agua hasta temperatura ambiente. El sólido obtenido es filtrado y lavado con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado sea neutro. Por último, el producto es secado a 60°C durante 12 horas, obteniendo de este modo el material denominado MLHM-TEMS.

4.3.1.2 Materiales x-MLHM-NH₂ y x-MLHM-NH₃⁺

La metodología de síntesis para obtener esta familia de materiales es similar a la descrita en el apartado anterior, pero en este caso, la mezcla reactante se obtiene adicionando lentamente los precursores organosilíceos trietoximetilsilano (TEMS, Aldrich) y (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS, Aldrich) a una disolución acuosa de aluminato de sodio (NaAlO_2 , Carlo Erba/ Riedel Haën) y sosa (NaOH , Aldrich), manteniendo las mismas relaciones molares establecidas para el material MLHM-TEMS. Para la obtención de esta familia de materiales, las muestras se prepararon utilizando diferentes fracciones molares de los precursores organosilíceos, $(1-x)\text{TEMS}:(x)\text{APTMS}$. Concretamente, se prepararon materiales siguiendo las siguientes relaciones molares de silicio: 0.95:0.05 (5-MLHM-NH₂), 0.85:0.15 (15-MLHM-NH₂), 0.7:0.3 (30-MLHM-NH₂), 0.5:0.5 (50-MLHM-NH₂) y 0:1 (100-MLHM-NH₂).

La homogeneización de la mezcla obtenida se lleva a cabo bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente hasta que tuvo lugar la gelificación, la cual depende del porcentaje de los precursores organosilíceos en la mezcla. El gel obtenido se introduce en un autoclave, el cual se calienta a 135°C durante 9 días a presión autógena bajo condiciones estáticas. Una vez finalizada la etapa de cristalización, el sólido obtenido se filtra y se lava con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado sea neutro. Por

último, el producto es secado a 60°C durante 12 horas, obteniendo de este modo los materiales tipo x-MLHM-NH₂.

Los materiales x-MLHM-NH₃⁺ se obtuvieron a partir de la agitación a temperatura ambiente de los materiales x-MLHM-NH₂ con una disolución 0.02 M de H₂SO₄ (95-98%, Aldrich) en etanol durante 24 horas. Así, se protonaron/oxidaron las muestras x-MLHM-NH₂ (grupos amino) con el objetivo de estudiar la influencia de la formación de grupos amonio y nitro en su comportamiento como catalizador básico. Los materiales híbridos amino-protonados-oxidados se aislaron mediante filtración, se lavaron con etanol hasta pH neutro y, finalmente, se secaron a 60°C durante 12 horas.

4.3.1.3 Materiales x-MLHM-NH-NH₂

EL procedimiento de síntesis para obtener los materiales x-MLHM-NH-NH₂ es el mismo que el descrito en los apartados anteriores, excepto que en este caso, se utilizó una mezcla de trietoximetilsilano (TEMS, Aldrich) y [3-(2-aminoetilamino)propil]-trimetoxisilano (AEAPTMS, Abcr) como precursores organosilíceos. Las muestras se prepararon con similares fracciones molares de los precursores organosilíceos que en el caso anterior, es decir, (1-x)TEMS:(x)AEAPTMS. En concreto, se prepararon materiales siguiendo las siguientes relaciones molares de silicio: 0.95:0.05 (5-MLHM-NH-NH₂), 0.85:0.15 (15-MLHM-NH-NH₂), 0.7:0.3 (30-MLHM-NH-NH₂), 0.5:0.5 (50-MLHM-NH-NH₂) y 0:1 (100-MLHM-NH-NH₂). Sin embargo, en este caso, el gel de síntesis se introdujo en autoclaves de acero inoxidable a 150°C durante 9 días a presión autógena bajo condiciones estáticas. Cuando x= 1, la cristalización necesitó mayores temperaturas y la síntesis hidrotermal se llevó a cabo a 175°C durante 9 días. Finalmente, el sólido obtenido se seca a 60°C durante 12 horas, obteniendo de este modo los materiales tipo x-MLHM-NH-NH₂.

4.3.1.4 Materiales x-MLHM-SH y x-MLHM-SO₃H

El procedimiento de síntesis para obtener los materiales x-MLHM-SH es el mismo que el descrito en apartados previos. No obstante, se utilizó una mezcla de trietoximetilsilano (TEMS, Aldrich) y (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS, Aldrich) como precursores organosilíceos. Igual que en los casos anteriores, las muestras se prepararon variando las fracciones molares de los precursores organosilíceos, (1-x)TEMS:(x)MPTMS. Así, se prepararon materiales siguiendo las siguientes relaciones molares de silicio: 0.95:0.05 (5-MLHM-SH), 0.85:0.15 (15-MLHM-SH), 0.7:0.3 (30-MLHM-SH), 0.5:0.5 (50-MLHM-SH) y 0:1 (100-MLHM-SH). Cuando x= 0.3 y x= 0.5, la cristalización necesitó mayores temperaturas (T>135°C) y la síntesis hidrotermal se llevó a cabo a 150°C durante 9 días bajo condiciones estáticas y presión autógena.

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

Con el objetivo de transformar los grupos tioles en centros sulfónicos ácidos, los materiales híbridos se suspendieron en una disolución etanólica 0.02 M de H_2SO_4 (95-98%, Aldrich) a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, los sólidos fueron filtrados, lavados con etanol y secados a 60°C durante 12 horas, obteniendo finalmente los materiales $x\text{-MLHM-SO}_3\text{H}$.

4.3.1.5 Materiales $x\text{-MLHM-NH}_2\text{-SH}$ y $x\text{-MLHM-NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$

El procedimiento de síntesis para la obtención de los materiales $x\text{-MLHM-NH}_2\text{-SH}$ es semejante a los descritos en los apartados previos. Sin embargo, en este caso, como fuente de sílice se utilizó una mezcla de TEMS, APTMS y MPTMS. Así, se prepararon muestras con fracciones molares correspondientes a $(1-2x)\text{TEMS}:(x)\text{APTMS}:(x)\text{MPTMS}$. Concretamente, se prepararon materiales siguiendo las siguientes relaciones molares de silicio: 0.7:0.15:0.15 (15-MLHM-NH₂-SH), 0.4:0.3:0.3 (30-MLHM-NH₂-SH) y 0:0.5:0.5 (50-MLHM-NH₂-SH). El tratamiento de oxidación post-síntesis llevado a cabo para preparar materiales híbridos bifuncionales amino-sulfónicos ($x\text{-MLHM-NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$) es el mismo que el descrito en el apartado 4.3.1.4, donde los materiales híbridos se agitaron a temperatura ambiente durante 24 horas con una disolución etanólica 0.02 M de H_2SO_4 (95-98%, Aldrich).

4.3.1.6 Tratamientos post-síntesis de dispersión

Con el fin de provocar la dispersión de las nanoláminas que conforman los materiales híbridos aquí sintetizados, se llevaron a cabo diferentes metodologías de exfoliación. Así, se pretendió obtener materiales híbridos orgánicos-inorgánicos formados por monoláminas individuales desordenadas, dando lugar a la formación de sólidos con mayores áreas superficiales y mayor accesibilidad que los sólidos de partida, lo que permitiría una mejora en sus propiedades catalíticas.

Tratamientos de dispersión previos a la recuperación del sólido

A) *Tratamiento con ultrasonidos*

Transcurrido el periodo de cristalización hidrotermal, la suspensión contenida en el autoclave de acero se vierte directamente en un matraz. A continuación, se añaden aproximadamente 50 mL de agua destilada y se somete a un tratamiento de ultrasonidos con una frecuencia de 50 Hz y una potencia de 50 vatios durante 1 hora, intentando así provocar la dispersión de las láminas y, por tanto, la deslaminación del material. Finalmente, el sólido obtenido se recupera por filtración, se lava con agua destilada hasta pH neutro y se seca en la estufa a 60°C durante alrededor de 12 horas.

B) *Tratamiento por agitación mecánica*

Para llevar a cabo este proceso se utilizaron unas palas o varillas agitadoras de acero inoxidable de tipo Cowles. La suspensión obtenida directamente del autoclave se vierte en un vaso de precipitado, se diluye con 100 mL de agua destilada y se somete a un proceso de agitación a 1000 rpm durante 6 horas. Por último, el sólido se recupera mediante filtrado, se lava con agua destilada y se seca a 60°C durante 12 horas.

Tratamientos de dispersión posteriores a la recuperación del sólido

A) *Tratamiento con ultrasonidos en disolventes de diferente polaridad*

Este proceso de deslaminación se lleva a cabo mediante la suspensión de 1 g de material recuperado en 50 mL de disolvente. Esta mezcla se calienta a 50°C y se mantiene en agitación durante 72 h. Tras este periodo, la suspensión se somete a un tratamiento con ultrasonidos (50 Hz, 50 W) durante 1 hora. Por último, el sólido se recupera mediante filtrado, se lava con el disolvente empleado para la dispersión y se seca a 60°C durante 12 horas. Para este tratamiento, se han empleado disolventes de diferente polaridad y naturaleza, tales como tolueno, etanol, acetona, dimetilformamida (DMF) y agua.

B) *Hinchamiento con CTMA⁺OH⁻/Br⁻, extracción ácida y aplicación de ultrasonidos*

La metodología de dispersión de las láminas post-filtrado, con los sólidos lavados y secos, consta de tres etapas:

- (i) hinchamiento
- (ii) extracción ácida
- (iii) ultrasonidos

El proceso de **hinchamiento** se realiza preparando una suspensión acuosa (20% en peso de sólido) formada por 1 g del sólido y 4 g de agua MilliQ que se mezcla con 20 g de una disolución de cetiltrimetilamonio (CTMA⁺OH⁻/Br⁻, Aldrich), con un 25% en peso y un intercambio de Br⁻ por OH⁻ del 50%, empleando resina Amberlite IRN-78 (Supelco) para dicho intercambio. La suspensión formada, con un pH alrededor de 13, se mantiene a 60°C y agitación vigorosa durante 72 h, consiguiéndose así el hinchamiento de los materiales, los cuales son lavados y recuperados por sucesivas centrifugaciones de 6000 rpm y de 30 minutos cada una, secándose finalmente a 60°C durante 12 h. Cuando el material es hinchado con otros surfactantes, tales como bromuro de dodeciltrimetilamonio (C₁₂TMABr, Aldrich) y bromuro de octadeciltrimetilamonio

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

(C₁₈TMABr, Aldrich), el proceso se lleva a cabo suspendiendo 1 g de material en 4 g de agua MilliQ, a los que se añade 1 g de agente hinchante e hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, Aldrich) al 25% en peso hasta alcanzar un pH de 13.

A continuación, el material hinchado recuperado es sometido a una **extracción ácida** seguida de un tratamiento con **ultrasonidos**, con el fin de eliminar las moléculas de CTMA usadas como agentes hinchantes a la vez que se produce la dispersión de las láminas. Para ello, 1 g del material laminar hinchado se suspende en 50 mL de una disolución etanólica de ácido clorhídrico 0.02 M (Aldrich, 37%) y se mantiene a reflujo durante 72 h a 80°C. Una vez transcurrido este tiempo, se deja enfriar y la suspensión ácida se somete a ultrasonidos durante 1 hora con una frecuencia de 50 Hz y una potencia de 50 vatios. Este proceso de extracción ácida seguido de ultrasonidos, se lleva a cabo por duplicado para asegurar la completa eliminación de las moléculas de agente hinchante. Finalmente, el sólido se recupera por filtración, se lava con etanol y se seca a 60°C durante 12 horas.

4.3.2 Evaluación catalítica

Todos los tests catalíticos se llevaron a cabo en un reactor cónico cerrado bajo atmósfera de nitrógeno y agitación magnética.

4.3.2.1 Catálisis básica

Condensaciones de Knoevenagel

- *Trans- α -cianocinamato de etilo*: A una mezcla de benzaldehído (1.24 mmol), cianoacetato de etilo (1.26 mmol) y 1 mL de acetonitrilo (disolvente), se añade un 5% mol de N, presentes en el catalizador sólido, bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación magnética a 60°C.

- *2-bencilidenacetoacetato de etilo*: A una mezcla de benzaldehído (2.0 mmol), acetoacetato de etilo (2.01 mmol) y 1 mL de acetonitrilo (disolvente), se añade un 10% mol de N, presentes en el catalizador sólido, bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación magnética a 80°C.

- *2-bencilidenmalonato de dietilo*: A una mezcla de benzaldehído (2.0 mmol), dietilmalonato (1.74 mmol) y 1 mL de tolueno (disolvente), se añade un 10% mol de N, presentes en el catalizador sólido, bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación magnética a 110°C.

Reacción de Henry

- *Nitroestireno*: A una mezcla de benzaldehído (2.0 mmol), nitrometano (8 mmol) y 1 mL de anisol (disolvente), se añade un 5% mol de N, presentes en el catalizador sólido, bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación magnética a 90°C.

4.3.2.2 Catálisis ácida

- *1,1-dimetoxitolueno*: A una mezcla de benzaldehído (0.94 mmol) y metanol (3 mL), se añade un 10% mol de S, presentes en el catalizador sólido, bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación magnética a 45°C.

4.3.2.3 Reacciones en cascada

Hidrólisis acetal-Condensación de Knoevenagel

A una mezcla de dimetilacetal de benzaldehído (2.17 mmol), cianoacetato de etilo (2.01 mmol), H₂O (18 µL) y 1 mL de acetonitrilo (disolvente), se añade un 5% mol de N, presentes en el catalizador sólido, bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación magnética a 90°C.

Hidrólisis acetal-Reacción de Henry

A una mezcla de dimetilacetal de benzaldehído (2.0 mmol), nitrometano (8.0 mmol), H₂O (18 µL) y 1 mL de anisol (disolvente), se añade un 10% mol de N, presentes en el catalizador sólido, bajo atmósfera inerte (N₂) y agitación magnética a 120°C.

En todas las reacciones, las muestras se tomaron de forma periódica y se siguió su evolución mediante Cromatografía de Gases (GC). El cromatógrafo se encuentra equipado con una columna HP-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) o una columna HP innowax (60 m x 0.32 mm x 0.25 µm) conectada a un detector FID (*Flame Ionization Detector*). Cuando las muestras se analizaron por GC, la cuantificación de los componentes de reacción se llevó a cabo relacionando el área de los picos con concentraciones conocidas de cada componente. Así, el valor de las áreas para cada componente se representó frente a sus concentraciones, obteniendo una línea recta de la forma Área=f(concentración). La obtención de estas curvas de calibrado permitió calcular la concentración de las muestras tomadas en los experimentos catalíticos. Por tanto, a partir de los datos del GC y las curvas de calibración, se determinaron los valores de conversión (%X), rendimiento (%Y) y selectividad (%S):

$$X(\%) = \left(\frac{[\text{Reactivo}]_{t=0} - [\text{Reactivo}]_{t=t}}{[\text{Reactivo}]_{t=0}} \right) \times 100$$

$$Y(\%) = \left(\frac{[\text{Producto}]_{t=t}}{[\text{Reactivo}]_{t=0}} \right) \times 100$$

$$S(\%) = \left(\frac{Y(\%)}{X(\%)} \right) \times 100$$

Por otra parte, los catalizadores no recibieron ningún tipo de pretratamiento antes de cada test catalítico. Cuando se llevaron a cabo los estudios de reciclabilidad, después de cada ciclo de reacción, los catalizadores sólidos se filtraron, se aislaron, se lavaron minuciosamente con etanol y se secaron a 60°C durante 12 horas.

4.4 Resultados y discusión

Como ya se desarrolló en el tercer capítulo de esta Tesis, normalmente, la preparación de geles de síntesis en medio alcalino con alto contenido en aluminio y en presencia de precursores silíceos con grupos siloxano terminales, favorece la generación de silico-alúminas estables con una baja relación molar Si/Al.^[151] Este efecto también se observa con esta nueva familia de materiales híbridos laminares, MLHM, los cuales están formados por láminas aluminosilíceas individuales, no conectadas entre sí, que contienen en su superficie fragmentos orgánicos terminales tales como grupos metilo, amino y tiol-sulfónicos localizados hacia el espacio interlaminar. La interacción polar favorable que se establece entre las láminas orgánicas-inorgánicas facilita la formación de estructuras laminares basadas en láminas individuales orgánicas aluminosilíceas perpendicularmente alineadas al eje *a* a través de interacciones químicas débiles, tales como fuerzas de Van der Waals, enlaces por puentes de hidrógeno o de tipo iónico (Figura 4.15). Es importante señalar que, en todos los casos, los sólidos híbridos se obtienen en ausencia de agentes directores de estructura (ADEs) a través de una única etapa de síntesis hidrotermal.

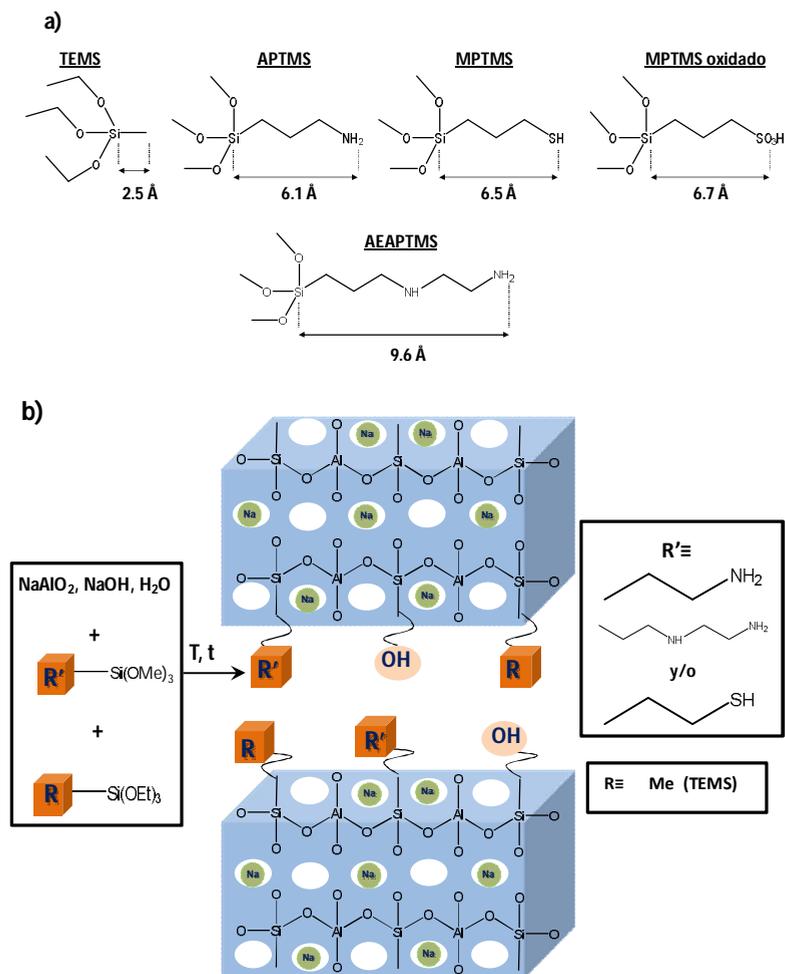


Figura 4.15. (a) Monosilanos utilizados como precursores organosilíceos: TEMS (trietoximetilsilano), APTMS (3-aminopropil)trimetoxisilano, MPTMS (3-mercaptopropil)trimetoxisilano, MPTMS oxidado y [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (AEAPTMS). (b) Ruta de síntesis para obtener los materiales híbridos monolaminares (MLHM).

4.4.1 Síntesis de materiales tipo MLHM

MLHM-TEMS

El material híbrido laminar denominado MLHM-TEMS, se sintetiza utilizando como única fuente de silicio el precursor organosilíceo trietoximetilsilano (TEMS), dando lugar a la formación de un material basado en láminas orgánicas-inorgánicas, apiladas perpendicularmente al eje *a*, que contiene grupos metilo terminales localizados en el

espacio interlaminar (Figura 4.16). Este material no contiene grupos funcionales, pero se sintetizó como “prueba de concepto”, siendo el material de partida, tomado como modelo, para posteriormente incorporar grupos funcionales mediante la sustitución progresiva del TEMS, en el gel de síntesis, por otros precursores organosilíceos que sí contengan grupos funcionales activos. Además, con el objetivo de aumentar su accesibilidad, se estudiaron distintos tratamientos para la dispersión de las láminas que lo conforman, tal como se detallará más adelante.

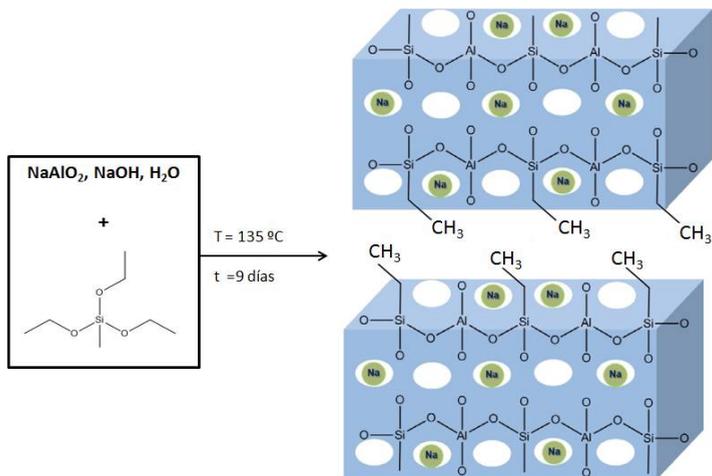


Figura 4.16. Ruta de síntesis y representación esquemática del material MLHM-TEMS.

x-MLHM-NH₂/ x-MLHM-NH₃⁺

Los materiales híbridos laminares x-MLHM-NH₂ se sintetizan utilizando como fuente de silicio una mezcla de los precursores organosilíceos trietoximetilsilano (TEMS) y (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS) en distintas proporciones, tal como se detalló en el apartado 4.3.1.2. Esta mezcla de precursores organosilíceos, en el gel de síntesis, da lugar a la formación de un material basado en láminas híbridas ordenadas que contienen grupos amino y metilo terminales localizados en el espacio interlaminar (Figura 4.17). Con la incorporación de grupos amino en la estructura del material, se están introduciendo centros básicos adicionales que podrán actuar como catalizadores básicos en reacciones que precisan diferente demanda básica.

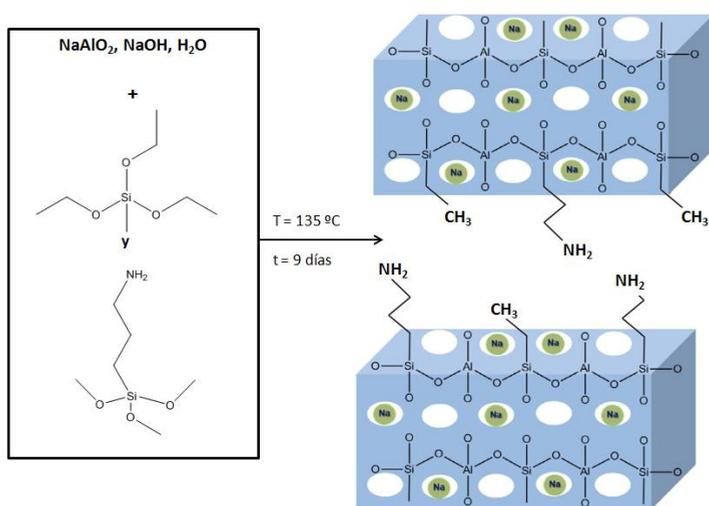


Figura 4.17. Ruta de síntesis y representación esquemática de los materiales x-MLHM-NH₂.

Tras someter a los materiales x-MLHM-NH₂, conteniendo fragmentos propilamino terminales entre las monoláminas organoaluminosilíceas, a un tratamiento de oxidación con ácido sulfúrico 0.02 M, se obtienen los materiales denominados x-MLHM-NH₃⁺. Este tratamiento ácido post-síntesis transforma los grupos amino funcionales en especies carentes de actividad catalítica en reacciones demandantes de basicidad, tales como grupos amino protonados (NH₃⁺) y/o especies nitro (NO₂).

x-MLHM-NH-NH₂

Los materiales híbridos laminares x-MLHM-NH-NH₂ se sintetizan utilizando como fuente de silicio una mezcla de los precursores organosilíceos trietoximetilsilano (TEMS) y [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (AEAPTMS) en distintas proporciones, tal como se detalló en el apartado 4.3.1.3. Esta mezcla de precursores organosilíceos, en el gel de síntesis, da lugar a la formación de un material basado en láminas híbridas orgánicas-inorgánicas ordenadas que contienen grupos amino y metilo terminales localizados en el espacio interlamina (Figura 4.18). En este caso, el precursor AEAPTMS posee dos tipos de grupos amino, (-NH₂) y (-NH-), siendo la basicidad de la amina primaria superior a la de la amina secundaria. La incorporación de este precursor organosilíceo conteniendo dos tipos de grupos amino en la estructura del material tiene una doble misión. Por un lado, incrementar la separación entre las láminas debido a una mayor longitud de los grupos orgánicos que cuelgan de la superficie laminar, favoreciendo una mayor accesibilidad a sus centros. Por otra parte, estudiar la capacidad básica adicional que le confiere la amina secundaria respecto a los materiales x-MLHM-NH₂. Como en el

caso anterior, la incorporación de grupos amino a la estructura del material, implica la presencia de centros básicos adicionales que podrán actuar como catalizadores básicos en reacciones en las que intervienen sustratos con diferente demanda básica.

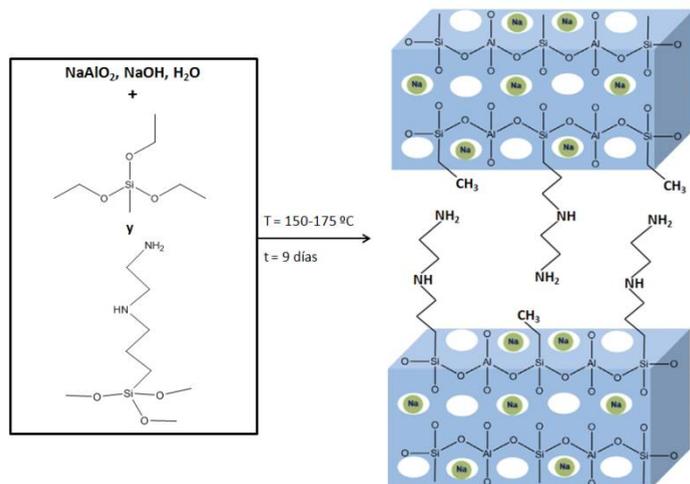


Figura 4.18. Ruta de síntesis y representación esquemática de los materiales x-MLHM-NH-NH₂.

x-MLHM-SH/ x-MLHM-SO₃H

Los materiales híbridos laminares x-MLHM-SH se sintetizan utilizando como fuente de silicio una mezcla de los precursores organosilíceos trietoximetilsilano (TEMS) y (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) en distintas proporciones, tal como se detalló en el apartado 4.3.1.4. Esta mezcla de precursores organosilíceos, en el gel de síntesis, da lugar a la formación de un material basado en láminas híbridas ordenadas, perpendicularmente al eje *a*, que contienen grupos tiol y metilo terminales localizados en el espacio interlamilar (Figura 4.19). Tras un proceso de oxidación con ácido sulfúrico a temperatura ambiente, los grupos tiol terminales son transformados en grupos sulfónicos (-SO₃H), dando lugar a la formación de los materiales denominados x-MLHM-SO₃H. Con la transformación de los grupos tiol a sulfónicos, se están incorporando a la estructura del material centros activos adicionales, generando materiales híbridos que podrían actuar como catalizadores ácidos.

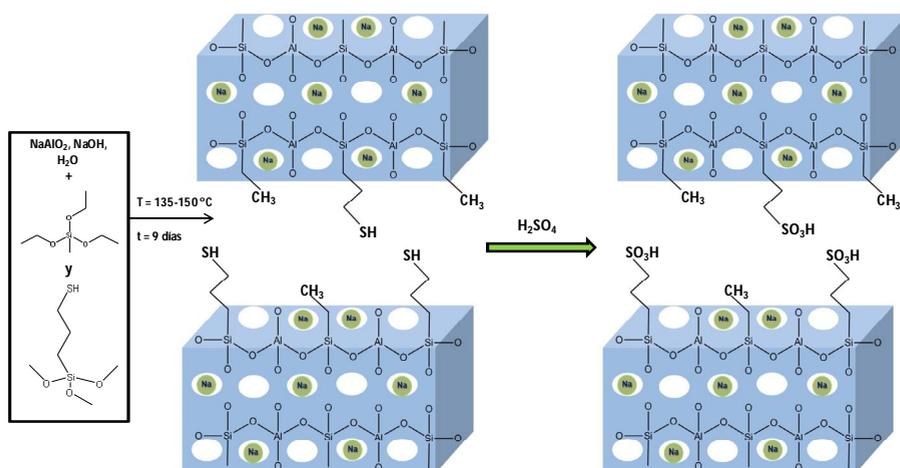


Figura 4.19. Ruta de síntesis y representación esquemática de los materiales x-MLHM-SH/SO₃H.

x-MLHM-NH₂-SH/ x-MLHM-NH₂-SO₃H

Los materiales híbridos laminares x-MLHM-NH₂-SH se sintetizan utilizando como fuente de silicio una mezcla de los precursores organosilíceos trietoximetilsilano (TEMS), (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS) y (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) en distintas proporciones, tal como se detalló en el apartado 4.3.1.5. Esta mezcla de precursores organosilíceos, en el gel de síntesis, da lugar a la formación de un material basado en láminas híbridas apiladas perpendicularmente al eje *a* que contienen grupos amino, tiol y metilo terminales localizados en el espacio interlamina (Figura 4.20).

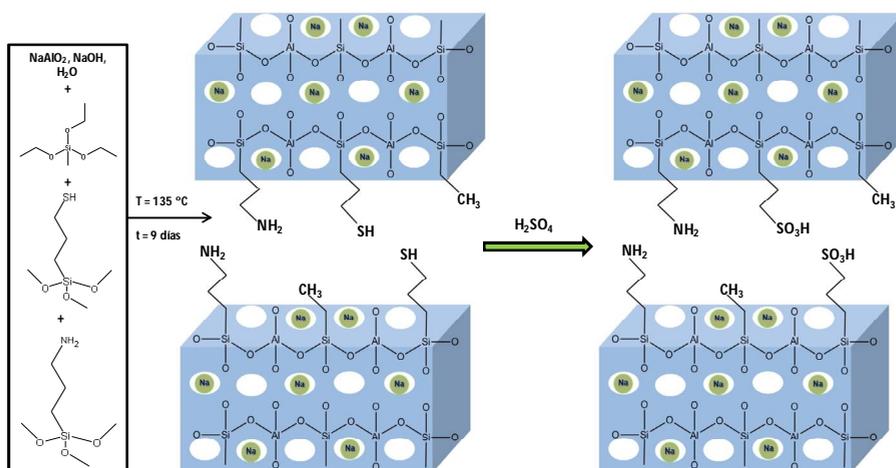


Figura 4.20. Ruta de síntesis y representación esquemática de los materiales x-MLHM-NH₂-SH/SO₃H.

Tras el proceso de oxidación con ácido sulfúrico, los grupos tiol se transforman en grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), dando lugar a la formación de los materiales denominados x-MLHM- $\text{NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$. Por tanto, tras dicha etapa de oxidación, se obtiene un material con dos tipos de centros activos, centros básicos correspondientes a los grupos amino y centros ácidos procedentes de los grupos sulfónicos, ambos colgando de la superficie de la lámina aluminosilícea. Así, se obtienen materiales híbridos bifuncionales aptos, a priori, para llevar a cabo reacciones catalíticas consecutivas o en *cascada* en un solo paso utilizando un único catalizador heterogéneo recuperable.

4.4.2 Caracterización

4.4.2.1 Difracción de rayos X

MLHM-TEMS

La efectiva estructuración laminar del material híbrido MMLM-TEMS se puede confirmar a través de difracción de rayos X (Figura 4.21), observándose una primera banda de difracción (100), característica de los materiales laminares, lo que confirma que las láminas orgánicas-inorgánicas se encuentran ordenadas perpendicularmente al eje a . Esta primera banda de reflexión permite estimar con precisión la distancia basal presente en el sólido, sintetizado con la única contribución de TEMS como precursor organosilíceo, siendo ésta de ~ 8.7 Å. Esta distancia basal confirma la presencia de grupos metilo terminales cuya longitud es de 2.5 Å (Figura 4.15a), quedando localizados entre dos láminas contiguas cuyo espesor debe ser aproximadamente 5.4 Å. Este dato estaría de acuerdo con el espesor similar observado para otro tipo de láminas inorgánicas, como por ejemplo makatita, las cuales forman los silicatos laminares convencionales tales como magadiita o kenyaíta,^[152, 153] así como silicoaluminatos obtenidos a partir de geles de síntesis con alto contenido en aluminio.^[50] Probablemente, este tipo de láminas delgadas se estructuran por una efectiva conexión covalente entre tetraedros de silicio y aluminio, formando cavidades intralaminares formadas por anillos de seis miembros (6 MR) que se extienden a lo largo del plano bc de las láminas orgánicas-inorgánicas, las cuales son indicativas de materiales tipo ECS y LHM.^[55, 154]

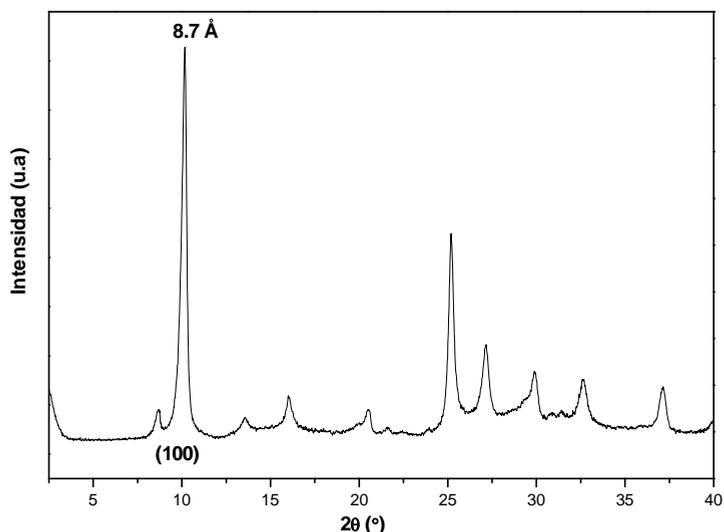


Figura 4.21. Difractograma de rayos X del material híbrido laminar MLHM-TEMS.

La organización laminar del material híbrido MLHM-TEMS también se evaluó y confirmó mediante el hinchamiento con surfactantes de diferente longitud molecular, tales como $C_{12}TMABr$, $C_{16}TMAOH$ y $C_{18}TMABr$ (Figura 4.22), corroborándose su morfología laminar mediante difracción de rayos X (Figura 4.23). Los difractogramas obtenidos muestran que, a medida que aumenta la longitud molecular del surfactante, la distancia basal consecuentemente también se incrementa, produciéndose así una mayor separación de las láminas en los materiales expandidos.

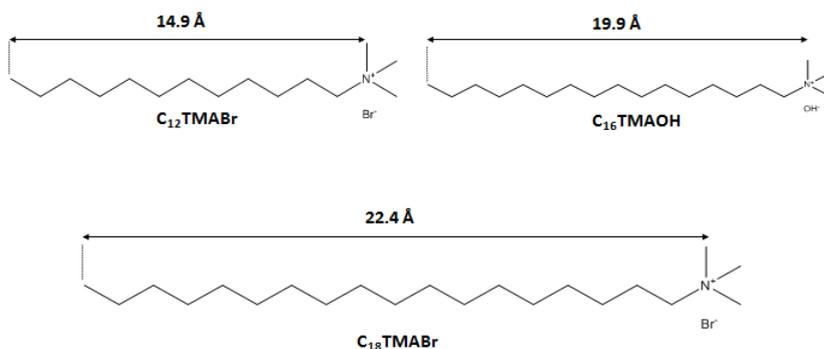


Figura 4.22. Surfactantes utilizados como agentes hinchantes para el material MLHM-TEMS.

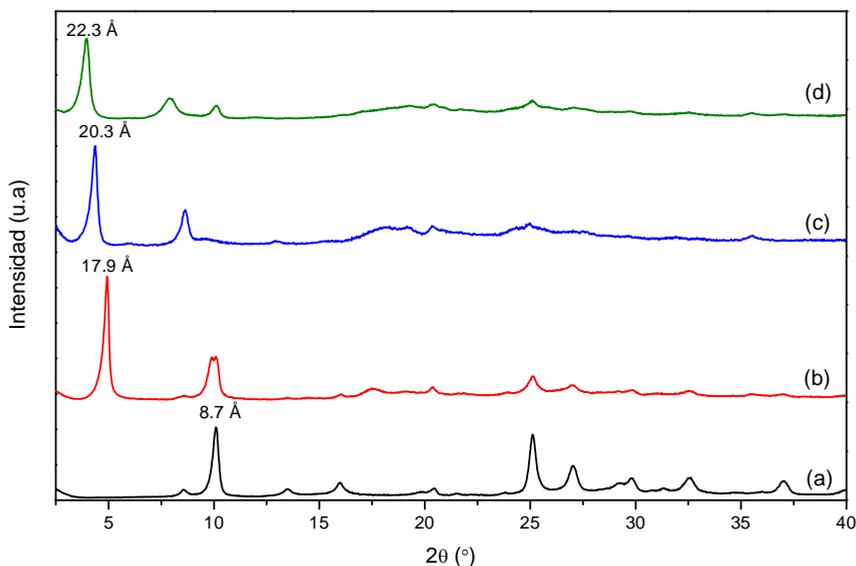


Figura 4.23. Difractogramas de rayos X del material híbrido laminar MLHM-TEMS hinchado con distintos surfactantes: (a) MLHM-TEMS, (b) MLHM-TEMS hinchado con C_{12} TMABr, (c) MLHM-TEMS hinchado con C_{16} TMAOH y (d) MLHM-TEMS hinchado con C_{18} TMABr.

x-MLHM-NH₂

En el caso de los materiales sintetizados en presencia de los precursores organosilíceos TEMS y APTMS, los difractogramas de cada uno de los materiales mostraron un incremento progresivo de la distancia basal a medida que aumenta el contenido de APTMS en el gel de síntesis (Figura 4.24). Este incremento en la distancia basal y, por tanto, en la separación existente entre la base de dos láminas adyacentes, es debido al mayor tamaño de la molécula de (3-aminopropil)trimetoxisilano respecto a la del trietoximetilsilano (Figura 4.15a). Cuando el material híbrido laminar se sintetiza con APTMS como única fuente de sílice (100-MLHM-NH₂, Figura 4.24f), la reflexión (100) mostró que las láminas orgánicas-inorgánicas se encuentran separadas por ~10.2 Å. Es por ello que, si se asume que el espesor de las láminas es de aproximadamente 5.4 Å y se tiene en cuenta que la longitud molecular del fragmento orgánico es de ~6.1 Å (Figura 4.15a), se deduce que tiene lugar una ligera flexión en las cadenas superficiales propilamino, posiblemente debido a débiles interacciones atractivas entre dos láminas consecutivas como consecuencia de la polaridad de los grupos terminales presentes.

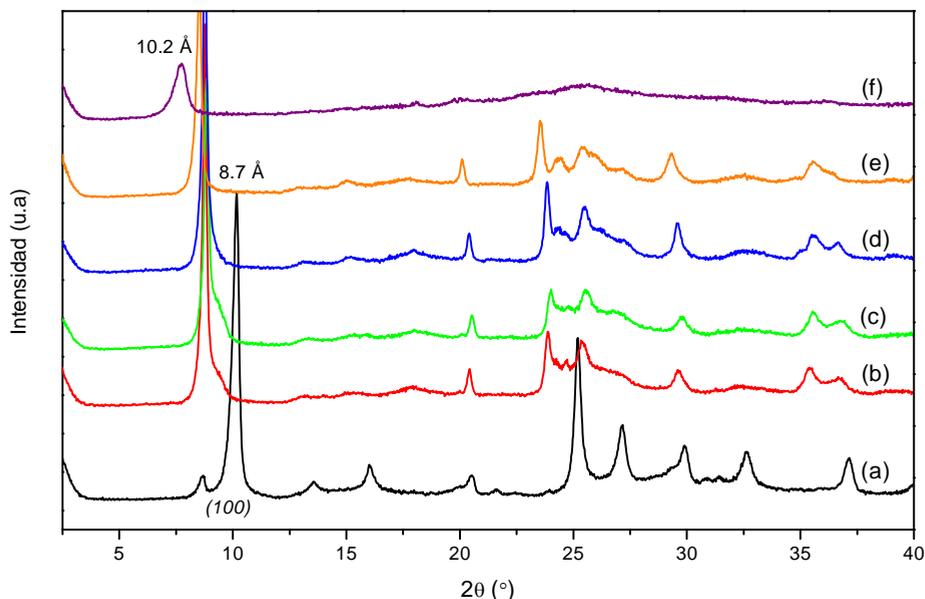


Figura 4.24. Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 5-MLHM-NH₂, (c) 15-MLHM-NH₂, (d) 30-MLHM-NH₂, (e) 50-MLHM-NH₂ y (f) 100-MLHM-NH₂.

x-MLHM-NH-NH₂

Como se puede observar en los difractogramas de la Figura 4.25, de forma similar al caso anterior, en los materiales sintetizados en presencia de los precursores organosilíceos TEMS y AEAPTMS, a medida que el contenido de AEAPTMS aumenta en el gel de síntesis, la distancia basal de los materiales también se incrementa. Este incremento en el espaciado basal y, por tanto, en la separación existente entre la base de dos láminas consecutivas, es debido al mayor tamaño de la molécula de [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano respecto a la de trietoximetilsilano (Figura 4.15a). Sin embargo, a diferencia de los materiales x-MLHM-NH₂, cuando el material es sintetizado en presencia únicamente de AEAPTMS como fuente de sílice (100-MLHM-NH-NH₂, Figura 4.25f), no hay señal para la reflexión (100), por lo que el material formado no exhibe una organización laminar, sino que colapsa y forma una estructura densa. Por tanto, si se analiza el material híbrido laminar sintetizado con un 50% de AEAPTMS y un 50% de TEMS como fuentes silíceas (50-MLHM-NH-NH₂, Figura 4.25e), la reflexión (100) mostró que las láminas orgánicas-inorgánicas se encuentran separadas por ~11.4 Å.

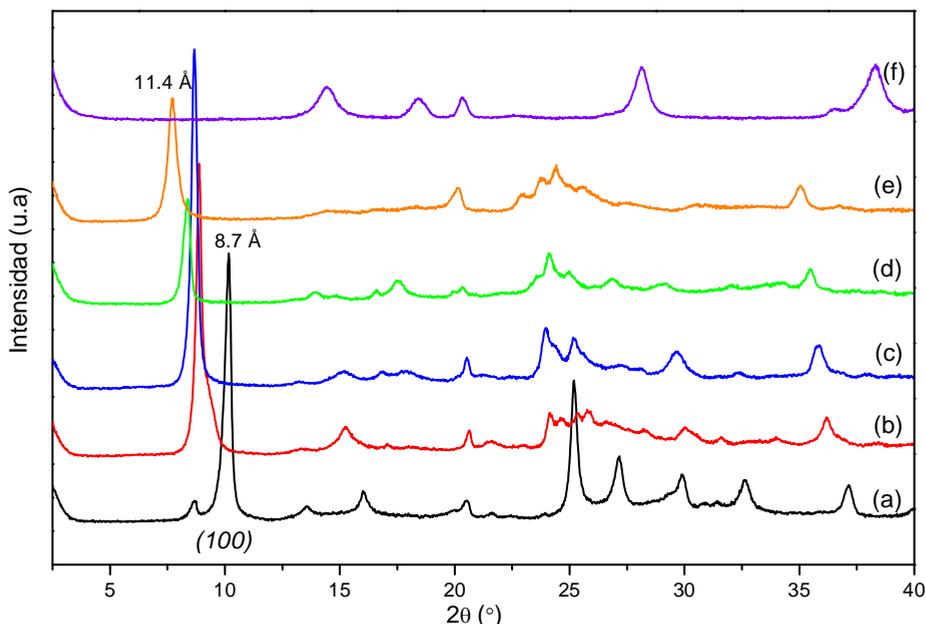


Figura 4.25. Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 5-MLHM-NH-NH₂, (c) 15-MLHM-NH-NH₂, (d) 30-MLHM-NH-NH₂, (e) 50-MLHM-NH-NH₂ y (f) 100-MLHM-NH-NH₂.

Si se asume que el espesor de las láminas es de aproximadamente 5.4 Å y se tiene en cuenta que la longitud molecular del fragmento orgánico es de ~9.6 Å, se deduce que tiene lugar una considerable flexión del fragmento orgánico, consecuencia de las interacciones atractivas existentes entre dos láminas consecutivas debido a la polaridad de los grupos funcionales situados en la superficie de las láminas, de manera similar al fenómeno también observado en los materiales x-MLHM-NH₂.

x-MLHM-SH/ x-MLHM-SO₃H

En este caso, cuando la fracción molar del precursor organosilíceo (3-mercaptopropil)trimetoxisilano se incrementa en el gel de síntesis, se obtienen similares tendencias de la banda (100), la cual se desplaza hacia ángulos 2θ más bajos comparado con la distancia basal observada para los materiales tipo MLHM-TEMS (Figura 4.26). Cuando el material se sintetiza utilizando como única fuente de sílice el precursor MPTMS, la distancia basal se incrementa hasta ~13.6 Å (100-MLHM-SH, Figura 4.26f). Por tanto, si se considera que el espesor de las láminas es de 5.4 Å, el espacio interlaminar ocupado por las cadenas propiltiol es de 8.2 Å, el cual es aproximadamente la longitud molecular estimada para el fragmento orgánico. Sin embargo, la longitud exacta del MPTMS es 6.5 Å, deduciéndose que la mayor separación obtenida entre las láminas respecto a la esperada,

se podría asociar a la versatilidad intrínseca de los materiales laminares junto con la presencia de moléculas de disolvente localizadas en el espacio interlaminar.

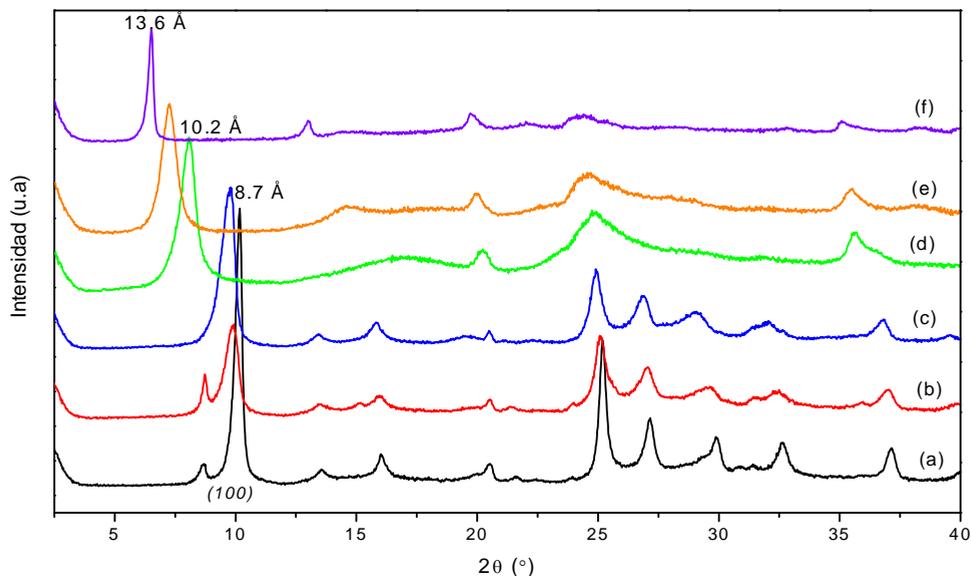


Figura 4.26. Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 5-MLHM-SH, (c) 15-MLHM-SH, (d) 30-MLHM-SH, (e) 50-MLHM-SH y (f) 100-MLHM-SH.

Tras someter a los materiales híbridos laminares x-MLHM-SH a un tratamiento de oxidación post-síntesis, para la transformación de los grupos tiol en grupos sulfónicos ácidos (x-MLHM-SO₃H), las bandas de difracción obtenidas para las muestras oxidadas son similares a las que presentan los materiales recién sintetizados (Figura 4.27). Cabe destacar que la banda de difracción (100) no presenta ni una notable disminución de su intensidad ni un marcado desplazamiento, por lo que se confirma que la organización laminar y su estructura asociada se preservan, en gran medida, tras el tratamiento ácido de oxidación. Sin embargo, las muestras oxidadas presentan un ligero aumento en la distancia basal, ya que la longitud del fragmento propilsulfónico es ligeramente mayor que la del fragmento propiltiol (Figura 4.15a).

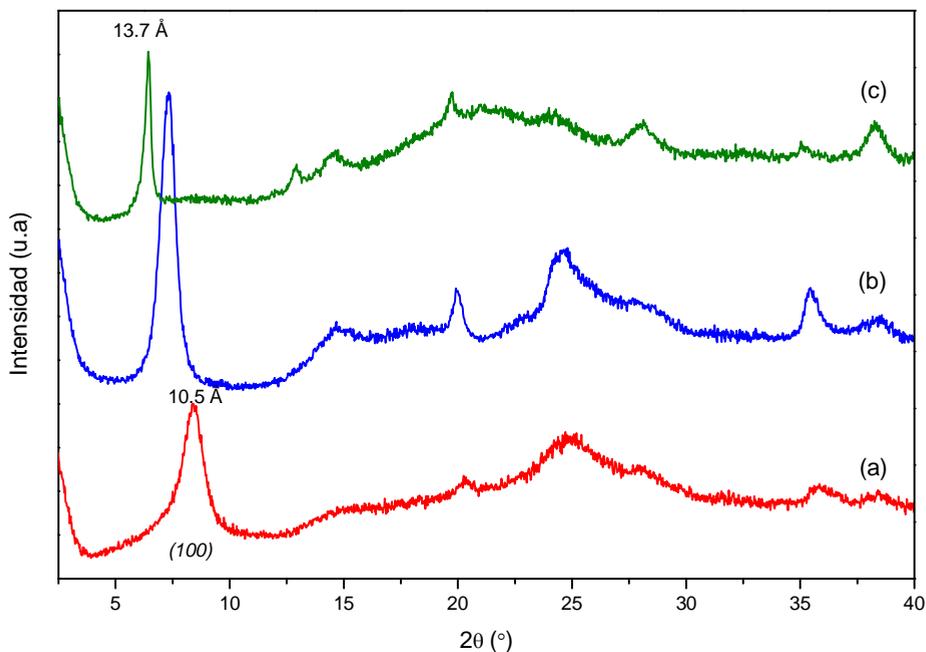


Figura 4.27. Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SO₃H, (b) 50-MLHM-SO₃H y (c) 100-MLHM-SO₃H.

x-MLHM-NH₂-SH/ x-MLHM-NH₂-SO₃H

Tal como muestra la Figura 4.28, de forma similar a los materiales híbridos laminares descritos previamente, a medida que aumenta en el gel de síntesis la fracción molar de los precursores organosilíceos con cadenas propilamino o propiltiol, la distancia basal (100) presenta un incremento progresivo hacia ángulos 2θ más bajos, dada la mayor longitud de los precursores organosilíceos APTMS y MPTMS, respecto al TEMS. Así, la muestra 50-MLHM-NH₂-SH, sintetizada en ausencia de trietoximetilsilano, presenta un incremento de la reflexión (100) hasta ~ 13.0 Å, comparado con 8.7 Å en la muestra MLHM-TEMS.

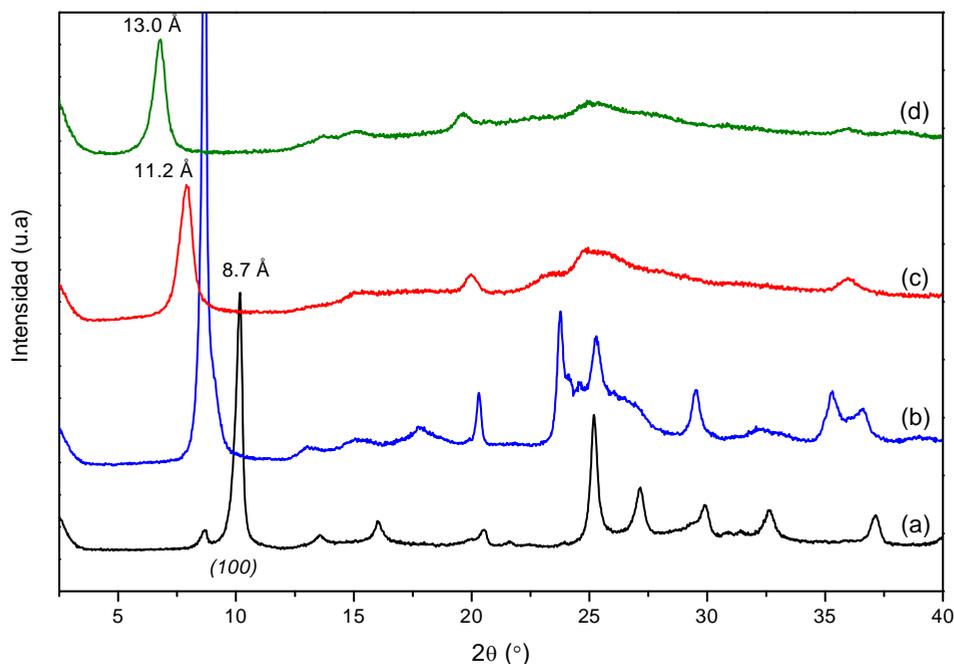


Figura 4.28. Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) 100-MLHM-TEMS, (b) 15-MLHM-NH₂-SH, (c) 30-MLHM-NH₂-SH y (d) 50-MLHM-NH₂-SH.

Cuando los materiales x-MLHM-NH₂-SH se someten a un tratamiento ácido de oxidación, para transformar los grupos tiol en sulfónicos y obtener así los materiales bifuncionales ácido-base denominados x-MLHM-NH₂-SO₃H, las bandas de difracción que presentan los materiales oxidados son similares a las que presentan los sólidos antes de este tratamiento post-síntesis (Figura 4.29). Es importante remarcar que en todos los difractogramas de los materiales bifuncionales x-MLHM-NH₂-SO₃H es posible observar, invariablemente, la banda (100), confirmando este hecho que se preserva la estructura y organización laminar de los materiales, ya que dicha reflexión no se ve afectada a pesar de las fuertes condiciones ácidas del tratamiento de oxidación. En este caso, al igual que ocurre para los materiales x-MLHM-SO₃H, tras la etapa de oxidación, tiene lugar un ligero aumento del espacio interlaminar, consecuencia de la mayor longitud del fragmento propilsulfónico respecto al propiltiol.

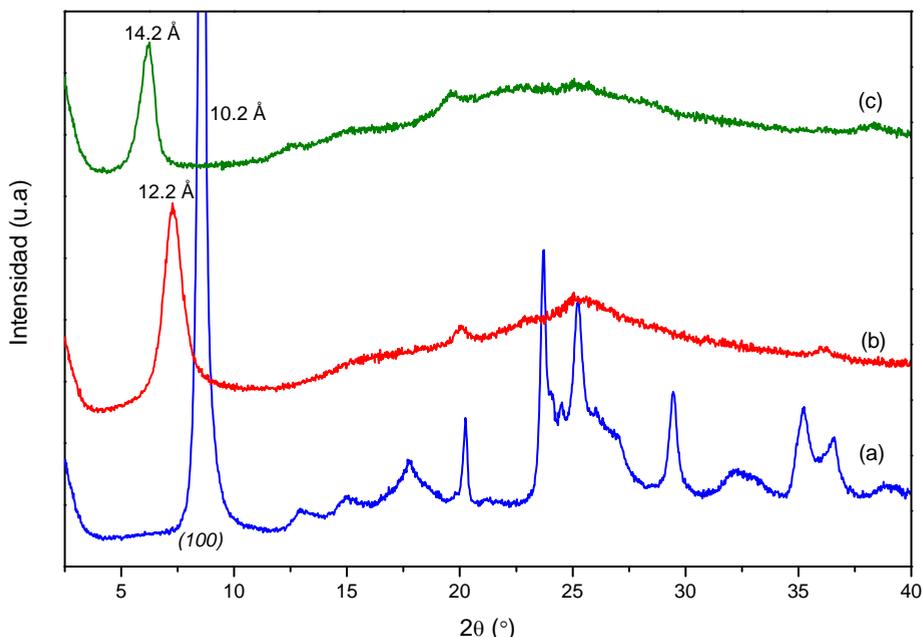


Figura 4.29. Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) 15-MLHM-NH₂-SO₃H, (b) 30-MLHM-NH₂-SO₃H y (c) 50-MLHM-NH₂-SO₃H.

En general, los resultados confirman la presencia de láminas orgánicas aluminosilíceas dispuestas perpendicularmente al eje *a* y separadas por fragmentos orgánicos homogéneamente distribuidos en la superficie de las láminas, los cuales se localizan en el espacio interlaminar. Es destacable que, en todos los difractogramas, se observa, invariablemente, una banda de difracción a $\sim 4.3 \text{ \AA}$ ($2\theta \approx 20^\circ$) asignada a una reflexión (*0kl*), la cual es característica de este tipo de materiales híbridos laminares. Esta banda, común a todos los materiales tipo MLHM, confirma que la integridad estructural de los materiales es preservada a pesar de la amplia variedad de composiciones utilizadas en el gel de síntesis y los tratamientos post-síntesis de oxidación a los que son sometidos. Sin embargo, en general, la baja intensidad de las bandas de difracción (*0kl*) a ángulos 2θ mayores de 20° , asociadas a la estructura de las láminas individuales en el plano *bc*, especialmente cuando están implicados grupos tiol y/o sulfónicos, es indicativa del bajo nivel de cristalización alcanzado en este tipo de láminas (organo)aluminosilíceas, siendo éste un hecho ya observado en silicatos laminares estándar, tales como magadiita, kenyaita o ilerita^[155], o en algunos de los silicoaluminatos, tipo ECS o LHM,^[155, 156] previamente ya descritos.

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

La organización laminar de los materiales híbridos laminares (MLHM), que contienen grupos amino y/o sulfónicos en su estructura, también se evaluó y confirmó mediante el hinchamiento con $C_{16}TMAOH$, lo que corrobora su morfología laminar a través de la difracción de rayos X obtenida para los diferentes sólidos hinchados (Figura 4.30).

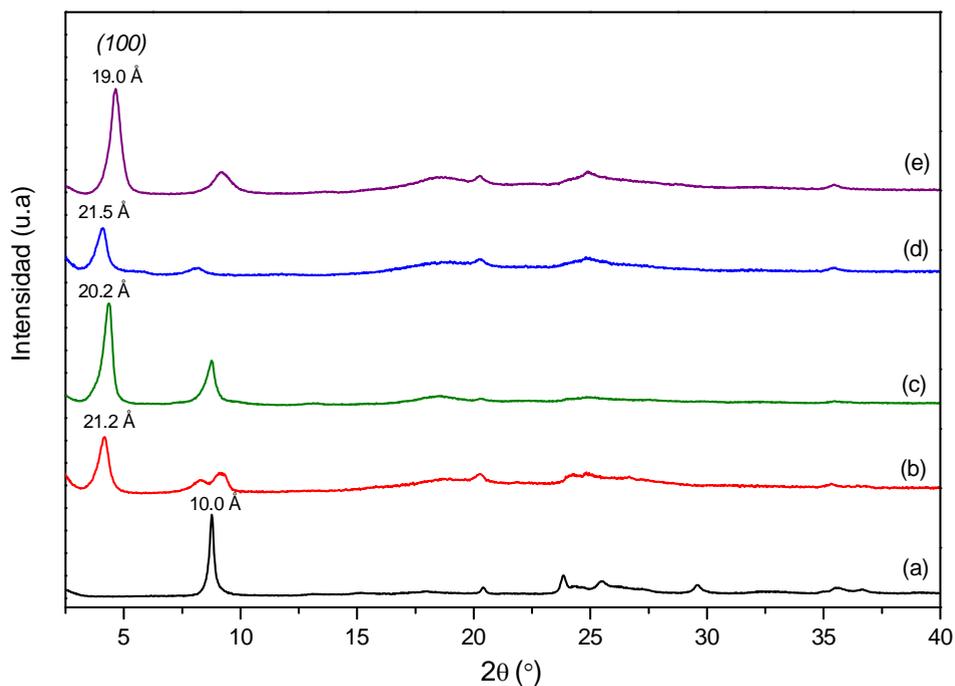


Figura 4.30. Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares hinchados con $C_{16}TMAOH$: (a) 30-MLHM- NH_2 , (b) 30-MLHM- $NH_2-C_{16}TMAOH$, (c) 15-MLHM-NH- $NH_2-C_{16}TMAOH$, (d) 30-MLHM-SH- $C_{16}TMAOH$ y (e) 15-MLHM- NH_2 -SH- $C_{16}TMAOH$.

4.4.2.2 Análisis Elemental y Químico

La composición química de los diferentes materiales híbridos monolaminares (MLHM) se siguió mediante análisis elemental (C, H, N, S) y químico (Si, Al, Na).

x-MLHM-NH₂

Los resultados de análisis elemental y químico de los materiales sintetizados en presencia del precursor organosilíceo (3-aminopropil)trimetoxisilano, denominados como x-MLHM-NH₂, se muestran en la Tabla 4.2 y 4.3, respectivamente. En ellas se pueden observar las composiciones químicas de los materiales sintetizados cuando en el gel de síntesis se emplean distintas fracciones molares de los precursores APTMS y TEMS. Así, se confirma que a medida que aumenta la cantidad de moles de APTMS respecto a los moles de SiO₂ totales en el gel de síntesis, se incrementa el contenido en nitrógeno, siendo este hecho una clara indicación de la efectiva incorporación de los grupos propilamino en la estructura de los materiales, incluso cuando la única fuente de silicio que se utilizó durante la síntesis fue el precursor organosilíceo APTMS. Es importante señalar que los valores obtenidos experimentalmente para las relaciones molares C/N son muy cercanos a los valores teóricos, los cuales varían en función de la composición del gel de síntesis. Este resultado indicaría que los precursores organosilíceos preservan su integridad durante la etapa de síntesis hidrotérmal. Además, cabe destacar, que el contenido en materia orgánica presente en los materiales llega a alcanzar hasta un 40% en peso.

Tabla 4.2. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-NH₂.

Muestra	% silano ^a	C ^b	N ^b	C/N ^c _{exp}	C/N ^d _{teórica}	Cont.Org CHN ^e
MLHM-TEMS	100% TEMS	10.5	---	∞	∞	14.3
5-MLHM-NH ₂	5% APTMS-95% TEMS	12.8	0.7	22	22	17.4
15-MLHM-NH ₂	15% APTMS-85% TEMS	14.8	1.6	11	9	20.3
30-MLHM-NH ₂	30% APTMS-70% TEMS	16.4	2.5	7	5	23.2
50-MLHM-NH ₂	50% APTMS-50% TEMS	16.8	3.9	5	4	25.2
100-MLHM-NH ₂	100% APTMS	24.2	8.5	3	3	39.1

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis elemental. ^dRelación molar teórica. ^eContenido orgánico obtenido a partir de análisis elemental (%wt).

Tabla 4.3. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-NH₂.

Muestra	% silano ^a	Na ^b	Si ^b	Al ^b	Si/Al ^c
MLHM-TEMS	100% TEMS	7.9	73.7	12.6	5.6
5-MLHM-NH ₂	5% APTMS-95% TEMS	9.6	47.5	13.1	3.5
15-MLHM-NH ₂	15% APTMS-85% TEMS	8.0	49.3	12.0	4.0
30-MLHM-NH ₂	30% APTMS-70% TEMS	6.2	47.1	12.1	3.7
50-MLHM-NH ₂	50% APTMS-50% TEMS	8.0	36.0	12.4	2.8
100-MLHM-NH ₂	100% APTMS	0.1	19.8	8.5	2.2

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂.

^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis químico.

x-MLHM-NH-NH₂

Los resultados de análisis elemental y químico de los materiales sintetizados en presencia del precursor organosilíceo [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano, x-MLHM-NH-NH₂, se muestran en la Tabla 4.4 y 4.5, respectivamente. En ella se pueden observar las composiciones químicas de los materiales sintetizados cuando en el gel de síntesis se emplean distintas fracciones molares de los precursores AEAPTMS y TEMS. Así, se corrobora que, igual que en el caso anterior, a medida que aumenta la cantidad de moles de AEAPTMS respecto a los moles de SiO₂ totales, se incrementa el contenido en nitrógeno, siendo esto una clara indicación de la efectiva incorporación de los fragmentos orgánicos en la estructura de los materiales. De forma similar al caso anterior, los valores obtenidos experimentalmente para las relaciones molares C/N son muy cercanos a los valores teóricos, los cuales varían en función de la composición del gel de síntesis, confirmándose así que los precursores organosilíceos preservan su integridad durante la etapa de síntesis hidrotermal. Es importante destacar que, en este caso, el contenido en materia orgánica presente en los materiales, obtenido por análisis elemental, llega a alcanzar hasta un 35% en peso cuando el contenido empleado del precursor AEAPTMS es el más elevado (50-MLHM-NH-NH₂).

Tabla 4.4. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-NH-NH₂.

Muestra	% silano ^a	C ^b	N ^b	C/N ^c _{exp}	C/N ^d _{teórica}	Cont.Org CHN ^e
MLHM-TEMS	100% TEMS	10.5	----	∞	∞	14.3
5-MLHM-NH-NH ₂	5% AEAPTMS-95% TEMS	12.5	0.73	20	12	16.9
15-MLHM-NH-NH ₂	15% AEAPTMS-85% TEMS	14.1	2.1	8	5	20.6
30-MLHM-NH-NH ₂	30% AEAPTMS-70% TEMS	16.7	3.8	5	4	25.1
50-MLHM-NH-NH ₂	50% AEAPTMS-50% TEMS	21.4	7.4	3	3	34.0

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis elemental. ^dRelación molar teórica. ^eContenido orgánico obtenido a partir de análisis elemental (%wt).

Tabla 4.5. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-NH-NH₂.

Muestra	% silano ^a	Na ^b	Si ^b	Al ^b	Si/Al ^c
MLHM-TEMS	100% TEMS	7.9	73.7	12.6	5.6
5-MLHM-NH-NH ₂	5% AEAPTMS-95% TEMS	8.7	49.5	12.0	4.0
15-MLHM-NH-NH ₂	15% AEAPTMS-85% TEMS	8.9	41.3	11.9	3.3
30-MLHM-NH-NH ₂	30% AEAPTMS-70% TEMS	8.5	25.3	11.4	2.1
50-MLHM-NH-NH ₂	50% AEAPTMS-50% TEMS	5.7	26.1	11.1	2.3

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂.

^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis químico.

x-MLHM-SH/ x-MLHM-SO₃H

En las Tablas 4.6 y 4.7 se muestran los resultados de análisis elemental y químico de los materiales sintetizados en presencia del precursor organosilíceo (3-mercaptopropil)trimetoxisilano, materiales x-MLHM-SH. En ellas se pueden observar las composiciones químicas de los materiales sintetizados cuando en el gel de síntesis se emplean distintas fracciones molares de los precursores MPTMS y TEMS. De manera que, cuando aumenta la cantidad de moles de MPTMS respecto a los moles de SiO₂ totales, también se incrementa el contenido en azufre. Sin embargo, en estos materiales, cuando el porcentaje de MPTMS es inferior al 30% respecto a los moles totales de SiO₂, las relaciones molares experimentales obtenidas están lejos de sus valores teóricos, debido principalmente a una menor incorporación del MPTMS en la estructura de los materiales híbridos. Además, cabe destacar que, de forma similar a los casos previos, el contenido en materia orgánica presente en los materiales, obtenido por análisis elemental, llega a alcanzar hasta un 40% en peso aproximadamente cuando el precursor organosilíceo MPTMS es utilizado en mayor proporción en el proceso de síntesis (100-MLHM-SH).

Tabla 4.6. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-SH.

Muestra	% silano ^a	C ^b	S ^b	C/S ^c _{exp}	C/S ^d _{teórica}	Cont.Org CHS ^e
MLHM-TEMS	100% TEMS	10.5	---	∞	∞	14.3
5-MLHM-SH	5% MPTMS-95% TEMS	10.9	0.10	279	22	14.3
15-MLHM-SH	15% MPTMS-85% TEMS	11.2	0.7	43	9	15.1
30-MLHM-SH	30% MPTMS-70% TEMS	15.4	5.2	8	5	24.0
50-MLHM-SH	50% MPTMS-50% TEMS	16.3	9.3	5	4	29.3
100-MLHM-SH	100% MPTMS	19.1	16.4	3	3	38.0

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis elemental. ^dRelación molar teórica. ^eContenido orgánico obtenido a partir de análisis elemental (%wt).

Tabla 4.7. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-SH.

Muestra	% silano ^a	Na ^b	Si ^b	Al ^b	Si/Al ^c
MLHM-TEMS	100% TEMS	7.9	73.7	12.6	5.6
5-MLHM-SH	5% MPTMS-95% TEMS	8.4	57.0	12.2	4.5
15-MLHM-SH	15% MPTMS-85% TEMS	8.7	63.8	12.2	5.0
30-MLHM-SH	30% MPTMS-70% TEMS	8.5	46.9	11.8	3.8
50-MLHM-SH	50% MPTMS-50% TEMS	6.4	35.6	13.2	2.6
100-MLHM-SH	100% MPTMS	5.2	14.2	11.0	1.2

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂.

^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis químico.

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

Cuando se llevó a cabo el tratamiento ácido de oxidación post-síntesis, con el fin de convertir los grupos tiol en grupos sulfónicos, la composición química de los materiales híbridos permaneció prácticamente invariable, confirmando así que, tras el tratamiento ácido, la composición química de los materiales orgánicos-inorgánicos se mantiene prácticamente inalterada (Tablas 4.8 y 4.9). Este hecho también se confirmó mediante los difractogramas de las muestras oxidadas, tal como ya se comentó previamente (Figura 4.27).

Tabla 4.8. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-SH oxidados (x-MLHM-SO₃H).

Muestra	% silano ^a	C ^b	S ^b	C/S ^c _{exp}	C/S ^d _{teórica}	Cont.Org CHS ^e
30-MLHM-SO ₃ H	30% MPTMS-70% TEMS	15.5	5.3	7	5	22.9
50-MLHM-SO ₃ H	50% MPTMS-50% TEMS	16.5	9.3	5	4	29.9
100-MLHM-SO ₃ H	100% MPTMS	19.2	16.7	3	3	40.1

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis elemental. ^dRelación molar teórica. ^eContenido orgánico obtenido a partir de análisis elemental (%wt).

Tabla 4.9. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-SH oxidados (x-MLHM-SO₃H).

Muestra	% silano ^a	Na ^b	Si ^b	Al ^b	Si/Al ^c
30-MLHM-SO ₃ H	30% MPTMS-70% TEMS	8.3	44.9	12.4	3.5
50-MLHM-SO ₃ H	50% MPTMS-50% TEMS	5.3	27.5	14.1	1.9
100-MLHM-SO ₃ H	100% MPTMS	1.8	13.3	10.0	1.3

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂.

^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis químico.

x-MLHM-NH₂-SH/ x-MLHM-NH₂-SO₃H

Por último, en las Tablas 4.10 y 4.11 se muestran los resultados obtenidos a través de análisis elemental y químico de los materiales híbridos laminares sintetizados a partir de la combinación de los precursores organosilíceos APTMS, MPTMS y TEMS, es decir, los sólidos denominados x-MLHM-NH₂-SH. En este caso, las relaciones molares experimentales C/N y C/S muestran valores similares a los valores teóricos, especialmente para el precursor que contienen unidades propilamino, tal como se ha descrito previamente que ocurría para los materiales x-MLHM-NH₂. En este caso, el contenido en materia orgánica presente en los materiales, obtenido por análisis elemental, llega a alcanzar hasta un 40% en peso aproximadamente cuando el contenido en fragmentos orgánicos finalmente incorporados es mayor (50-MLHM-NH₂-SH).

Tabla 4.10. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-NH₂-SH.

Muestra	% silano ^a	C ^b	N ^b	S ^b	C/N ^c _{exp}	C/N ^d _{teórica}	C/S ^c _{exp}	C/S ^d _{teórica}	Cont.Org CHNS ^e
15-MLHM-NH ₂ -SH	15% APTMS- 15% MPTMS- 70% TEMS	16.2	1.9	0.67	10	11	64	11	22.8
30-MLHM-NH ₂ -SH	30% APTMS- 30% MPTMS- 40% TEMS	17.6	3.2	4.2	6	7	11	7	29.1
50-MLHM-NH ₂ -SH	50% APTMS- 50% MPTMS	22.5	4.6	8.4	6	6	7	6	40.4

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis elemental. ^dRelación molar teórica. ^eContenido orgánico obtenido a partir de análisis elemental (%wt).

Tabla 4.11. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-NH₂-SH.

Muestra	% silano ^a	Na ^b	Si ^b	Al ^b	Si/Al ^c
15-MLHM-NH ₂ -SH	15% APTMS-15% MPTMS-70% TEMS	7.8	68.5	11.7	5.6
30-MLHM-NH ₂ -SH	30% APTMS-30% MPTMS-40% TEMS	2.6	35.6	10.6	3.2
50-MLHM-NH ₂ -SH	50% APTMS-50% MPTMS	1.2	15.5	11.8	1.3

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis químico.

Tras el tratamiento ácido de oxidación, para convertir los grupos tiol en grupos sulfónicos ácidos y obtener así materiales híbridos bifuncionales ácido-base, la composición química de los materiales híbridos permaneció prácticamente invariable, confirmando así que, tras el tratamiento ácido, se preserva su composición química inicial (Tablas 4.12 y 4.13). Este hecho también se confirmó mediante los difractogramas de rayos X de las muestras oxidadas, tal como ya se comentó previamente (Figura 4.29).

Tabla 4.12. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-NH₂-SO₃H.

Muestra	% silano ^a	C ^b	N ^b	S ^b	C/N ^c _{exp}	C/N ^d _{teórica}	C/S ^c _{exp}	C/S ^d _{teórica}	Cont.Org CHNS ^e
15-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H	15% APTMS- 15% MPTMS- 70% TEMS	15.5	1.9	0.66	10	11	66	11	23.0
30-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H	30% APTMS- 30% MPTMS- 40% TEMS	16.5	3.0	5.0	7	7	10	7	30.3
50-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H	50% APTMS- 50% MPTMS	19.2	3.9	10.1	6	6	6	6	37.4

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂. ^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis elemental. ^dRelación molar teórica. ^eContenido orgánico obtenido a partir de análisis elemental (%wt).

Tabla 4.13. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-NH₂-SO₃H.

Muestra	% silano ^a	Na ^b	Si ^b	Al ^b	Si/Al ^c
15-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H	15% APTMS-15% MPTMS-70% TEMS	8.4	57.0	13.1	4.2
30-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H	30% APTMS-30% MPTMS-40% TEMS	1.1	33.2	10.4	3.1
50-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H	50% APTMS-50% MPTMS	0.4	16.3	10.8	1.4

^aPorcentaje molar de silano que se ha empleado durante la síntesis respecto a los moles totales de SiO₂.

^bPorcentaje total en peso. ^cRelación molar obtenida por análisis químico.

Por tanto, a partir de los resultados obtenidos por análisis elemental del contenido orgánico, es posible confirmar que los precursores organosilíceos presentes en el gel de síntesis se incorporan finalmente a la estructura de los materiales híbridos, mostrando la síntesis hidrotermal directa, en un solo paso, una elevada efectividad para introducir componentes orgánicos estructurales durante la preparación de los materiales híbridos monolaminares.

Por otra parte, los resultados obtenidos mediante análisis químico muestran una tendencia general común, respecto a la relación silicio/aluminio, en las diferentes familias que componen los materiales híbridos MLHM. En todos los casos, a medida que aumenta en el gel de síntesis la cantidad de moles de los precursores organosilíceos que contienen grupos funcionales en su composición, respecto a los moles totales de silicio, se observa una disminución progresiva de la relación Si/Al obtenida. Así, el material híbrido MLHM-TEMS, sintetizado en presencia única del precursor organosilíceo TEMS, presenta una relación Si/Al = 5.6, disminuyendo hasta valores cercanos a la unidad cuando únicamente se utilizan precursores organosilíceos que contienen especies activas. Por tanto, si el contenido de aluminio permanece constante y cercano al 12% en todos los materiales híbridos laminares MLHM, independientemente de la fuente organosilíceica utilizada, siendo el contenido en silicio el que disminuye progresivamente, se deduce una incompleta incorporación de los precursores organosilíceos funcionales en la estructura del material laminar, lo que supone una disminución en el rendimiento final del proceso hidrotermal a medida que aumenta la presencia de monosilanos funcionales en el gel de síntesis.

4.4.2.3 Análisis Termogravimétrico

La presencia de fragmentos orgánicos como parte estructural de los materiales híbridos laminares (MLHM) y su estabilidad hidrotérmica se estudió a través de análisis termogravimétrico (ATG) y termodiferencial (ATD).

MLHM-TEMS

En la Figura 4.31 se muestran las curvas del ATG y ATD del material híbrido laminar sintetizado en presencia del precursor TEMS como única fuente organosilíceica. A partir de la curva de ATD, se determinaron dos principales pérdidas de peso, una primera asociada al agua de hidratación (50-180°C) y una segunda debida al fragmento orgánico, que descompone en el rango de temperaturas entre 450-550°C, el cual procede del precursor organosilíceico utilizado en el proceso de síntesis y que está formando parte de la estructura del material orgánico-inorgánico laminar. A través de los resultados del ATG se confirmó que la pérdida de peso asociada al fragmento orgánico coincide con el valor estimado previamente por análisis elemental.

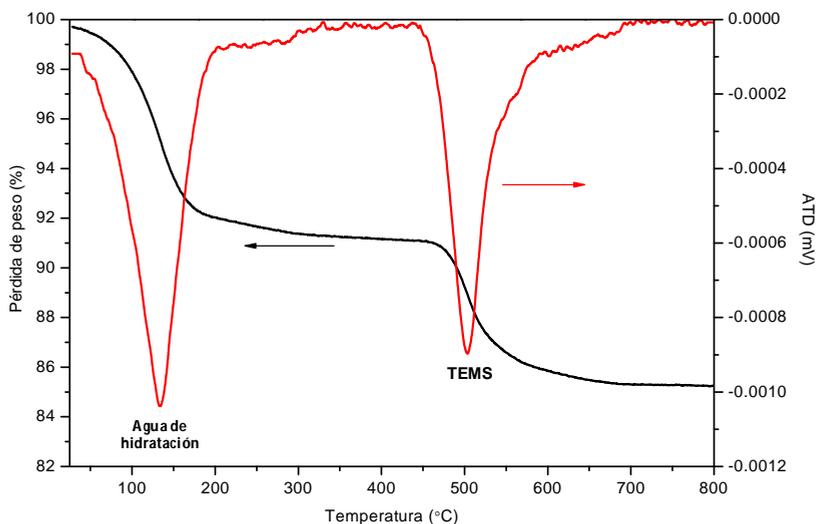


Figura 4.31. Curva termogravimétrica (ATG) y su correspondiente derivada (ATD) del material MLHM-TEMS.

x-MLHM-NH₂

Los resultados de ATG y ATD de los materiales híbridos laminares sintetizados en presencia de los precursores organosilíceos TEMS y APTMS, concretamente los correspondientes a los materiales 30-MLHM-NH₂ y 100-MLHM-NH₂, se muestran en la Figura 4.32. Los resultados de ATD muestran dos principales pérdidas de peso, una primera asociada al agua de hidratación (50-180°C), análogamente al caso anterior (MLHM-TEMS), así como una segunda asignada a los fragmentos orgánicos que forman parte de la estructura, provenientes de los precursores organosilíceos TEMS y APTMS. Para el sólido 30-MLHM-NH₂ (Figura 4.32a), esta segunda pérdida de peso se encuentra en el rango de temperaturas comprendido entre 250-550°C, mientras que para 100-MLHM-NH₂ (Figura 4.32b) se sitúa en el rango 250-480°C, estando esta pérdida de peso únicamente asociada al fragmento orgánico APTMS. Por tanto, se confirma que la estabilidad hidrotérmica de las unidades metilo es mayor que la de las unidades propilamino, ya que estas últimas descomponen en un rango de temperaturas más reducido y en un máximo de temperatura menor que en el caso de los grupos metilo. Finalmente, cabe destacar que la pérdida de peso obtenida por ATG, asociada a los fragmentos orgánicos presentes en la estructura del material, coincide aproximadamente con la cantidad previamente estimada por análisis elemental.

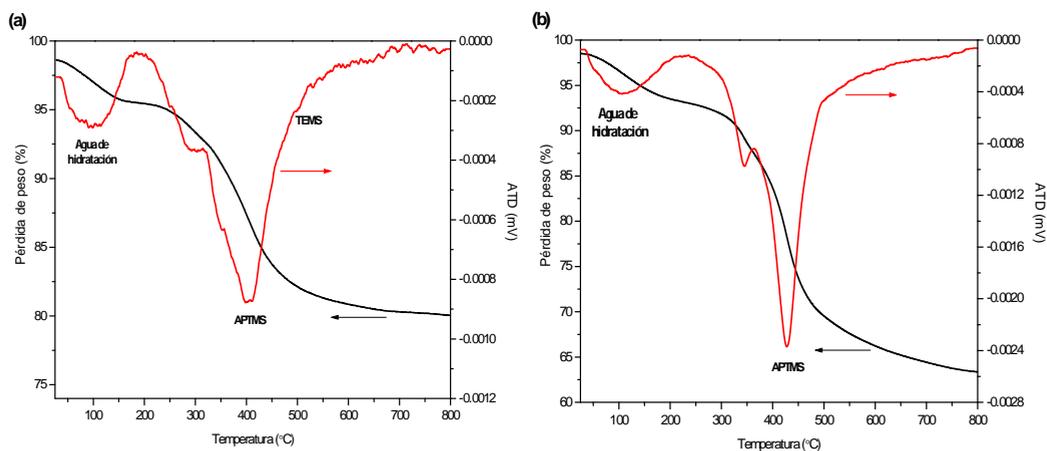


Figura 4.32. Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂ y (b) 100-MLHM-NH₂.

x-MLHM-NH-NH₂

En la Figura 4.33 se muestran los resultados de ATG y ATD de los materiales híbridos laminares sintetizados en presencia de los precursores organosilíceos TEMS y AEAPTMS, concretamente los correspondientes a los materiales 15-MLHM-NH-NH₂ y 50-MLHM-NH-NH₂. Los resultados de ATD muestran dos principales pérdidas de peso, una primera asociada al agua de hidratación (50-180°C), y una segunda (200-550°C) relacionada con los fragmentos orgánicos que forman parte de la estructura, derivadas de los precursores TEMS y AEAPTMS. Más específicamente, en esta segunda pérdida de peso, se observan dos regiones, una correspondiente a los grupos aminoetilaminopropil (200-450°C) y otra debida a las unidades metilo (450-550°C). Por tanto, se confirma que la estabilidad hidrotérmica de los fragmentos alquílicos es mayor que la de los alquildiamino, ya que estos últimos descomponen a temperaturas más bajas. Por último, cabe destacar que la pérdida de peso obtenida por ATG, asociada a los fragmentos orgánicos presentes en la estructura del material, coincide con la cantidad estimada por análisis elemental.

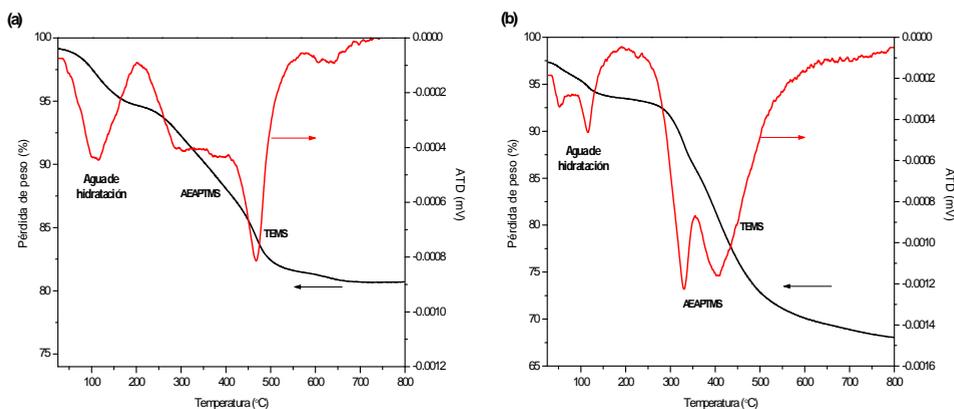


Figura 4.33. Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) 15-MLHM-NH-NH₂ y (b) 50-MLHM-NH-NH₂.

x-MLHM-SH/ x-MLHM-SO₃H

En la Figura 4.34 se muestran las curvas obtenidas a través del ATG y ATD de los materiales híbridos laminares sintetizados en presencia de los precursores organosilíceos TEMS y MPTMS, concretamente las correspondientes a los materiales 30-MLHM-SH y 100-MLHM-SH. Los resultados de ATD muestran dos principales pérdidas de peso, una primera asociada al agua de hidratación (50-180°C), y la segunda debida a los fragmentos orgánicos que forman parte de la estructura, provenientes de los precursores TEMS y MPTMS. Para el sólido 30-MLHM-SH, esta segunda pérdida de peso se encuentra en el

rango 250-550°C, mientras que para 100-MLHM-SH se sitúa en el rango de temperaturas entre 250-400°C, en el que esta última pérdida está únicamente asociada al fragmento orgánico derivado del precursor MPTMS. Por tanto, se confirma que la estabilidad hidrotérmica de las unidades metilo es mayor que la de las unidades propiltiol. Análogamente a los casos anteriores, la pérdida de peso asociada a los fragmentos orgánicos obtenida por ATG es similar a la cantidad estimada por análisis elemental.

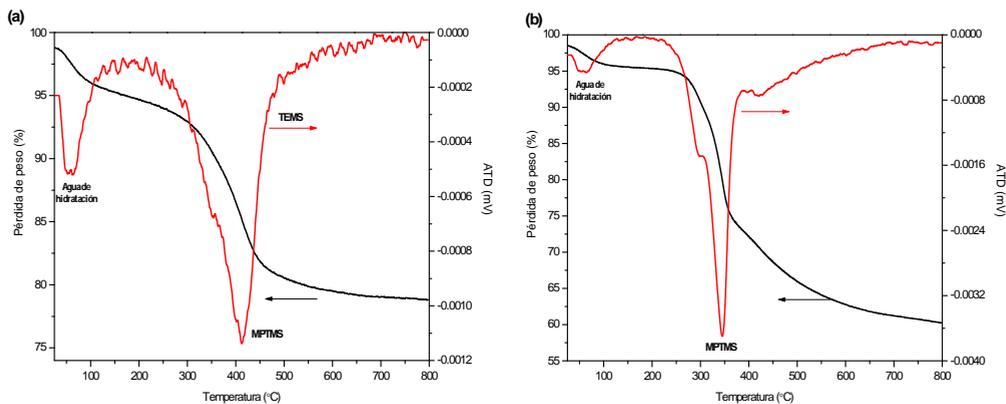


Figura 4.34. Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SH y (b) 100-MLHM-SH.

Las curvas obtenidas por medio del ATG y ATD para los materiales 30-MLHM-SO₃H y 100-MLHM-SO₃H, tras el tratamiento post-síntesis de oxidación (Figura 4.35), son similares a las obtenidas para los materiales sin oxidar, confirmándose que se preserva la integridad de los fragmentos orgánicos en la estructura del material a pesar de las condiciones ácidas del tratamiento post-síntesis.

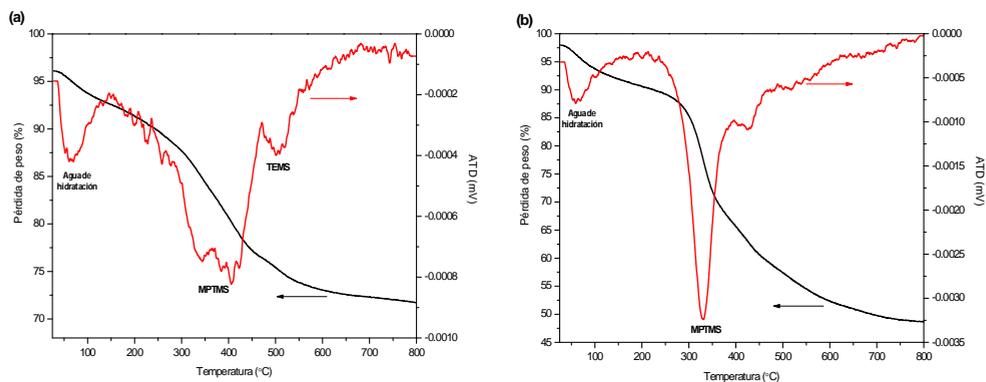


Figura 4.35. Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SO₃H y (b) 100-MLHM-SO₃H.

x-MLHM-NH₂-SH/ x-MLHM-NH₂-SO₃H

En la Figura 4.36a se muestran las curvas obtenidas a través del ATG y ATD de uno de los materiales híbridos laminares sintetizados en presencia de los precursores TEMS, APTMS y MPTMS como fuentes organosilíceas, concretamente las correspondientes al material 30-MLHM-NH₂-SH. Los resultados de ATD muestran dos principales pérdidas de peso, una primera asociada al agua de hidratación (50-180°C), y una segunda localizada en el rango de temperaturas entre 250-550°C, asignada a los fragmentos orgánicos que forman parte de la estructura (metilo, aminopropil y propiltiol), provenientes de los precursores TEMS, APTMS y MPTMS. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos previamente para los sólidos MLHM-TEMS, x-MLHM-NH₂ y MLHM-SH/SO₃H, es posible identificar, en esta segunda pérdida de peso, la mayor estabilidad de los grupos metilo (~500-500°C) frente a los propilamino (~450°C) y mercaptopropil (~350°C) presentes en la superficie de las láminas (organo)aluminosilíceas. Por otra parte, cabe destacar que la pérdida de peso asociada a los fragmentos orgánicos obtenida por ATG, coincide con la cantidad estimada por análisis elemental.

Las curvas obtenidas por medio del ATG y ATD para el material híbrido laminar bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H, tras el proceso post-síntesis de oxidación (Figura 4.36b), es similar a la obtenida para el material sin oxidar, confirmándose que se preserva la integridad de los fragmentos orgánicos en la estructura a pesar del tratamiento de oxidación.

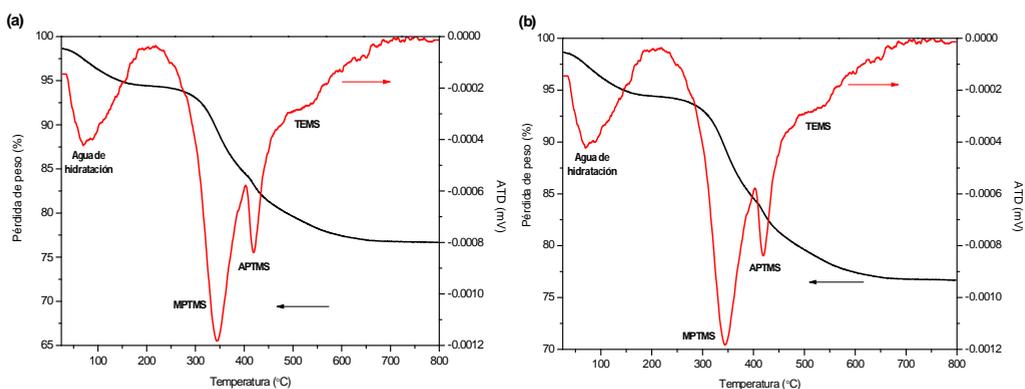


Figura 4.36. Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂-SH y (b) 30-MLHM-NH₂-SO₃H.

Por tanto, se confirma la alta efectividad de la síntesis hidrotermal directa, llevada a cabo en una sola etapa, para introducir fragmentos orgánicos en la estructura de los sólidos híbridos laminares mediante el uso de precursores organosilíceos adecuados en el gel de síntesis, siendo estables hasta temperaturas de $\sim 250^{\circ}\text{C}$ cuando se incorporan grupos amino y/o tiol en su estructura.

4.4.2.4 Resonancia Magnética Nuclear

MLHM-TEMS

En la Figura 4.37 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del sólido MLHM-TEMS, a partir del cual se confirma la efectiva incorporación de fragmentos orgánicos en la estructura del material a través de la síntesis directa en una única etapa hidrotermal. Los resultados demuestran la integridad de las unidades metilo que se localizan en el espacio interlaminar, ya que su átomo de carbono, el cual está directamente enlazado al silicio, está inequívocamente asignado en el espectro. Es importante destacar que no se observan bandas asociadas a grupos alcóxido, las cuales sí están presentes en el precursor organosilíceo de partida, lo que corrobora que tiene lugar la hidrólisis completa de los grupos etóxido terminales durante la ruta hidrotermal para la formación de la estructura laminar.

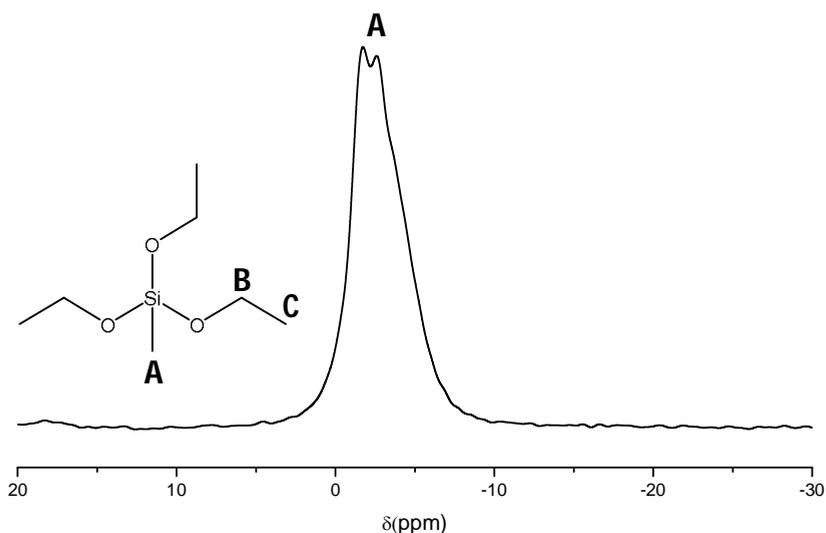


Figura 4.37. Espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C del material híbrido laminar MLHM-TEMS.

Además de confirmar por RMN de ^{13}C que las unidades metilo permanecen íntegras durante el proceso hidrotermal, a través de la espectroscopía RMN de ^{29}Si , es posible corroborar que los grupos metilo han sido covalentemente incorporados en la estructura laminar del material híbrido, estando enlazados a unidades tetraédricas de silicio y localizados en el espacio interlaminar que se sitúa entre dos láminas adyacentes. En la Figura 4.38 se muestra el espectro de RMN BD/MAS de ^{29}Si del sólido MLHM-TEMS, donde se identifican dos bandas comprendidas en el rango entre -60 ppm y -80 ppm, asociadas a átomos de silicio de tipo T ($\text{C-Si(OH)}_x(\text{OAI})_{3-x}$, $x=0-2$), debido a los enlaces Si-C procedentes de las moléculas del precursor organosilíceo. En concreto, es posible observar una estrecha banda asociada a especies de tipo T^1 [$\text{C-Si(OH)}_2(\text{OAI})$] y otra claramente más ancha asociada a unidades T^2 [C-Si(OH)(OAI)_2] y T^3 [C-Si(OAI)_3]. Estos resultados son indicativos de que no tiene lugar de forma completa la policondensación del precursor organosilíceo, ya que se detectan grupos silanoles en la superficie de las láminas que son asociados a la generación de defectos en la estructura. Es importante destacar la ausencia de átomos de silicio tipo Q en el sólido MLHM-TEMS, los cuales son característicos de especies de silicio tetraédricas presentes en materiales puramente silíceos. Esto confirma que durante la etapa de síntesis hidrotermal en medio alcalino no tiene lugar la ruptura del enlace Si-C que generaría especies ($\text{Si(OH)}_x(\text{OAI})_{4-x}$, $x=0-3$).

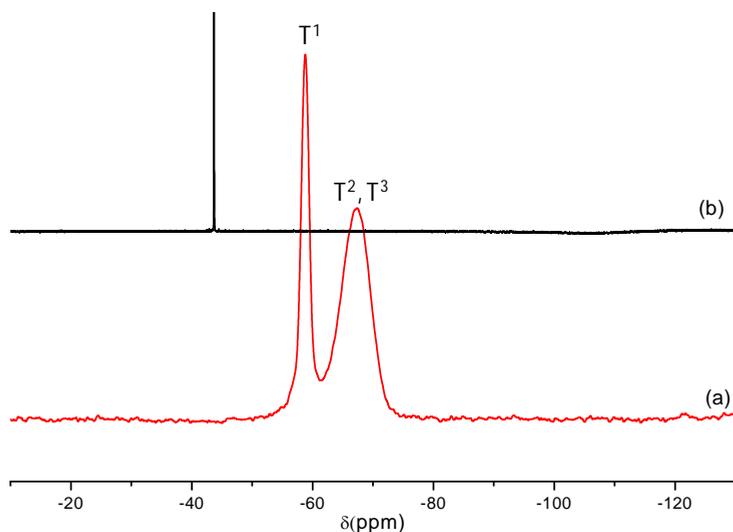


Figura 4.38. Espectros de RMN BD/MAS de ^{29}Si de: (a) material híbrido laminar MLHM-TEMS y (b) trietoximetilsilano puro (TEMS).

Otra confirmación de la incorporación efectiva del fragmento orgánico proviene de la comparación entre el espectro de RMN de ^{29}Si del silano TEMS puro (Figura 4.38b) y el del material híbrido laminar. En el caso del precursor organosilíceo (monómero), se observa un único pico característico de los átomos de silicio centrado a aproximadamente -43.7 ppm. Sin embargo, después de su incorporación, integrando la estructura de la monolamina, el desplazamiento químico asignado a los átomos de silicio enlazados al grupo metilo se desplaza a valores comprendidos entre -60 ppm y -80 ppm, siendo ésta una prueba inequívoca de su incorporación a la red aluminosilícea.^[157, 158]

x-MLHM-NH₂

Los espectros de RMN de ^{13}C de los sólidos 30-MLHM-NH₂ y 100-MLHM-NH₂ confirman la efectiva incorporación de los fragmentos orgánicos en la estructura del material, conteniendo unidades propilamino terminales, a través de la síntesis directa en una única etapa hidrotermal (Figura 4.39). Los resultados corroboran la integridad de las unidades propilamino que se localizan en el espacio interlaminar, ya que todos los átomos de carbono, incluyendo los enlazados directamente a los átomos de silicio, se pueden asignar en los respectivos espectros de RMN de ^{13}C . Para el material 30-MLHM-NH₂, sintetizado a través de la combinación de los precursores TEMS y APTMS en el gel de síntesis, se observan bandas asociadas a grupos alcóxidos presentes en los silanos de partida, indicando que la hidrólisis y condensación de todos los grupos metóxido y etóxido terminales, los cuales sí están presentes en los precursores organosilíceos de partida, no se completó durante la etapa hidrotermal. Por ello, se estima que sólo una fracción de los grupos alcóxido terminales participa en la formación de este material. Sin embargo, para el material 100-MLHM-NH₂, sintetizado en presencia única de APTMS como fuente de silicio, no se observan bandas asociadas a grupos alcóxido, lo que indica que en este caso sí tiene lugar la completa hidrólisis de los grupos metóxido terminales durante la ruta hidrotermal en un solo paso.

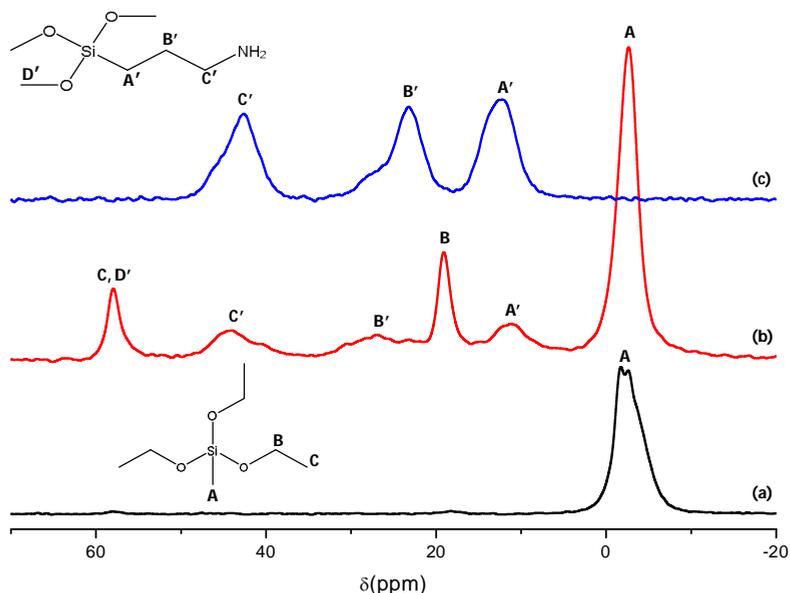


Figura 4.39. Espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 30-MLHM-NH₂ y (c) 100-MLHM-NH₂.

Además de confirmar por RMN de ^{13}C que los fragmentos orgánicos propilamino permanecen intactos durante la etapa hidrotermal, a través de espectroscopía RMN de ^{29}Si se puede afirmar que estos fragmentos se han incorporado a la red estructural del material híbrido enlazados covalentemente a unidades síliceas y localizados en el espacio interlamina que se sitúa entre dos láminas contiguas. En la Figura 4.40 se muestra el espectro de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los sólidos laminares 30-MLHM-NH₂ y 100-MLHM-NH₂, donde en ambos casos se identifica un único desplazamiento químico comprendido en el rango entre -60 ppm y -80 ppm, asociado a átomos de silicio de tipo T. Además, se observa que el material 100-MLHM-NH₂ presenta una banda tipo T mucho más ancha que el material 30-MLHM-NH₂, asociada a una mayor presencia de defectos en la estructura, probablemente como consecuencia del alto contenido orgánico en el gel de síntesis que provoca una baja homogeneidad y cristalinidad en el material sintetizado, tal como se observó previamente por DRX (Figura 4.24f). Concretamente, para el material 100-MLHM-NH₂, es posible diferenciar las especies de silicio T¹, T² y T³, con desplazamientos químicos a -56 ppm, -62 ppm y -66 ppm, respectivamente. Es importante destacar la ausencia de átomos de silicio tipo Q en ambos materiales, característicos de especies de silicio tetraédricas presentes en sólidos puramente síliceos, confirmando este resultado que durante la etapa de síntesis hidrotermal en medio alcalino no tiene lugar la ruptura del enlace Si-C presente en los precursores organosíliceos.

Otra prueba de la efectiva incorporación de los fragmentos orgánicos en la red estructural proviene de la comparación entre el espectro de RMN de ^{29}Si de los silanos puros empleados durante el proceso de síntesis, TEMS (Figura 4.40c) y APTMS (Figura 4.40d), con el de los materiales híbridos laminares tipo x-MLHM-NH₂. En el caso de los precursores organosilíceos (monómeros), se observa un único pico característico de los átomos de silicio centrado a -43.7 ppm para el TEMS y a -45.9 ppm para el APTMS. En cambio, cuando los precursores pasan a formar parte de la estructura de la monolámina de los materiales, el desplazamiento químico se desplaza a valores comprendidos entre -60 ppm y -80 ppm, siendo ésta una prueba definitiva de su incorporación.

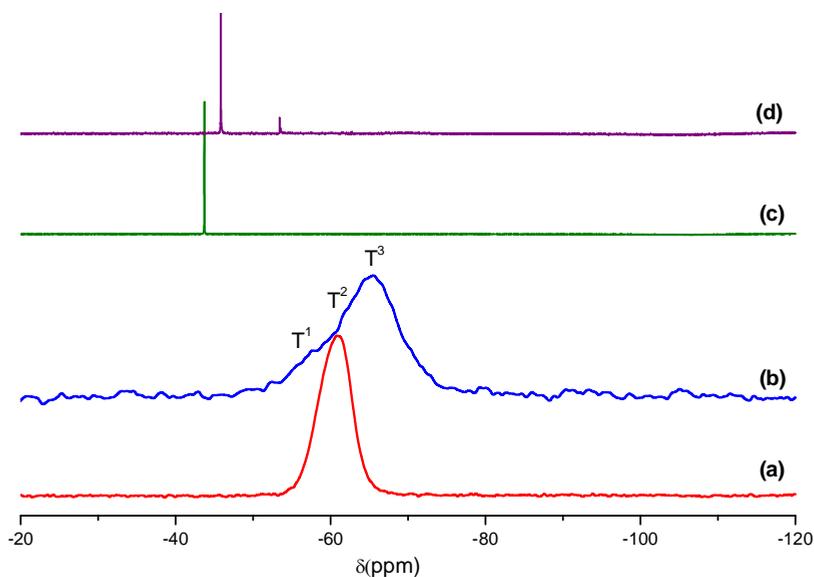
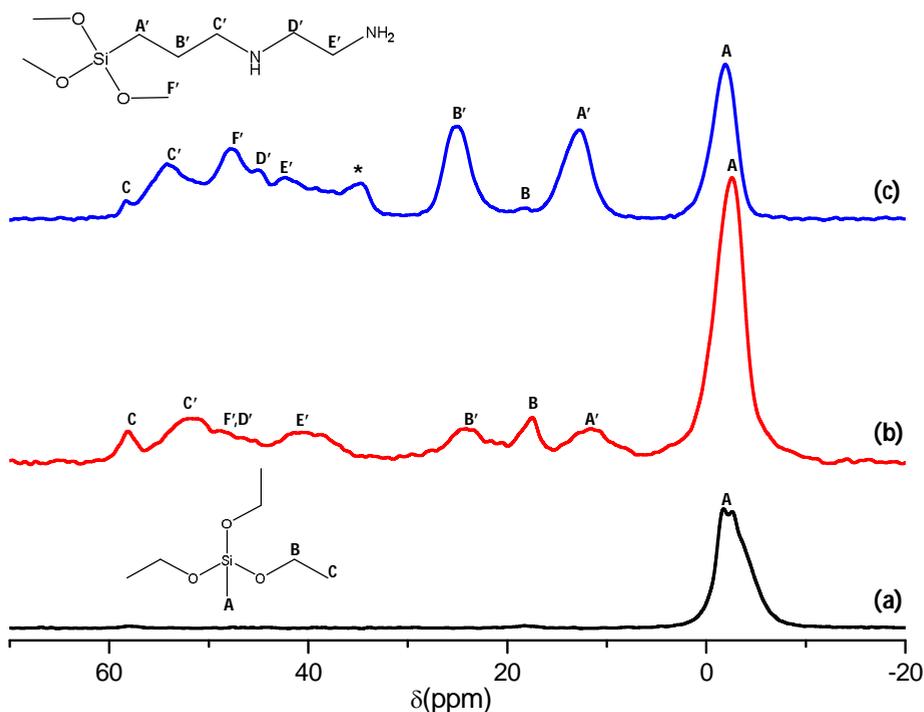


Figura 4.40. Espectros de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂, (b) 100-MLHM-NH₂, (c) trietoximetilsilano puro (TEMS) y (d) (3-aminopropil)trimetoxisilano puro (APTMS).

x-MLHM-NH-NH₂

La Figura 4.41 muestra los espectros de RMN de ^{13}C de los sólidos 30-MLHM-NH-NH₂ y 50-MLHM-NH-NH₂ que confirman la efectiva incorporación de los fragmentos orgánicos en la estructura del material durante el proceso hidrotermal. Los resultados muestran, una vez más, la integridad de los fragmentos orgánicos localizados en el espacio interlaminar, ya que todos los átomos de carbono, incluyendo los enlazados directamente a los átomos de silicio, se pueden asignar inequívocamente en los respectivos espectros de RMN de ^{13}C . En este caso, de forma similar a los materiales x-MLHM-NH₂, también se observan bandas asociadas a grupos alcóxidos presentes en los silanos de partida,

indicando que la hidrólisis y condensación de todos los grupos metóxido y etóxido terminales no fue completa durante la etapa hidrotermal, especialmente para el material 30-MLHM-NH-NH₂. Por otra parte, el material 50-MLHM-NH-NH₂ presenta una banda adicional a ~35 ppm, asignada al enlace C-N debido a la ruptura del enlace B'-C' en la molécula del precursor organosilíceo AEAPTMS, detectándose la formación de grupos aminoetil-aminometil que quedarían adsorbidos en la superficie de las láminas.



* Ruptura del enlace B'-C'

Figura 4.41. Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C de los materiales híbridos laminares: (a)MLHM-TEMS, (b) 30-MLHM-NH-NH₂ y (c) 50-MLHM-NH-NH₂.

Además de confirmar por RMN de ¹³C que las unidades aminoetilaminopropil, en su mayoría, permanecen íntegras durante la etapa hidrotermal, a través de la espectroscopía RMN de ²⁹Si es posible corroborar que dichas unidades orgánicas han sido covalentemente incorporadas en la estructura laminar del material híbrido. En la Figura 4.42, se muestra el RMN BD/MAS de ²⁹Si de los sólidos laminares 30-MLHM-NH-NH₂ y 50-MLHM-NH-NH₂, donde en ambos casos se identifica una única banda asociada a átomos de silicio de tipo T, comprendida en el rango entre -60 ppm y -80 ppm, siendo imposible, también en este caso, diferenciar individualmente las distintas especies de silicio T¹, T² y T³. Una vez más, cabe destacar la ausencia de átomos de silicio tipo Q en estos materiales,

confirmando que durante la etapa de síntesis hidrotermal en medio alcalino no tiene lugar la ruptura del enlace Si-C presente en los precursores organosilíceos.

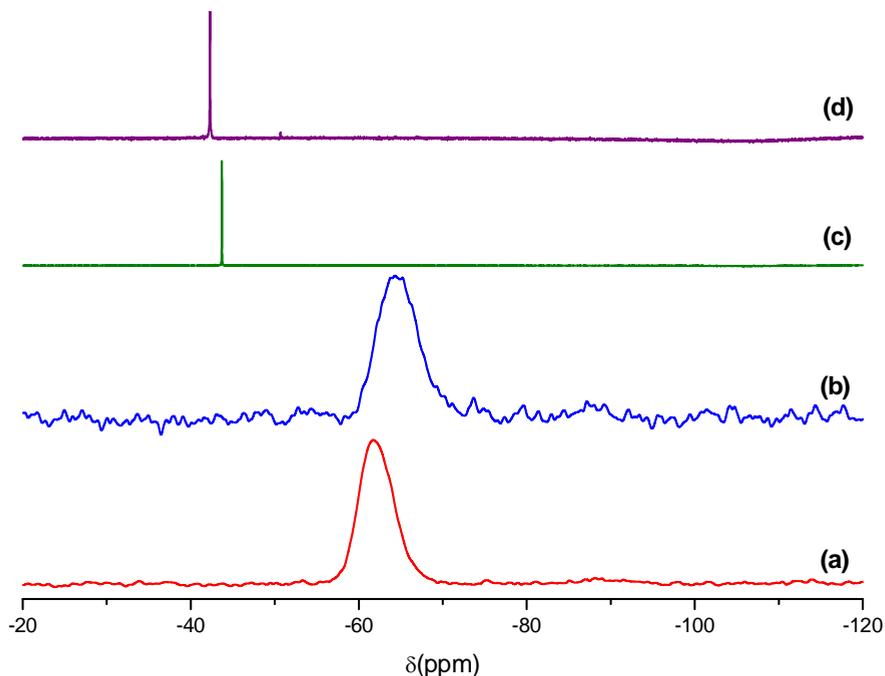


Figura 4.42. Espectros de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH-NH₂, (b) 50-MLHM-NH-NH₂, (c) trietoximetilsilano puro (TEMS) y (d) [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano puro (AEAPTMS).

Por último, la prueba concluyente que confirma la incorporación efectiva de los fragmentos orgánicos en la red estructural proviene de la comparación entre el espectro de RMN de ^{29}Si de los silanos puros, TEMS (Figura 4.42c) y AEAPTMS (Figura 4.42d), con el de los materiales híbridos laminares x-MLHM-NH-NH₂. Los monómeros organosilíceos presentan un único desplazamiento químico característico, centrado a --43.7 ppm en el caso del TEMS y --42.3 ppm para el AEAPTMS. Tras su incorporación en la estructura de la monolámina, el desplazamiento químico asignado a los átomos de silicio enlazados al carbono se desplaza a valores comprendidos entre -60 ppm y -80 ppm, siendo ésta una prueba clara de su incorporación a la red aluminosilíceica.

x-MLHM-SH/ x-MLHM-SO₃H

En la Figura 4.43 se muestran los espectros de RMN de ¹³C de los sólidos 30-MLHM-SH y 100-MLHM-SH, confirmando la efectiva incorporación de las unidades terminales propiltiol en la estructura de las monoláminas. Los resultados muestran la integridad de las unidades orgánicas que se localizan en el espacio interlaminar, ya que todos los átomos de carbono, incluyendo los enlazados directamente a los átomos de silicio, se pueden asignar inequívocamente en los espectros de RMN de ¹³C. Es importante destacar que no se observan bandas asociadas a grupos alcóxido, las cuales sí están presentes en los precursores organosilíceos de partida, lo que indica que tiene lugar la completa hidrólisis de los grupos metóxido/etóxido terminales durante la ruta hidrotermal en una sola etapa.

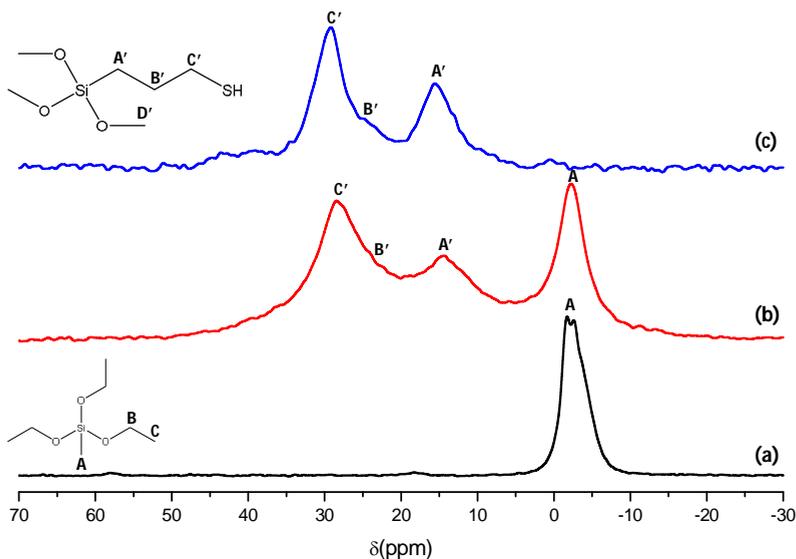


Figura 4.43. Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 30-MLHM-SH y (c) 100-MLHM-SH.

Además, a través de la espectroscopía RMN de ²⁹Si se corrobora que estos fragmentos orgánicos son incorporados covalentemente a la red estructural del material híbrido. En la Figura 4.44 se muestra el RMN BD/MAS de ²⁹Si de los sólidos laminares 30-MLHM-SH y 100-MLHM-SH, donde se identifica una única banda comprendida en el rango entre -60 ppm y -80 ppm, asociada a átomos de silicio de tipo T, siendo imposible diferenciar individualmente las distintas especies de silicio T¹, T² y T³. No obstante, el

desplazamiento químico de las especies tipo T del material 30-MLHM-SH se encuentran más próximas a -60 ppm, indicando una mayor contribución de especies T¹ y T² que sugieren un material con un menor grado de condensación y, por tanto, con defectos en su superficie asociados a la presencia de grupos ≡Si-OH externos. Es importante destacar la ausencia de átomos de silicio tipo Q en estos materiales, confirmando que durante la etapa de síntesis hidrotermal en medio alcalino no tiene lugar la ruptura del enlace Si-C presente en los precursores organosilíceos.

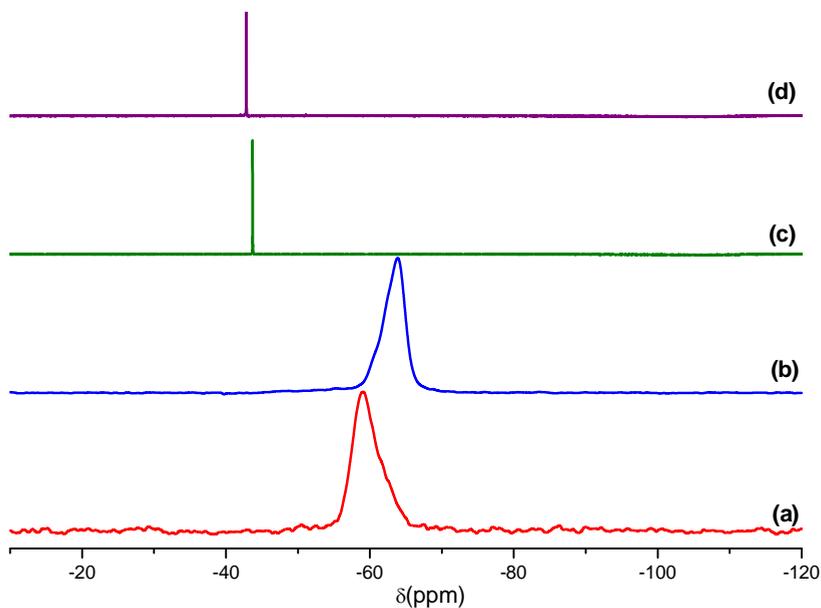


Figura 4.44. Espectros de RMN BD/MAS de ²⁹Si de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SH, (b) 100-MLHM-SH, (c) trietoximetilsilano puro (TEMS) y (d) (3-mercapto)propiltrimetoxisilano puro (MPTMS).

A partir de la comparación entre los espectros de RMN de ²⁹Si de los silanos puros, TEMS (Figura 4.44c) y MPTMS (Figura 4.44d), con aquellos de los materiales híbridos laminares x-MLHM-SH, se confirma, una vez más, la efectiva incorporación de los fragmentos orgánicos en la estructura. Los monómeros que intervienen en la síntesis hidrotermal presentan un único desplazamiento químico característico de los átomos de silicio centrado a -43.7 ppm para el TEMS y a -42.5 ppm para el MPTMS. Sin embargo, después de la incorporación, pasando a formar parte de la estructura de la monolámina, la señal asignada a los átomos de silicio enlazados al carbono se desplaza a valores comprendidos entre -60 ppm y -80 ppm, siendo ésta una prueba determinante de su incorporación en la red híbrida orgánica-inorgánica.

La efectividad del tratamiento ácido de oxidación llevado a cabo en los materiales x-MLHM-SH, para convertir los grupos tiol en grupos sulfónicos ácidos, también se confirmó mediante RMN de ^{13}C . En la Figura 4.45 se observa, para las muestras oxidadas 30-MLHM-SO₃H y 100-MLHM-SO₃H, una banda adicional a -58 ppm asociada a los grupos sulfónicos covalentemente enlazados a las unidades propilsilano procedentes del precursor organosilíceo MPTMS. Sin embargo, para ambos materiales, también se observan señales asociadas a grupos tioles, por lo que no todos los grupos -SH presentes en los materiales son oxidados a grupos sulfónicos tras la etapa ácida post-síntesis.

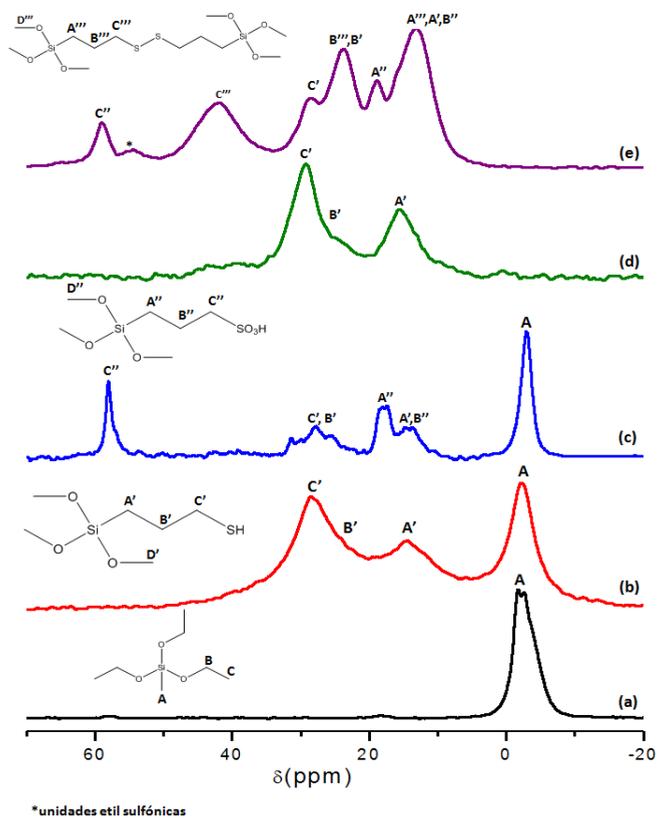


Figura 4.45. Espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 30-MLHM-SH, (c) 30-MLHM-SO₃H, (d) 100-MLHM-SH y (e) 100-MLHM-SO₃H.

Además, en el material 100-MLHM-SO₃H (Figura 4.45e) se detectan señales adicionales asociadas a otras especies de azufre, tales como especies disulfuro a -43 ppm y etilsulfónico a -55 ppm, que podrían ser consecuencia de las fuertes condiciones ácidas empleadas durante el proceso de oxidación. Este hecho se vio favorecido, además, por el

alto contenido orgánico en la estructura del material y la gran proximidad existente entre los grupos tiol localizados en la región interlaminar, los cuales pueden interactuar entre sí para formar especies tipo disulfuro.

A través de la espectroscopía RMN de ^{29}Si , se puede afirmar además que, estas unidades propilsulfónicas, obtenidas tras la oxidación de los fragmentos orgánicos propiltiol, permanecen covalentemente enlazadas a unidades silíceas a pesar de las fuertes condiciones ácidas del tratamiento de oxidación. En la Figura 4.46 se muestra el espectro de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los materiales híbridos laminares antes y después de la etapa de oxidación, donde se identifica únicamente una banda asociada a átomos de silicio de tipo T en el rango comprendido entre -60 ppm y -80 ppm, confirmando que durante la oxidación ácida no tiene lugar la ruptura del enlace Si-C presente en los precursores organosilíceos. Sin embargo, a diferencia del material 30-MLHM-SH, el espectro de RMN de ^{29}Si del material 100-MLHM-SH (Figura 4.46c), sintetizado con MPTMS como único precursor organosilíceo, muestra que tras la etapa de oxidación tiene lugar un ensanchamiento en la señal obtenida, lo que se asocia a la generación de defectos en la estructura y la consecuente formación de silanoles superficiales en las láminas del material, diferenciándose especies de silicio T^1 [$\text{C-Si}(\text{OH})_2(\text{OAl})$], T^2 [$\text{C-Si}(\text{OH})(\text{OAl})_2$] y T^3 [$\text{C-Si}(\text{OAl})_3$] con desplazamientos químicos a -55 ppm, -59.5 ppm y -64.5 ppm, respectivamente (Figura 4.46d).

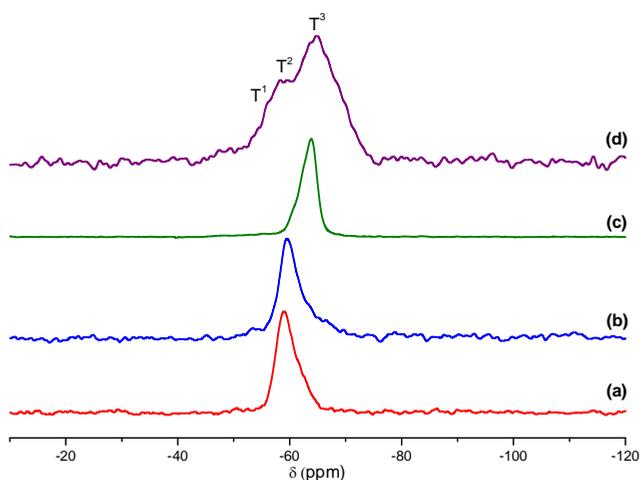


Figura 4.46. Espectros de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SH, (b) 30-MLHM-SO₃H, (c) 100-MLHM-SH y (d) 100-MLHM-SO₃H.

x-MLHM-NH₂-SH/ x-MLHM-NH₂-SO₃H

A través de espectroscopía de RMN de ¹³C (Figura 4.47) se pudo confirmar la efectiva incorporación de los diferentes fragmentos orgánicos en la estructura del material, conteniendo de forma simultánea unidades metilo, aminopropil y propiltiol terminales (Figura 4.47e), a través de la síntesis en una única etapa hidrotérmal en medio alcalino. Los resultados confirman la total integridad de las unidades orgánicas que se localizan en el espacio interlamilar, ya que todos los átomos de carbono, incluyendo los enlazados directamente a los átomos de silicio, se pueden asignar inequívocamente en los respectivos espectros de RMN de ¹³C. Es importante destacar que no se observan bandas asociadas a grupos alcóxido, las cuales sí están presentes en los precursores organosilíceos de partida, lo que indica que tiene lugar la completa hidrólisis de los grupos metóxido/etóxido terminales durante la ruta hidrotérmal en un solo paso.

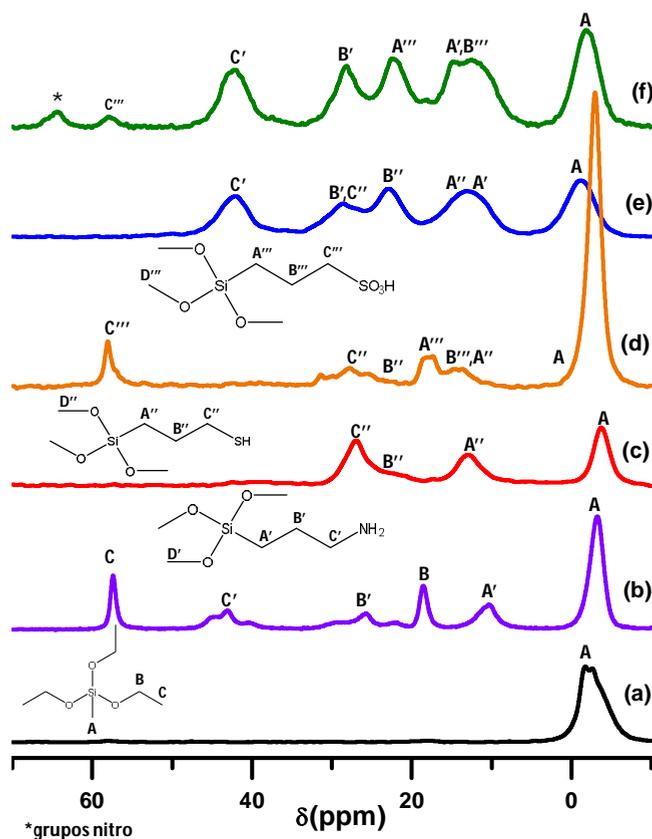


Figura 4.47. Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 30-MLHM-NH₂, (c) 30-MLHM-SH, (d) 30-MLHM-SO₃H, (e) 30-MLHM-NH₂-SH y (f) 30-MLHM-NH₂-SO₃H.

Además, mediante RMN de ^{13}C se confirmó la efectividad del tratamiento ácido de oxidación, mediante el cual los grupos tiol se transforman en grupos sulfónicos, dando lugar a la obtención de materiales bifuncionales con centros ácidos y básicos situados en la región interlaminar (x-MLHM-NH₂-SO₃H). De forma similar a los materiales x-MLHM-SO₃H, el material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂-SO₃H presenta una señal a ~58 ppm (Figura 4.47f), asociada a los grupos sulfónicos covalentemente enlazados a las unidades propilsilano, procedentes del precursor MPTMS. Además, este material presenta una banda adicional a ~65 ppm asignada a grupos nitro, como consecuencia de la oxidación de los grupos amino procedentes del APTMS, debido a las fuertes condiciones ácidas utilizadas durante el proceso post-síntesis de oxidación (Figura 4.48). En definitiva, estos resultados confirman la total integridad de las unidades orgánicas que se localizan en el espacio interlaminar a pesar de las condiciones ácidas del tratamiento, ya que las bandas asociadas a los átomos de carbono permanecen sin cambios tras la etapa de oxidación.

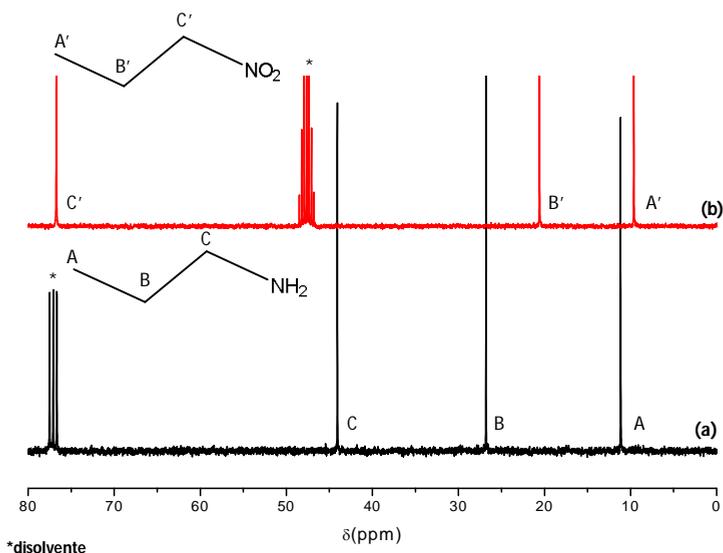


Figura 4.48. Espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C de los reactivos puros: (a) aminopropil y (b) nitropropano.

Además de confirmar por RMN de ^{13}C que los fragmentos orgánicos metilo, propilamino y propiltiol terminales permanecen intactos durante la etapa hidrotermal, a través de la espectroscopía RMN de ^{29}Si se confirmó que estos fragmentos se incorporan a la red estructural enlazados covalentemente a unidades silíceas (Figura 4.49), quedando localizados en el espacio interlaminar que se sitúa entre dos láminas adyacentes. En la Figura 4.49d se muestra el espectro de RMN BD/MAS de ^{29}Si del sólido laminar bifuncional 30-MLHM-NH₂-SH, donde se identifica una única banda comprendida en el rango entre -60 ppm y -80 ppm asociada a átomos de silicio de tipo T(C-Si(OH)_x(OAl)_{3-x}, x=0-2),

confirmándose, con ello, que no tiene lugar la ruptura del enlace Si-C durante la etapa hidrotermal en medio alcalino ni lixiviado de unidades orgánicas hacia el medio de síntesis.

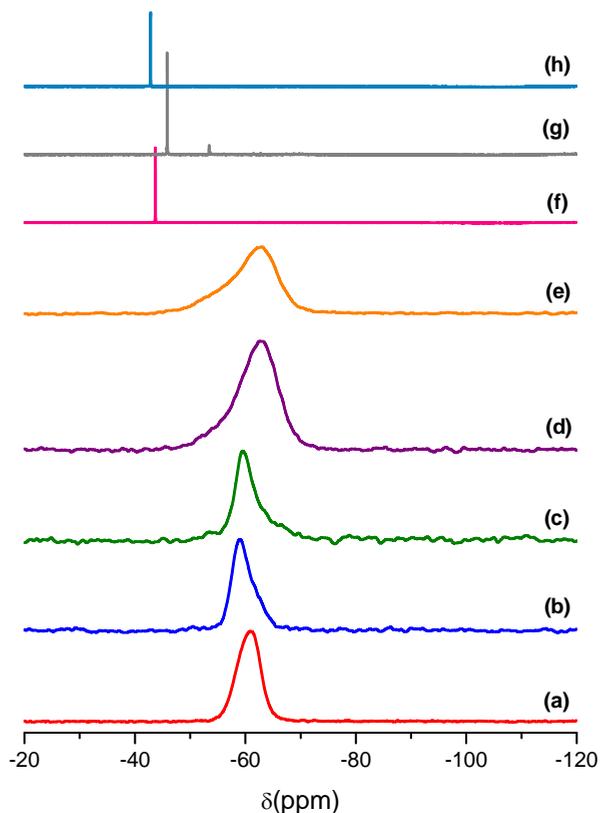


Figura 4.49. Espectros de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂, (b) 30-MLHM-SH, (c) 30-MLHM-SO₃H, (d) 30-MLHM-NH₂-SH, (e) 30-MLHM-NH₂-SO₃H, (f) trietoximetilsilano puro (TEMS), (g) (3-amino)propiltrimetoxisilano puro (APTMS) y (h) (3-mercapto)propiltrimetoxisilano puro (MPTMS).

A partir de la comparativa entre los espectros de RMN de ^{29}Si de los silanos puros, TEMS, APTMS y MPTMS, y el del material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂-SH (Figura 4.49d), se corrobora la incorporación efectiva de los fragmentos orgánicos en la red estructural. En el caso de los precursores organosilíceos puros, se observa un único pico característico de los átomos de silicio centrado a -43.7 ppm para el TEMS, -45.9 ppm para el APTMS y -42.5 ppm para el MPTMS. En cambio, tras la incorporación en la estructura de la monolámina, la señal asignada a los átomos de silicio enlazados al carbono se desplaza a

valores comprendidos entre -60 ppm y -80 ppm, lo que confirma su incorporación a la red aluminosilícea.

Por otra parte, se puede confirmar que, tras el tratamiento ácido y a pesar de las fuertes condiciones en las que se lleva a cabo, las unidades orgánicas en el material 30-MLHM-NH₂-SO₃H permanecen covalentemente enlazadas a unidades silíceas (Figura 4.49e), ya que no se observan átomos de silicio tipo Q tras el proceso de oxidación. Por tanto, se puede afirmar que, ni durante la etapa hidrotermal en medio alcalino ni tras la etapa ácida de oxidación, para convertir los grupos tiol en grupos sulfónicos ácidos, tiene lugar la ruptura del enlace Si-C.

4.4.2.5 Análisis textural

En la Figura 4.50 se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos laminares MLHM. Los sólidos presentan isotermas convencionales de tipo II, características de los sólidos con reducida porosidad. De hecho, esta familia de materiales exhibe una superficie BET cercana a 100 m²g⁻¹ y un volumen de poro alrededor de 0.30 cm³g⁻¹. La elevada concentración de fragmentos orgánicos localizados en el espacio interlaminar no favorece la existencia de galerías porosas con mayores dimensiones entre las láminas inorgánicas, lo cual explicaría el reducido valor del área específica que presentan los materiales híbridos laminares aquí sintetizados. Además, el destacado carácter hidrófobo de los materiales MLHM dificulta la óptima adsorción de nitrógeno entre las monoláminas. Por otra parte, la porosidad intracristalina, delimitada por anillos de seis miembros (6 MRs), presente en cada una de las láminas aluminosilíceas,^[154, 156] no es posible determinarla mediante técnicas de adsorción de gases. Por tanto, estas premisas explican la dificultad del análisis textural exacto de los materiales aquí estudiados, siendo complicado estimar con precisión sus distribuciones de tamaño de poro.

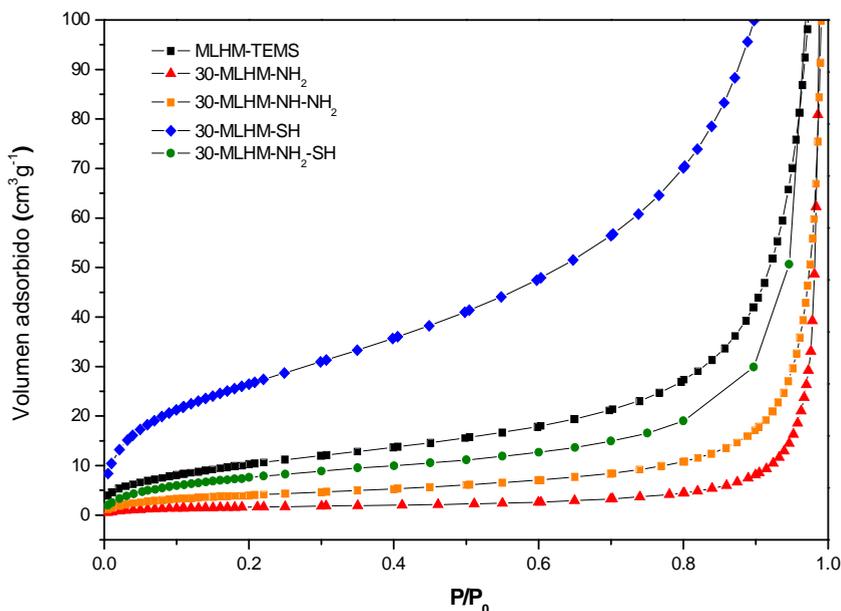


Figura 4.50. Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos monolaminares (MLHM).

4.4.2.6 Determinación de centros ácido-base

A través de la desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2) se determinó la presencia de centros básicos en los materiales 30-MLHM-NH₂ y 30-MLHM-NH₂-SO₃H (Figura 4.51), los cuales se sintetizaron con APTMS como precursor organosilíceo durante el proceso de síntesis hidrotérmal. Concretamente, las curvas de desorción de CO_2 de ambos catalizadores presentan una banda común entre 400-650°C, donde el catalizador básico 30-MLHM-NH₂ presenta una desorción de 128 $\text{cm}^3 \text{CO}_2 \text{g}^{-1}$, mientras que el catalizador bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H presenta una menor desorción, 60 $\text{cm}^3 \text{CO}_2 \text{g}^{-1}$, como consecuencia de la formación de especies nitro tras el tratamiento ácido de oxidación, tal como se confirmó previamente mediante la espectroscopía de RMN de ^{13}C (Figura 4.47f).

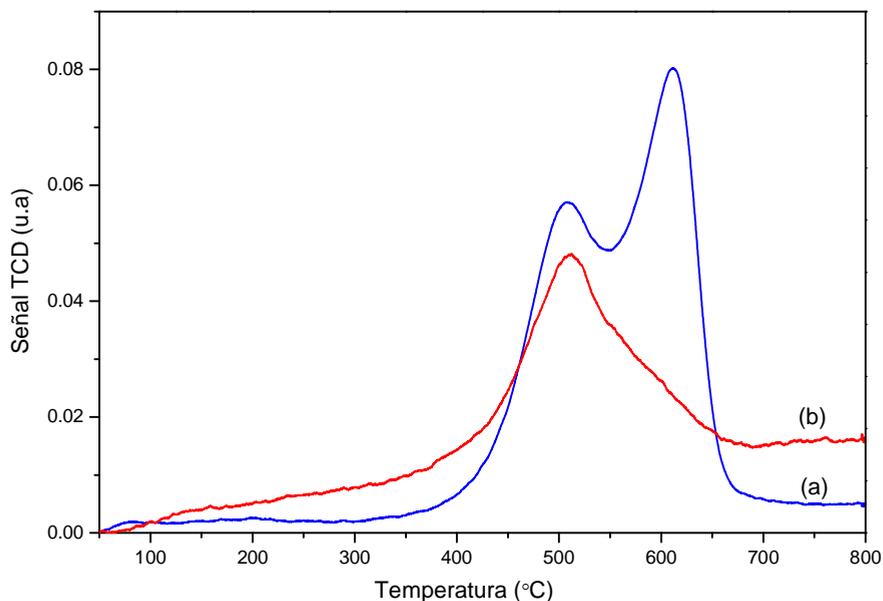


Figura 4.51. Curvas de desorción de CO₂ a temperatura programada para los materiales híbridos monolaminares: (a) 30-MLHM-NH₂ y 30-MLHM-NH₂-SO₃H.

Además, mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD) se determinó la presencia de centros ácidos localizados en el espacio interlamilar, asociados a los grupos sulfónicos terminales, como resultado de la oxidación de los grupos tiol procedentes del MPTMS utilizado como precursor organosilíceo durante la síntesis hidrotermal (Figura 4.52). Concretamente, todas las muestras tienen una banda de desorción de amoníaco, aproximadamente entre 300-500°C (Rango 2, Figura 4.52), asociada a las moléculas de amoníaco que interaccionan con el aluminio tetraédrico presente en las monoláminas híbridas que conforman la estructura de los materiales. Sin embargo, solo las muestras oxidadas, 30-MLHM-SO₃H y 30-MLHM-NH₂-SO₃H, mostraron una banda adicional de desorción de amoníaco a temperaturas más elevadas, entre 500-700°C aproximadamente (Rango 3, Figura 4.52), asignada a grupos sulfónicos, mostrando la elevada fortaleza ácida de este tipo de centros. Por otra parte, las muestras oxidadas presentan una banda adicional de menor intensidad aproximadamente a 200°C, debido a una leve contribución de centros ácidos débiles asociada a las moléculas de amoníaco que interaccionan con los grupos silanoles superficiales, debido principalmente a la generación de defectos tras el proceso de oxidación (Rango 1, Figura 4.52). Finalmente, los datos obtenidos mediante TPD-NH₃, los cuales se resumen en la Tabla 4.14, confirman claramente la posibilidad de preparar materiales orgánicos-inorgánicos monolaminares con grupos ácidos terminales localizados entre dos nanoláminas contiguas.

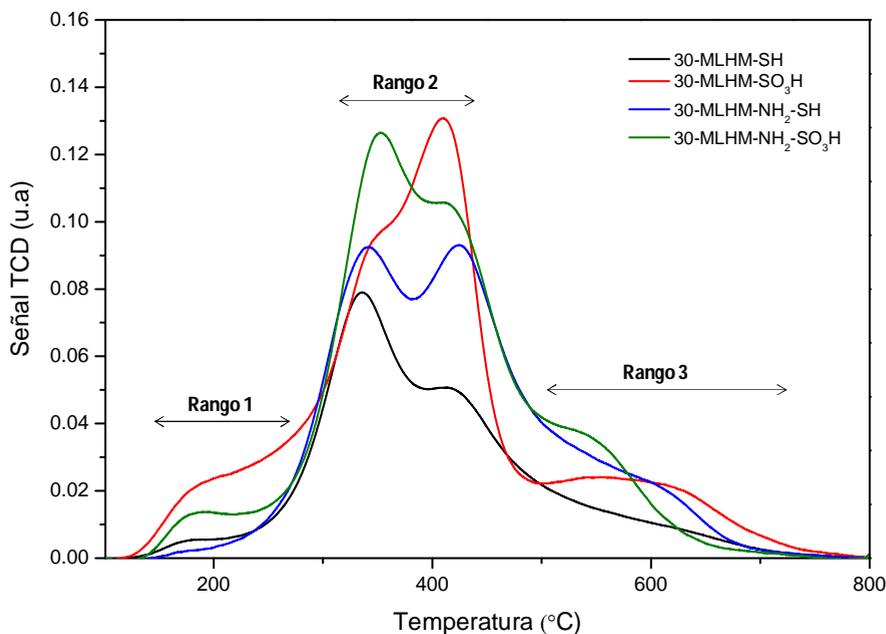


Figura 4.52. Curvas de desorción de amoníaco a temperatura programada para los materiales híbridos monolaminares: (negro) 30-MLHM-SH, (rojo) 30-MLHM-SO₃H, (azul) 30-MLHM-NH₂-SH y (verde) 30-MLHM-NH₂-SO₃H.

Tabla 4.14. Desorción termoprogramada de amoníaco de los materiales híbridos MLHM.

Muestra	NH ₃ desorbido (cm ³ g ⁻¹)	Área de desorción de NH ₃ (cm ³ g ⁻¹)	NH ₃ desorbido (cm ³ g ⁻¹) ^a		
			(Porcentaje área centros ácidos) ^b		
			Rango 1	Rango 2	Rango 3
30-MLHM-SH	179	13.8	0 (0)	140 (78.0)	39 (22.0)
30-MLHM-SO ₃ H	274	24.8	34 (12.5)	183 (66.8)	57 (20.7)
30-MLHM-NH ₂ -SH	325	21.1	0 (0)	262 (80.6)	63 (19.4)
30-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H	358	24.4	15 (4.3)	243 (67.7)	99 (27.7)

^aDesorción de NH₃ calculada a partir del porcentaje de área para cada rango de temperatura. ^bPorcentaje de área calculado a partir de la deconvolución de las curvas de TPD-NH₃ mediante una función Gaussiana utilizando un programa informático (Origin 7).

4.4.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha empleado para confirmar la morfología laminar de los materiales híbridos monolaminares (MLHM).

MLHM-TEMS

El material híbrido laminar sintetizado en presencia de únicamente el precursor organosilíceo TEMS, se compone de monoláminas que forman una estructura jerárquica compuesta por capas monolaminares estratificadas (Figura 4.53a), característica de los materiales laminares convencionales, tales como hidróxidos dobles laminares (LDHs)^[159] o precursores zeolíticos laminares.^[63] En las micrografías se puede observar diferentes láminas ordenadas y apiladas en cada uno de los cristales que conforman el material híbrido. Incluso es posible identificar láminas orgánicas aluminosilíceas individuales, así como el espacio interlaminar entre dos monoláminas contiguas separadas, en principio, por unidades orgánicas terminales (Figura 4.53b y c).

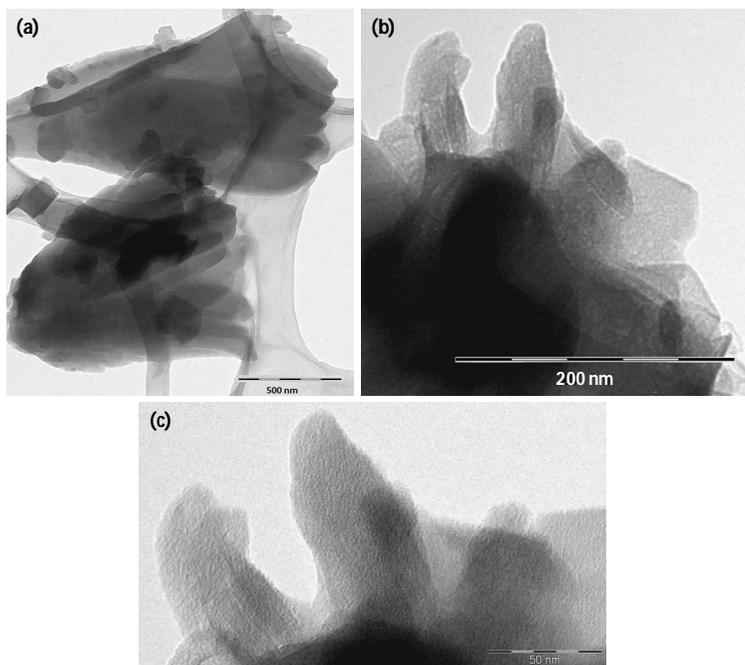


Figura 4.53. Fotografías de microscopía electrónica de transmisión para el material híbrido laminar MLHM-TEMS. Escala de referencia para las fotografías (a) 500 nm, (b) 200 nm y (c) 50 nm.

x-MLHM-NH₂

El material híbrido 30-MLHM-NH₂, sintetizado en presencia de los precursores organosilíceos TEMS y APTMS y, por tanto, conteniendo fragmentos orgánicos con grupos metilo y amino terminales en el espacio interlaminar, también se compone de monoláminas que forman una estructura jerárquica compuesta por capas estratificadas (Figura 4.54c y d). En este caso, también ha sido posible detectar en las micrografías diferentes láminas ordenadas y apiladas en cada uno de los cristales que conforman el material híbrido (Figura 4.54a y b).

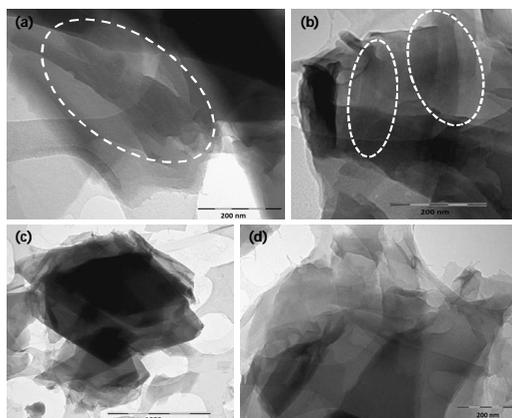


Figura 4.54. Micrografías obtenidas por TEM para material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂. Escala de referencia para las fotografías (a),(b), (d) 200 nm y (c) 1000 nm.

x-MLHM-NH-NH₂

Tal como muestra la Figura 4.55, la familia de materiales x-MLHM-NH-NH₂ presenta una morfología laminar muy similar a los materiales híbridos previamente descritos.

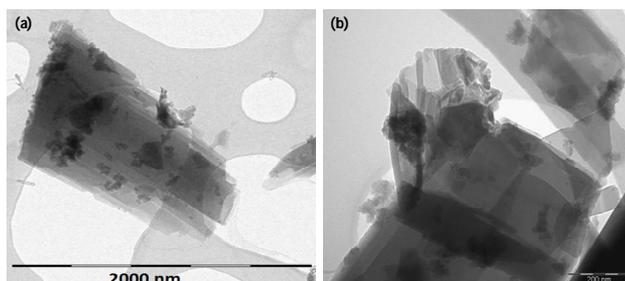


Figura 4.55. Fotografías de microscopía electrónica de transmisión para el material híbrido laminar 30-MLHM-NH-NH₂. Escala de referencia para las fotografías (a) 2000 nm y (b) 200 nm.

x-MLHM-SH/ x-MLHM-SO₃H

Análogamente a los casos anteriores, la Figura 4.56 muestra las micrografías TEM obtenidas para los materiales 30-MLHM-SH y 30-MLHM-SO₃H, donde claramente se observa la presencia de monoláminas apiladas de manera, más o menos, ordenada que se encuentran unas sobre otras en cada uno de los cristales que componen el sólido laminar.

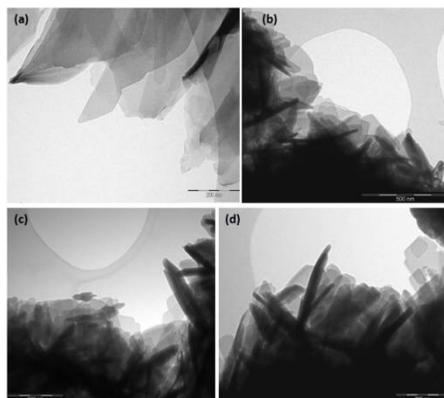


Figura 4.56. Fotografías de microscopía electrónica de transmisión para los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SH, y (b), (c) y (d) 30-MLHM-SO₃H. Escala de referencia para las fotografías (a), (c) y (d) 200 nm, y (b) 500 nm.

x-MLHM-NH₂-SH/ x-MLHM-NH₂-SO₃H

La morfología laminar evidenciada hasta ahora para los materiales MLHM, también se confirmó en el material híbrido laminar bifuncional 30-MLHM-NH₂-SH/SO₃H a través de microscopía electrónica de transmisión (Figura 4.57).

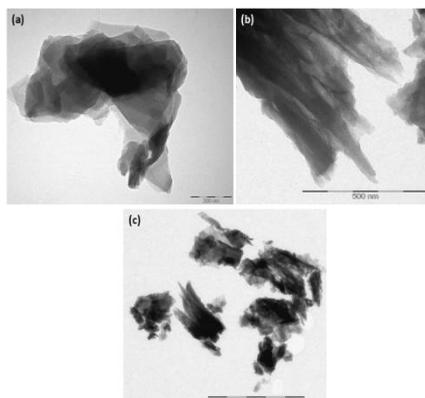


Figura 4.57. Fotografías de microscopía electrónica de transmisión para los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂-SH y (b),(c) 30-MLHM-NH₂-SO₃H. Escala de referencia para las fotografías (a) 200 nm, (b) 500 nm y (c) 2000 nm.

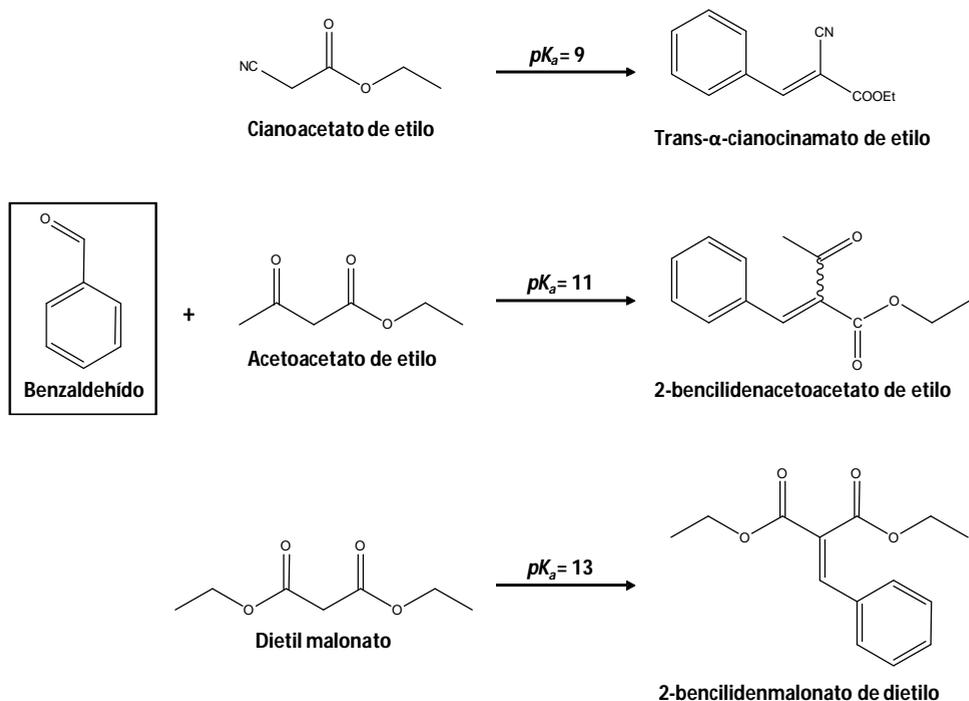
4.4.3 Evaluación catalítica

4.4.3.1 Catálisis básica

Para determinar la actividad catalítica de los materiales híbridos laminares x-MLHM-NH₂ y X-MLHM-NH-NH₂, conteniendo grupos amino terminales en el espacio interlaminar, se emplearon como catalizadores básicos en reacciones de condensación entre compuestos carbonílicos y substratos metilénicos activados, tales como la condensación de Knoevenagel y la reacción de Henry. Estas reacciones constituyen una importante herramienta en química orgánica para la formación de enlaces C-C, así como para la síntesis de alquenos derivados sustituidos, siendo estos compuestos de interés en procesos de química fina para la generación de productos o intermedios de alto valor añadido en farmacología, perfumes o alimentación^[160-164], gracias a sus propiedades como inhibidores enzimáticos, antitumorales, antiinflamatorios y agentes antibacterianos.^[165-168]

Reacción de Knoevenagel

La reacción de condensación de Knoevenagel, dependiendo del nivel de activación del sustrato que contiene grupos metilénicos, puede ser catalizada por centros básicos de diferente fortaleza. Generalmente, la cinética descrita para este proceso es de primer orden con respecto al catalizador y cada uno de los reactivos.^[161-164, 169] Para evaluar el nivel de basicidad alcanzado por los materiales x-MLHM-NH₂ y X-MLHM-NH-NH₂, este estudio se ha realizado a través de la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y diferentes grupos metilénicos activados con valores crecientes de pK_a , concretamente, 9, 11 y 13, correspondientes al cianoacetato de etilo, acetoacetato de etilo y dietil malonato, respectivamente (Esquema 4.1).



Esquema 4.1. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y substratos con diferente demanda básica.

x-MLHM-NH₂

Cianoacetato de etilo (pK_a = 9)

En la Figura 4.58 se muestran los resultados cinéticos obtenidos en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo en presencia de los materiales híbridos tipo x-MLHM-NH₂. Como muestra la figura, cuando la reacción tiene lugar en presencia de los sólidos 50-MLHM-NH₂ y 30-MLHM-NH₂ como catalizadores básicos, se obtiene un rendimiento a producto de más de un 95% en aproximadamente 120 minutos de reacción. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en presencia del catalizador 100-MLHM-NH₂, siendo éste el sólido con mayor número de centros básicos, apenas se obtuvo un 8% de rendimiento en el mismo tiempo de reacción. La escasa homogeneidad estructural y el bajo nivel de cristalinidad alcanzado (Figura 4.24f), debido al gran número de unidades orgánicas presentes en el espacio interlamilar y que, consecuentemente, dificulta la accesibilidad de los reactantes, junto con la menor fortaleza de los centros amino existentes debido a su elevada concentración,^[170, 171] son las causas de la menor actividad registrada por el catalizador 100-MLHM-NH₂ en esta reacción test. Por otra parte, cuando ésta se lleva a cabo en presencia del catalizador 15-

MLHM-NH₂, sólo se obtiene un 33% de rendimiento a producto, debido a un insuficiente contenido en grupos amino terminales formando parte de la estructura. Además, en presencia del catalizador MLHM-TEMS, el cual no contiene grupos amino en el espacio interlaminar, únicamente grupos metilo terminales, apenas se produjo un 0.5% de rendimiento en el mismo tiempo de reacción. Con este último resultado, se confirmó que las especies catiónicas de sodio, las cuales actúan como compensadores de la carga negativa generada por la coordinación tetraédrica del aluminio en la estructura de las láminas orgánicas-inorgánicas, no muestran ningún tipo de actividad catalítica. Por último, se realizó un experimento sin catalizador (blanco), en el cual se obtuvo únicamente un 1.2% de rendimiento tras 120 minutos de reacción.

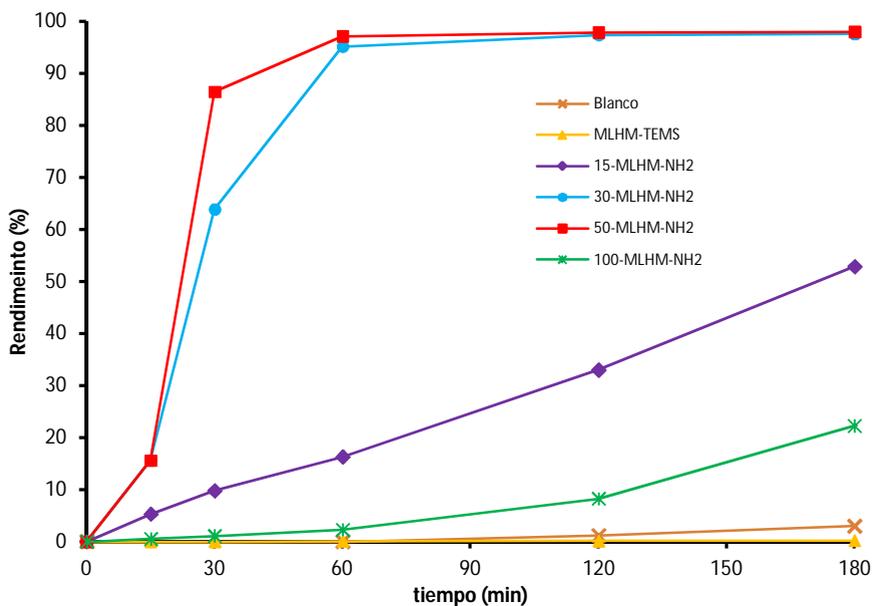


Figura 4.58. Resultados de la actividad catalítica para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo en presencia de: blanco (X), MLHM-TEMS (▲), 15-MLHM-NH₂ (◆), 30-MLHM-NH₂ (●), 50-MLHM-NH₂ (■) y 100-MLHM-NH₂ (✕).

En la Tabla 4.15 se muestran los valores de TOFs (*turnover frequency*) obtenidos a los 30 minutos de reacción, las velocidades de reacción (r_0) y las constantes cinéticas (K), comprobándose que la actividad catalítica de los materiales x-MLHM-NH₂ es comparable a la de otros materiales híbridos mesoporosos básicos, los cuales contienen grupos amino anclados (*grafting*) a los silanoles superficiales que se localizan en el interior de sus canales de simetría hexagonal.^[172, 173]

Tabla 4.15. Rendimientos (%), TOFs, velocidades iniciales y constantes cinéticas para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo.

Catalizador	Rendimiento ^a (%)	TOF ^a (h ⁻¹)	r ₀ (mol/L·min)	K (min ⁻¹)
15-MLHM-NH ₂	9.8	3.9	0.37	3.70·10 ⁻³
30-MLHM-NH ₂	63.9	25.6	2.69	2.69·10 ⁻²
50-MLHM-NH ₂	86.5	34.6	5.32	5.32·10 ⁻²
100-MLHM-NH ₂	1.1	0.44	0.06	5.90·10 ⁻⁴
Amino-MCM-41 ^b	81.0	46.0	-----	-----
Amino-SBA-15 ^c	----	15.5	-----	-----

^a30 minutos de tiempo de reacción. ^bCorrespondiente a la muestra AP-MCM-41 de la referencia Kubota et al. *Catal. Surv. Asia*. 2007, 11, 158-170. ^cCorrespondiente a la muestra AP-IL-SBA-15 de la referencia Zhao et al. *Micro.Meso. Materials*. 2010, 136, 10-17.

Acetoacetato de etilo (pK_a = 11)

En la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo que se acaba de mostrar, los materiales híbridos laminares 30-MLHM-NH₂ y 50-MLHM-NH₂ son los que exhibieron mejor actividad catalítica, por lo que estos dos sólidos son los que se han utilizado para llevar a cabo la condensación entre benzaldehído y acetoacetato de etilo, implicando un grupo metilénico de mayor demanda básica. En este caso, el 2-bencilidenacetoacetato de etilo se obtuvo en presencia de ambos materiales con un rendimiento de un 86% a las 7 horas de reacción (Figura 4.59).

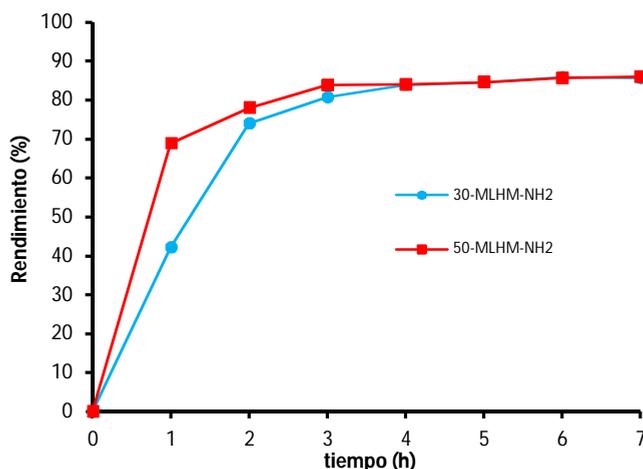


Figura 4.59. Resultados de la actividad catalítica para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo en presencia de los materiales híbridos: 30-MLHM-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH₂ (■).

En la Tabla 4.16 se muestran los valores de TOFs obtenidos tras 1 h de reacción, las velocidades de reacción y las constantes cinéticas, confirmándose que la actividad catalítica de los materiales x-MLHM-NH₂ es comparable a la de otros materiales híbridos mesoporosos básicos que contienen esponjas protónicas fuertemente básicas, derivadas de 1,8-bis(tetrametilguanidino)naftaleno, las cuales actúan como unidades estructurales funcionales.^[174]

Tabla 4.16. Rendimientos (%), TOFs, velocidades iniciales y constantes cinéticas para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo.

Catalizador	Rendimiento ^a (%)	TOF ^a (h ⁻¹)	r ₀ (mol/L·min)	K (min ⁻¹)
30-MLHM-NH ₂	42.2	4.18	0.83	8.3·10 ⁻³
50-MLHM-NH ₂	68.9	6.75	1.94	1.94·10 ⁻²
100-MLHM-NH ₂	7.3	0.72	0.03	3.38·10 ⁻⁴
Guanidina ^b (Mat.Híbrido)	81.0	-----	0.68	6.8·10 ⁻³

^a1 h de reacción. ^bCorrespondiente a la muestra TGMN-SiO₂-0.5 de la referencia Gianotti et al. *Eur. J.Inorg.Chem.* 2012, 5175-5185.

Dietil malonato (pK_a = 13)

Para determinar la capacidad básica de estos materiales, se llevó a cabo la condensación entre benzaldehído y dietil malonato, implicando un grupo metilénico con superior demanda básica respecto a los dos sustratos empleados con anterioridad. En este caso, tal como muestra la Figura 4.60, el 2-bencilidenmalonato de dietilo se obtuvo con ambos catalizadores, 30-MLHM-NH₂ y 50-MLHM-NH₂, con un rendimiento de un 80% tras 30 horas de reacción. Los valores de TOFs obtenidos a las 3 horas de reacción, las velocidades de reacción y las constantes cinéticas para esta reacción se muestran en la Tabla 4.17. Análogamente al caso anterior, en ella se compara la actividad catalítica de los materiales x-MLHM-NH₂ con la de otros materiales híbridos mesoporosos que contienen esponjas protónicas fuertemente básicas, derivadas de 1,8-bis(tetrametilguanidino)naftaleno, como unidades estructurales insertadas en su entramado estructural.^[174] En este caso, los resultados muestran que aunque los catalizadores tipo MLHM consiguen elevados rendimientos a tiempos de reacción relativamente largos (30 h), las esponjas protónicas, con mayor fuerza básica, alcanzan mejores rendimientos a tiempos cortos por su mayor reactividad para activar sustratos metilénicos más demandantes.

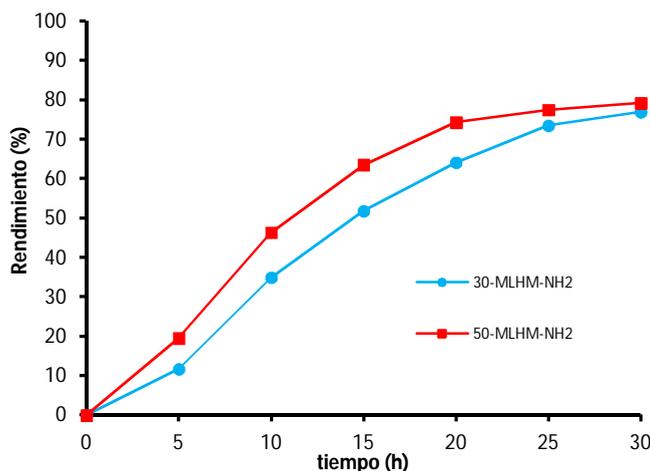


Figura 4.60. Resultados de la actividad catalítica para la reacción de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y dietil malonato en presencia de los materiales híbridos laminares: 30-MLHM-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH₂ (■).

Tabla 4.17. Rendimientos (%), TOFs, velocidades iniciales y constantes cinéticas para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y dietil malonato.

Catalizador	Rendimiento ^a (%)	TOF ^a (h ⁻¹)	r ₀ (mol/L·h)	K (h ⁻¹)
30-MLHM-NH ₂	6.3	0.21	1.1	1.07·10 ⁻²
50-MLHM-NH ₂	11.1	0.37	2.8	2.87·10 ⁻²
Guanidina^b (Mat. Híbrido)	28.0	-----	9.6	9.6·10 ⁻²

^a3 h de reacción. ^bCorrespondiente a la muestra TGMN-SiO₂-0.5 de la referencia Gianotti et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 5175-5185.

Por tanto, a partir de los resultados catalíticos obtenidos en las condensaciones de Knoevenagel estudiadas, se puede concluir que, el catalizador sintetizado en presencia de un 50% de moles de APTMS, en el gel de síntesis, respecto a los moles totales de SiO₂, mostró mayor actividad catalítica en estas reacciones básicas, siendo éste el porcentaje óptimo de APTMS en la síntesis de los materiales orgánicos-inorgánicos x-MLHM-NH₂ para la obtención de catalizadores híbridos, basados en láminas (organo)aluminosilíceas, más activos.

x-MLHM-NH-NH₂

Cianoacetato de etilo ($pK_a = 9$)

En la Figura 4.61 se muestran los resultados cinéticos para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo en presencia de los materiales híbridos tipo x-MLHM-NH-NH₂.

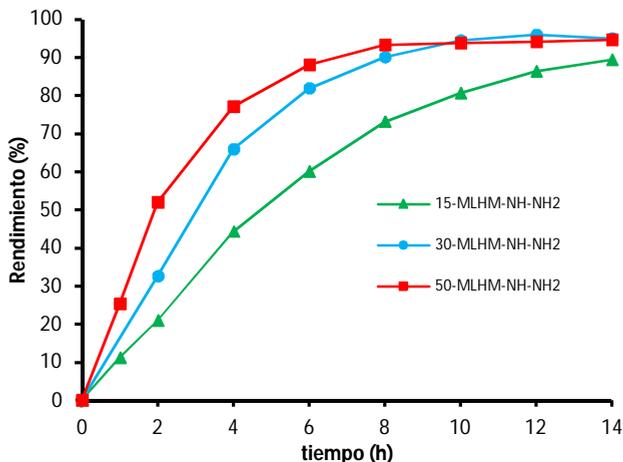


Figura 4.61. Resultados de la actividad catalítica para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo en presencia de los materiales híbridos laminares: 15-MLHM-NH-NH₂ (▲), 30-MLHM-NH-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH-NH₂ (■).

De forma similar a los materiales previamente estudiados (x-MLHM-NH₂), los catalizadores híbridos 30-MLHM-NH-NH₂ y 50-MLHM-NH-NH₂ muestran una actividad catalítica semejante, produciendo un rendimiento a producto final de, aproximadamente, un 95% tras 12 horas de reacción. Una vez más, el sólido laminar 15-MLHM-NH-NH₂ presenta una actividad catalítica inferior respecto a los dos anteriores, probablemente debido a una concentración insuficiente en el contenido de grupos amino en su estructura. En la Tabla 4.18 se muestran los valores de TOFs obtenidos a los 30 minutos de reacción, las velocidades de reacción y las constantes cinéticas. En ella, se observa como la actividad catalítica de los materiales x-MLHM-NH-NH₂ es considerablemente inferior a la de los materiales híbridos x-MLHM-NH₂ y a la de otros materiales híbridos mesoporosos básicos que contienen grupos amino anclados (*grafting*) a los silanoles superficiales que se localizan en el interior de sus canales con simetría hexagonal.^[172, 173]

Tabla 4.18. Rendimientos (%), TOFs, velocidades iniciales y constantes cinéticas para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo.

Catalizador	Rendimiento ^a (%)	TOF ^a (h ⁻¹)	r ₀ (mol/L·min)	K (min ⁻¹)
15-MLHM-NH-NH ₂	5.6	2.2	0.17	1.66·10 ⁻³
30-MLHM-NH-NH ₂	8.2	3.3	0.19	1.95·10 ⁻³
50-MLHM-NH-NH ₂	12.7	5.1	0.44	4.37·10 ⁻³
50-MLHM-NH ₂	86.5	34.6	5.32	5.32·10 ⁻²
Amino-MCM-41 ^b	81.0	46.0	-----	-----
Amino-SBA-15 ^c	----	15.5	-----	-----

^a30 minutos de tiempo de reacción. ^bCorrespondiente a la muestra AP-MCM-41 de la referencia Kubota et al. *Catal. Surv. Asia*. 2007, 11, 158-170. ^cCorrespondiente a la muestra AP-IL-SBA-15 de la referencia Zhao et al. *Micro.Meso. Materials*. 2010, 136, 10-17.

Acetoacetato de etilo (pK_a = 11)

Con el fin de determinar el alcance de la capacidad básica de esta familia de materiales, los catalizadores 30-MLHM-NH-NH₂ y 50-MLHM-NH-NH₂, los cuales mostraron mejor actividad catalítica en la condensación con cianoacetato de etilo anteriormente estudiada, fueron probados en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo, implicando un grupo metilénico de mayor demanda básica. Análogamente a los materiales x-MLHM-NH₂, la mejor actividad catalítica la mostró el material 50-MLHM-NH-NH₂ sintetizado en presencia de un 50% de moles de AEAPTMS respecto a los moles de SiO₂ totales en el gel de síntesis, con el que se obtuvo un rendimiento a 2-bencilidenacetoacetato de etilo de un 83% a las 25 horas de reacción (Figura 4.62).

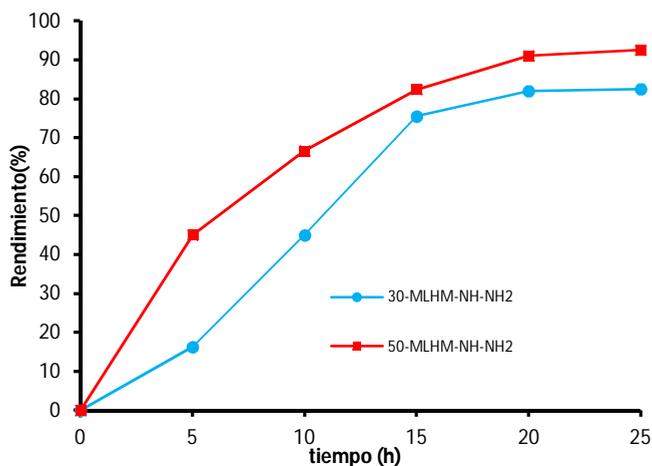
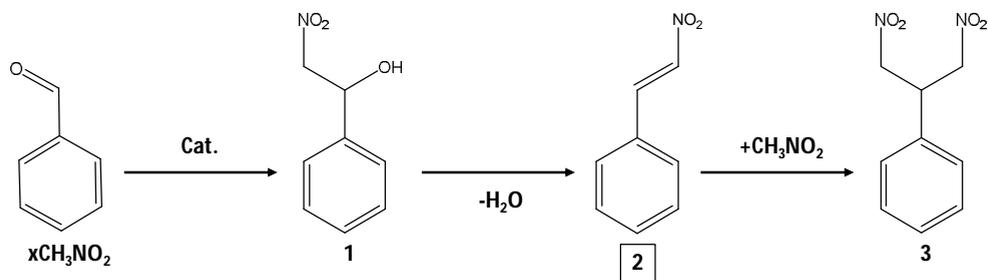


Figura 4.62. Resultados de la actividad catalítica para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo en presencia de los materiales híbridos: 30-MLHM-NH-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH-NH₂ (■).

En definitiva, si se compara la actividad catalítica de las dos familias de materiales híbridos laminares que contienen en su estructura grupos amino terminales situados en el espacio interlaminar, x-MLHM-NH₂ y x-MLHM-NH-NH₂, se confirma que, esta última familia de materiales presenta, en general, una menor actividad en todas las reacciones de condensación aquí estudiadas. Esta menor actividad se debe principalmente a una excesiva concentración de fragmentos orgánicos de mayores dimensiones en el espacio interlaminar, lo que dificultaría la accesibilidad de los reactantes hacia los centros activos.

Reacción de Henry

Los materiales híbridos x-MLHM-NH₂ y x-MLHM-NH-NH₂ se estudiaron en la reacción de Henry, un proceso de condensación de nitroalcanos con compuestos carbonílicos para generar nitroalquenos (Esquema 4.2), los cuales son de gran importancia para la síntesis de productos farmacéuticos.^[175, 176] Sin embargo, la formación selectiva del nitroalqueno (**2**), usando bases fuertes convencionales, es difícil de alcanzar, ya que la adición conjugada del nitroalcano al doble enlace C-C del nitroalqueno forma compuestos bis-nitro, favoreciendo procesos de dimerización o polimerización (producto **3**, esquema 4.2).^[177-179]



Esquema 4.2. Reacción de Henry entre benzaldehído y nitrometano.

x-MLHM-NH₂

La reacción de Henry entre benzaldehído y nitrometano ($\text{p}K_a = 10.2$) se estudió en presencia de los materiales híbridos básicos que mejores rendimientos alcanzaron en las condensaciones de Knoevenagel previamente estudiadas, es decir, 30-MLHM-NH₂ y 50-MLHM-NH₂. Además, a partir de MLHM-TEMS, el cual no contiene grupos amino terminales en la estructura, se estudió la posible actividad de la matriz organosilíceica en ausencia de grupos básicos. A partir de los rendimientos de nitroestireno (**2**), mostrados en la Figura 4.63, se confirma una vez más que, el material 50-MLHM-NH₂ es el que mejor actividad catalítica muestra, alcanzando rendimientos del 98% con selectividades al producto deseado (producto **2**, nitroestireno) del 99% tras 3 horas de reacción. En este

proceso, 30-MLHM-NH₂ mostró una menor actividad catalítica inicial, alcanzando rendimientos del 97% tras 5 horas de reacción. Tal como se esperaba, MLHM-TEMS, dada su carencia en grupos amino, no mostró ninguna actividad catalítica en la producción de nitroestireno, mostrando la nula reactividad de los iones sodio intralaminares como catalizadores básicos en esta reacción.

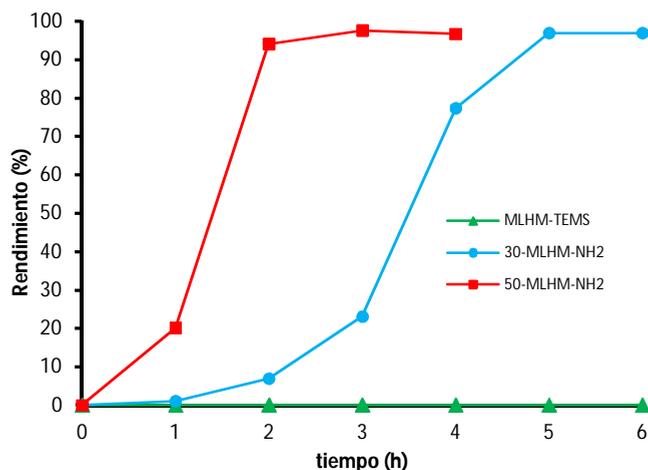


Figura 4.63. Resultados de la actividad catalítica para la reacción de Henry entre benzaldehído y nitrometano en presencia de los materiales híbridos laminares: MLHM-TEMS (▲), 30-MLHM-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH₂ (■).

En la Tabla 4.19 se muestran los valores de TOFs a las 2 horas de reacción, las velocidades de reacción (r_0) y las constantes cinéticas, donde se observa que la actividad catalítica de los materiales x-MLHM-NH₂ es comparable e, incluso, superior a la de materiales híbridos mesoporosos básicos que contienen esponjas protónicas fuertes, derivadas de 1,8-bis(tetrametilguanidino)naftaleno, incluidas en su estructura.^[174]

Table 4.19. Rendimientos (%), TOFs, velocidades iniciales y constantes cinéticas para la reacción de Henry entre benzaldehído y nitrometano.

Catalizador	Rendimiento ^a (%)	TOF ^a (h ⁻¹)	r_0 (mol/L·min)	K (min ⁻¹)
30-MLHM-NH ₂	6.9	0.7	0.09	$8.52 \cdot 10^{-4}$
50-MLHM-NH ₂	94.1	9.2	0.54	$5.42 \cdot 10^{-3}$
Guanidina ^b (Mat. Híbrido)	53.0	-----	0.49	$4.86 \cdot 10^{-3}$

^a2h de reacción. ^bCorrespondiente a la muestra TGMN-SiO₂-0.5 de la referencia Gianotti et al. *Eur. J.Inorg.Chem.* 2012, 5175-5185

x-MLHM-NH-NH₂

A pesar de haberse confirmado que, en reacciones demandantes de basicidad, tal como la condensación de Knoevenagel, la actividad de los materiales x-MLHM-NH-NH₂ es menor que la de los x-MLHM-NH₂, es importante determinar si estos materiales también son activos y selectivos en la reacción de Henry entre benzaldehído y nitrometano. Así, en la Figura 4.64 se muestran los resultados obtenidos en la formación de nitroestireno a través de este proceso, observándose, una vez más, que los materiales x-MLHM-NH-NH₂ son menos activos, ya que tras 20 horas de reacción, el sólido 50-MLHM-NH-NH₂, siendo el más reactivo de esta familia, apenas alcanza un 47% de rendimiento hacia el producto deseado.

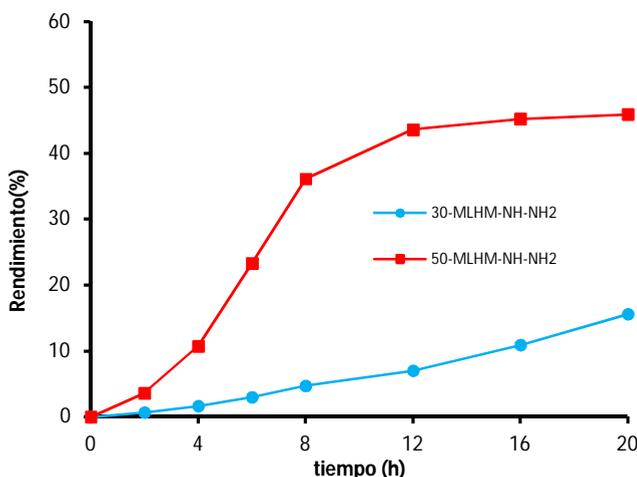


Figura 4.64. Resultados de la actividad catalítica para la reacción de Henry entre benzaldehído y nitrometano en presencia de los materiales híbridos laminares: 30-MLHM-NH-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH-NH₂ (■).

Por tanto, se puede concluir afirmando que, el catalizador 50-MLHM-NH₂ es el material híbrido laminar básico más activo y selectivo, entre las dos familias de materiales híbridos laminares aquí estudiadas, en reacciones demandantes de basicidad, tales como las condensaciones de Knoevenagel y la reacción de Henry.

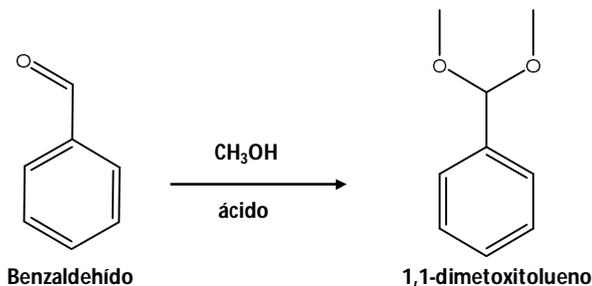
4.4.3.2 Catálisis ácida

x-MLHM-SH/ x-MLHM-SO₃H

Acetalización de benzaldehído con metanol

La formación de acetales es uno de los métodos más útiles para la protección de compuestos carbonílicos,^[180] por lo que se ha realizado una gran cantidad de estudios de síntesis para la protección y enmascaramiento del grupo carbonilo en diferentes moléculas orgánicas de interés. Los acetales son de gran importancia en los carbohidratos^[181] y en la química de los esteroides.^[182, 183] Además, en la industria farmacéutica^[184], fitofarmacéutica, en la obtención de fragancias^[185] y perfumes, los acetales son utilizados como intermedios, así como productos finales. El método general para la síntesis de acetales es a través de la reacción de compuestos carbonílicos con un alcohol o un ortoéster en presencia de catalizadores ácidos.

En la Figura 4.65, se muestran los resultados obtenidos para la acetalización de benzaldehído con metanol para formar el producto de reacción 1,1-dimetoxitolueno (Esquema 4.3) en presencia de los catalizadores ácidos heterogéneos x-MLHM-SO₃H, los cuales contienen grupos sulfónicos en la superficie de las láminas como centros ácidos.



Esquema 4.3. Acetalización de benzaldehído con metanol a 1,1-dimetoxitolueno.

Tal como muestra la figura, el material 100-MLHM-SO₃H se muestra como el más activo, ya que tras 24 horas de reacción se obtiene un 80% de rendimiento hacia el producto deseado. Además, se observa que, en presencia de los catalizadores ácidos laminares 50-MLHM-SO₃H y 30-MLHM-SO₃H, los cuales contienen menos de la mitad de grupos tiol que el sólido 100-MLHM-SO₃H, se obtienen rendimientos ligeramente inferiores, alcanzando valores alrededor de 77% y 66% tras 24 horas de reacción, respectivamente. Por otra parte, en ausencia de grupos sulfónicos, es decir, en presencia del material híbrido MLHM-TEMS y cuando la reacción se realiza sin catalizador (blanco), el producto 1,1-dimetoxitolueno se obtiene con rendimientos inferiores al 3%. Estos

resultados muestran que los catalizadores híbridos laminares x-MLHM-SO₃H pueden actuar como catalizadores ácidos efectivos para la acetalización de aldehídos, aunque no todos los grupos tiol presentes en los materiales se oxidan a grupos sulfónicos, tal como se confirmó en el espectro de RMN CP/MAS de ¹³C del catalizador 30-MLHM-SO₃H (Figura 4.45c), donde se detectó una mezcla de grupos tiol y grupos sulfónicos, en la muestra final, debido a una incompleta oxidación.

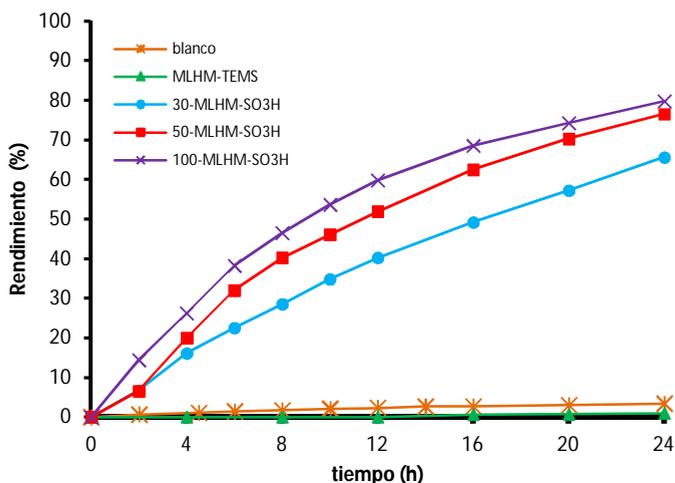


Figura 4.65. Resultados de la actividad catalítica para la acetalización de benzaldehído con metanol en presencia de: blanco (x), MLHM-TEMS (▲), 30-MLHM-SO₃H (●), 50-MLHM-SO₃H (■) y 100-MLHM-SO₃H (x).

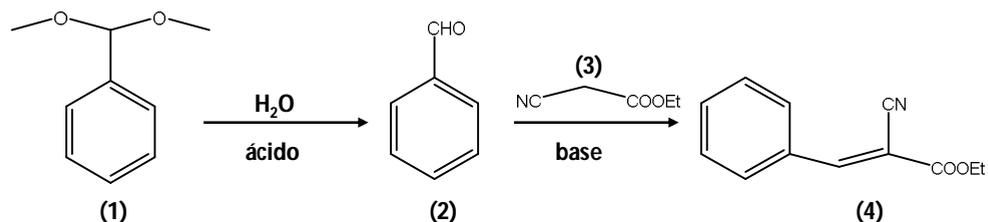
4.4.3.3 Reacciones en cascada o tándem

x-MLHM-NH₂-SH/ x-MLHM-NH₂-SO₃H

El uso de un único catalizador sólido que contenga diferentes funciones activas que catalicen varias etapas individuales en un solo paso, para llevar a cabo *reacciones cascada o tándem*, evitaría etapas adicionales de aislamiento de productos intermedios, purificaciones, así como la eliminación de disolventes. Todo ello, favorecería el desarrollo de procesos químicos más sostenibles, implicando un ahorro de energía y una mejora en la eficiencia global del proceso, siendo éste uno de los principales objetivos de la presente Tesis.^[186]

Deacetalización-condensación de Knoevenagel

En este caso, se estudió el comportamiento catalítico de los sólidos híbridos bifuncionales ácido-base (x -MLHM-NH₂-SO₃H) en una reacción cascada, la cual implica la hidrólisis de un acetal seguido de una condensación de Knoevenagel (Esquema 4.4), siendo ésta una reacción tándem tomada como modelo.



Esquema 4.4. Reacción cascada consistente en dos etapas: Hidrólisis de un acetal-Condensación de Knoevenagel.

La reacción cascada se llevó a cabo para estudiar cómo las funcionalidades ácido-base de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos cooperan sinérgicamente. La primera etapa comprende la deacetalización del dimetilacetal de benzaldehído (1), el cual en presencia de centros ácidos forma benzaldehído (2). En una segunda etapa consecutiva, en presencia de centros básicos, el benzaldehído reacciona con el cianoacetato de etilo (3) para dar el producto final, trans- α -cianocinamato de etilo (4) (Figura 4.66).

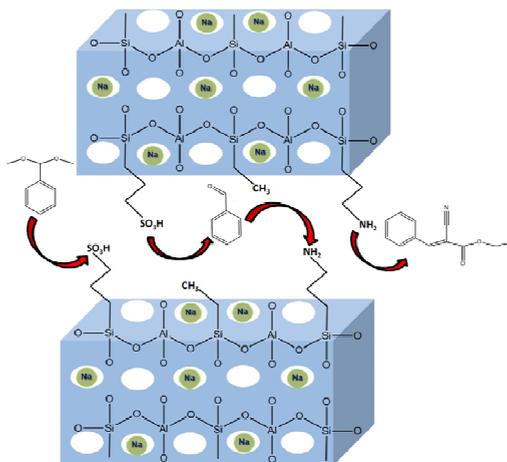


Figura 4.66. Representación esquemática de la reacción cascada consistente en dos etapas (hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel) cuando se emplean como catalizadores los sólidos híbridos laminares bifuncionales x -MLHM-NH₂-SO₃H.

En la Figura 4.67 (a, b y c) se muestra la actividad catalítica de los diferentes sólidos híbridos bifuncionales, donde se presenta la evolución de cada reactante durante las etapas de reacción.

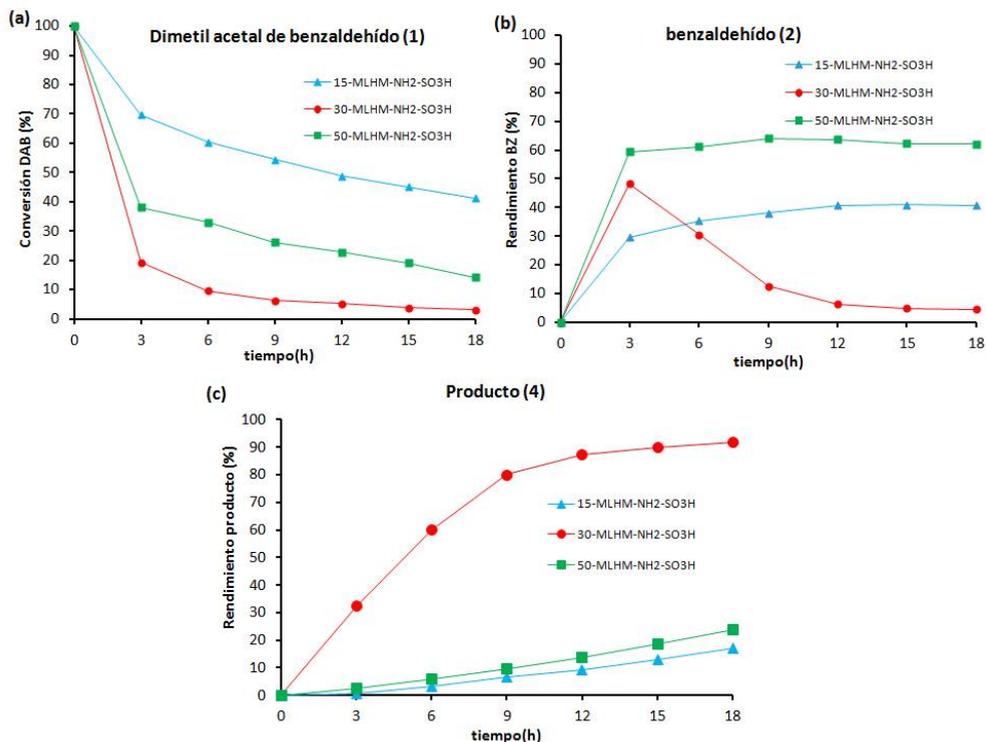


Figura 4.67. Actividad catalítica de la hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo llevada a cabo por los materiales híbridos laminares: 15-MLHM-NH₂-SO₃H (▲), 30-MLHM-NH₂-SO₃H (●) y 50-MLHM-NH₂-SO₃H (■). (a) Conversión de dimetilacetal de benzaldehído (1), (b) rendimiento de benzaldehído (2) y (c) rendimiento a producto final (4).

En la figura, se observa como el material híbrido 30-MLHM-NH₂-SO₃H llevó a cabo satisfactoriamente la reacción de dos etapas en un solo paso, obteniendo un rendimiento a producto final del 92% y una selectividad del 98% tras 18 horas de reacción. Sin embargo, 50-MLHM-NH₂-SO₃H y 15-MLHM-NH₂-SO₃H apenas alcanzaron rendimientos a producto final del 25% en el mismo tiempo de reacción, donde la segunda etapa (condensación de Knoevenagel) confirmó ser la etapa limitante, ya que para estos dos catalizadores, se observa una lenta transformación del producto intermedio (benzaldehído, 2) al producto final (4) (Figura 4.67b). Así, la baja actividad del catalizador 15-MLHM-NH₂-SO₃H es probablemente debida a una insuficiente cantidad de centros activos ácido-base en su estructura, mientras que en el caso de 50-MLHM-NH₂-SO₃H se debería al exceso de fragmentos orgánicos en el espacio interlamilar, lo que impediría la

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

completa accesibilidad de los reactantes hacia los centros activos del catalizador híbrido. Por tanto, se confirma que el catalizador MLHM más activo para este tipo de reacción cascada es el 30-MLHM-NH₂-SO₃H, siendo el porcentaje óptimo de moles de silano en el gel de síntesis para cada precursor de 30% APTMS, 30% MPTMS y 40% TEMS para la obtención del catalizador híbrido MLHM bifuncional más activo.

Con el fin de confirmar el efecto cooperativo de los centros activos ácido-base, se llevó a cabo la misma reacción tándem pero con otros materiales cuya estructura solo contiene una única función (Tabla 4.20), tales como 30-MLHM-NH₂ (grupos amino), 30-MLHM-NH₃⁺ (grupos amino protonados), 30-MLHM-SO₃H (grupos sulfónicos) y MLHM-TEMS (sin grupos activos). Cuando en la reacción tándem únicamente están implicados grupos amino (Tabla 4.20, entrada 2), utilizando 30-MLHM-NH₂ como catalizador, la deacetalización no tiene lugar, ya que son necesarios centros ácidos para producir benzaldehído. Así, la conversión del reactante de partida fue apenas del 2.7%, obteniéndose un escaso rendimiento a producto final del 1.2%. Cuando la reacción se llevó a cabo en presencia del material híbrido laminar 30-MLHM-NH₃⁺, el cual contiene grupos amino protonados en el espacio interlaminar, se obtuvieron conversiones ligeramente superiores respecto a las del material anterior que contiene grupos amino sin protonar (Tabla 4.20, entrada 3), ya que algunas especies ácidas pueden liberarse al medio de reacción favoreciendo la hidrólisis del acetal, obteniéndose un rendimiento a benzaldehído del 12.9% y, únicamente, un 1.4% a producto final (4).

Por otra parte, cuando únicamente están implicados grupos sulfónicos en la reacción cascada, 30-MLHM-SO₃H (Tabla 4.20, entrada 4), el benzaldehído intermedio se obtiene con un rendimiento del 90.1%, mientras que solo alcanza un 3.4% de rendimiento a producto final, debido a la ausencia de centros básicos en su estructura, los cuales son imprescindibles para la etapa final de condensación. Cuando se utilizó MLHM-TEMS como catalizador (Tabla 4.20, entrada 5), el benzaldehído intermedio se obtuvo con un 52.1% de rendimiento, debido probablemente a la acidez relacionada a la presencia de grupos silanoles en la superficie de las láminas orgánicas-inorgánicas. Sin embargo, este material híbrido, sin grupos amino ni sulfónicos en su estructura, no fue capaz de llevar a cabo la condensación de Knoevenagel, y el producto final sólo se obtuvo con un 8.5% de rendimiento. Por último, se llevó a cabo la reacción en ausencia de catalizador (Tabla 4.20, entrada 6), mostrando los resultados que, bajo estas condiciones, tampoco tiene lugar la condensación de Knoevenagel, obteniéndose un rendimiento a producto final del 33.8% tras 18 horas de reacción.

Por tanto, estos resultados demuestran que cada catalizador, ácido y básico, por sí mismos, son incapaces de realizar esta reacción cascada en un solo paso, confirmando el

comportamiento cooperativo de los catalizadores híbridos bifuncionales cuando ambos centros activos cohabitan en la misma estructura, tal como ocurre en los sistemas enzimáticos.^[187]

De forma similar a los tests catalíticos discutidos previamente, en la Tabla 4.20 se muestran las velocidades de reacción y las constantes cinéticas obtenidas para los materiales evaluados, donde se confirma que el comportamiento catalítico del sólido 30-MLHM-NH₂-SO₃H es comparable al de otros catalizadores híbridos mesoporosos bifuncionales ácido-base (Tabla 4.20, entrada 7),^[188] los cuales contienen esponjas protónicas fuertemente básicas (derivados de 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN)) junto a grupos sulfónicos en su estructura. Esta comparación confirma, por tanto, la validez del material híbrido laminar bifuncional, 30-MLHM-NH₂-SO₃H, como catalizador ácido-base activo en procesos cascada o tándem en un solo paso de reacción y empleando un único catalizador sólido.

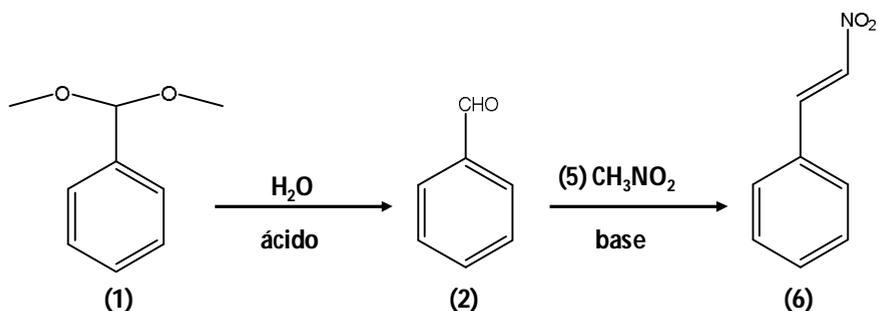
Tabla 4.20. Reacción cascada en un solo paso de la hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo durante 18 horas de reacción en presencia de un 5% mol de N.

Entrada	Catalizador	Conversión de (1)(%)	Rendimiento de (2)(%)	Rendimiento de (4)(%)	r ₀ (mol/L·h)	K(h ⁻¹)
1	30-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H	97.0	4.5	91.9	58.2	0.58
2	30-MLHM-NH ₂	2.7	1.5	1.2	0.38	3.84·10 ⁻³
3	30-MLHM-NH ₃ ⁺	15.1	12.9	1.4	0.55	5.53·10 ⁻³
4	30-MLHM-SO ₃ H ^a	93.5	90.1	3.4	43.3	0.433
5	MLHM-TEMS ^b	60.6	52.1	8.5	3.83	0.0383
6	blanco	82.1	45.2	33.8	17.7	0.18
7	Material Híbrido DMAN-sulfónico ^c	100	2	98	24.3	0.24

^aReacción cascada con un 4% mol de S, % molar fijado por el catalizador bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H. ^bReacción tándem en presencia de la misma cantidad en peso (mg) de catalizador que para el catalizador 30-MLHM-NH₂-SO₃H. Dimetilacetal de benzaldehído (2.17 mmol), cianoacetato de etilo (2.01 mmol) y H₂O (18 μL) a 90°C. ^cCorrespondiente a la muestra DMAN-SO₃H-SiO₂-5-5 de la referencia (160), siendo DMAN el 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno. Condiciones de reacción: Dimetilacetal de benzaldehído (5.45 mmol), cianoacetato de etilo (5.24 mmol), H₂O (30 μL) a 80°C y 0.025 mmoles de centros básicos.

Deacetalización-Reacción de Henry

Para estudiar el alcance de las propiedades ácido-base del material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂-SO₃H, siendo éste el óptimo entre los materiales híbridos bifuncionales aquí sintetizados (x-MLHM-NH₂-SO₃H), se estudió su comportamiento catalítico en la reacción cascada que comprende la hidrólisis de un acetal seguido de la reacción de Henry. En este caso, la primera etapa supone la deacetalización del dimetilacetal de benzaldehído (1), el cual en presencia de centros ácidos, forma benzaldehído (2). En una segunda etapa, en presencia de centros básicos, este intermedio (2) reacciona con nitrometano (5) para dar el producto final, nitroestireno (6) (Esquema 4.5).



Esquema 4.5. Reacción cascada consistente en dos etapas: Hidrólisis de un acetal-Reacción de Henry.

En la Figura 4.68 se muestra la actividad catalítica del sólido 30-MLHM-NH₂-SO₃H en la reacción tándem de acetalización-reacción Henry, donde se observa la evolución de cada reactante durante las distintas etapas del proceso. La figura muestra como en presencia del material híbrido bifuncional ácido-base, sintetizado con un 30% APTMS y un 30% MPTMS de moles de silicio en el gel de síntesis, se obtiene un 78% de rendimiento a nitroestireno con una selectividad del 99% tras 15 horas de reacción. Por tanto, se confirma una vez más que, utilizando un único catalizador híbrido bifuncional recuperable y reutilizable, 30-MLHM-NH₂-SO₃H, que contiene grupos ácido-base activos actuando sinérgicamente, se obtienen altos rendimientos y selectividades para este tipo de reacciones tándem o cascada.

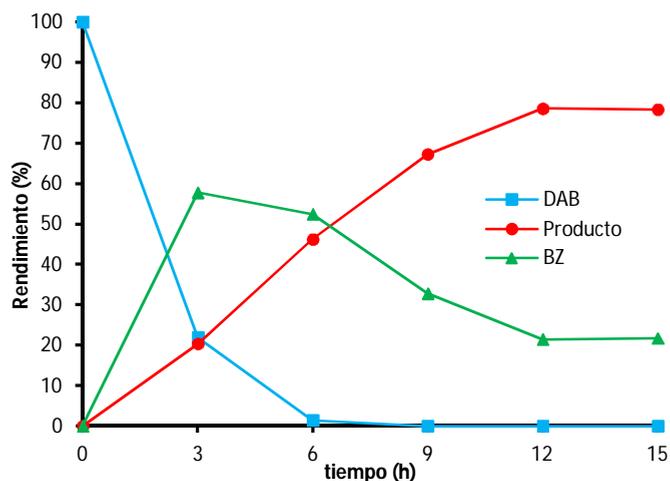


Figura 4.68. Actividad catalítica de la hidrólisis acetal-reacción de Henry del nitrometano llevada a cabo por el catalizador híbrido bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H tras 15 horas de tiempo de reacción. (DAB = Dimetilacetal de benzaldehído, BZ = Benzaldehído).

Reciclabilidad del catalizador

La desactivación y reciclabilidad del catalizador bifuncional ácido-base 30-MLHM-NH₂-SO₃H se estudió en la reacción cascada de deacetilación-condensación de Knoevenagel, la cual ya ha sido descrita previamente (Figura 4.67), durante 5 sucesivos ciclos catalíticos (Figura 4.69). Después de cada ciclo catalítico, el sólido se filtra y se lava con etanol, se seca a 60°C y se reutiliza. Como se observa en la figura, los resultados confirman que el catalizador se reutiliza durante cinco ciclos catalíticos de reacción sin observar apenas pérdida de actividad.

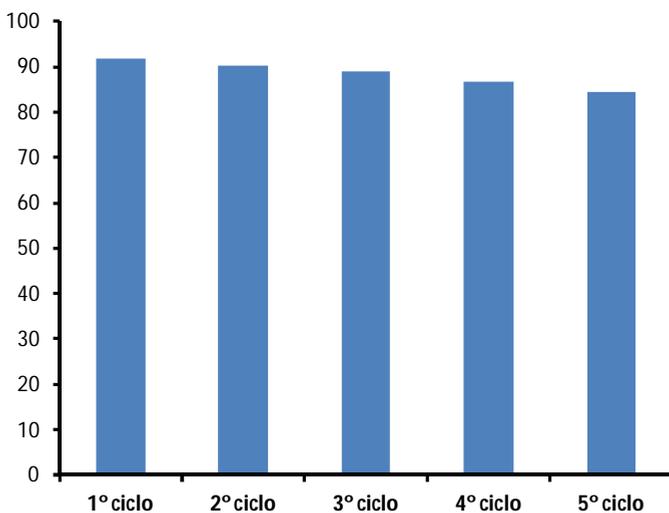


Figura 4.69. Resultados de rendimiento a trans- α -cianocinamato de etilo (**4**) cuando el catalizador bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H se utiliza durante 5 ciclos de reacción consecutivos. Condiciones de reacción: Dimetilacetal de benzaldehído (6.51 mmol), cianoacetato de etilo (6.03 mmol) y H₂O (54 μ L) a 90°C, bajo atmósfera inerte (N₂), 71 mg de catalizador y 3 mL de acetonitrilo como disolvente.

La estabilidad e integridad de la estructura orgánica-inorgánica del material 30-MLHM-NH₂-SO₃H se confirmó, tras cinco ciclos catalíticos, mediante difracción de rayos X (Figura 4.70), RMN CP/MAS de ¹³C (Figura 4.71) y análisis elemental. Concretamente, en la Figura 4.70, se observa que la primera banda de difracción (*100*), característica de los materiales laminares ordenados, aún se encuentra presente tras cinco ciclos de reacción, verificando con ello que se preserva la estructura laminar del material.

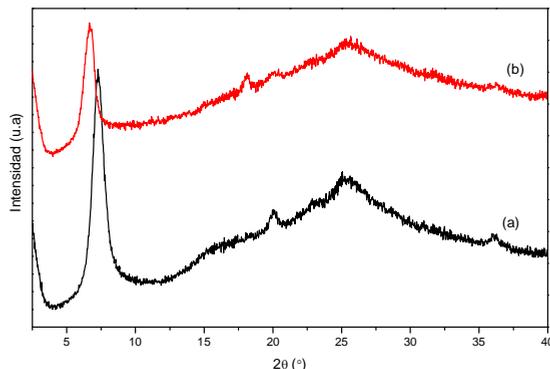


Figura 4.70. Difractograma de rayos X de los materiales híbridos monolaminares: (a) 30-MLHM-NH₂-SO₃H fresco y (b) 30-MLHM-NH₂-SO₃H tras cinco ciclos catalíticos consecutivos.

Además, los desplazamientos químicos obtenidos por espectroscopía de RMN CP/MAS de ¹³C para el material híbrido bifuncional, tras ser empleado como catalizador reutilizable ácido-base durante cinco ciclos catalíticos consecutivos, se muestran en la Figura 4.71. Ambas muestras (catalizador fresco y reutilizado) muestran un espectro similar, confirmando la integridad de los fragmentos orgánicos presentes en el material tras varios ciclos de reacción. Sin embargo, el catalizador reutilizado muestra bandas adicionales asociadas a la adsorción del producto final (**4**) obtenido de la reacción tándem (ver esquema incluido en Figura 4.71), confirmando así que algunas moléculas de este producto están adsorbidas sobre el material laminar.

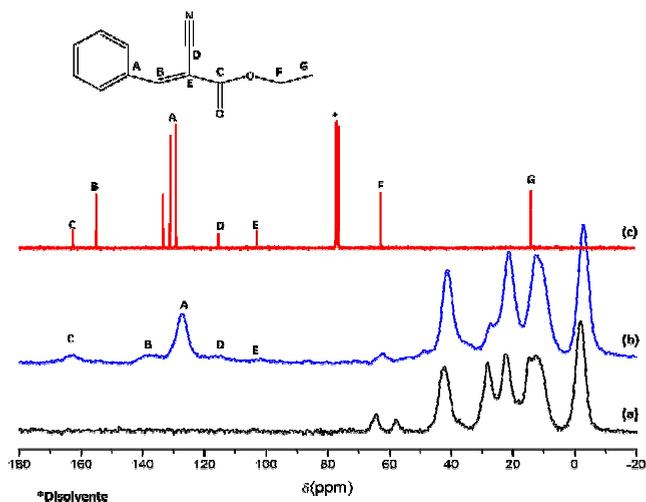


Figura 4.71. Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C del material híbrido laminar bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H: (a) catalizador fresco y (b) después de cinco usos catalíticos de reacción. (c) RMN CP/MAS de ¹³C del producto (**4**) puro que se obtiene de la reacción cascada hidrólisis del acetal-condensación de Knoevenagel.

Por otra parte, para verificar el carácter heterogéneo del sólido 30-MLHM-NH₂-SO₃H, se llevó a cabo una prueba de lixiviado en la reacción cascada que comprende una deacetalización seguida de una condensación de Knoevenagel. Para ello, a las 3 horas de reacción, se filtró el catalizador y se separó de la mezcla de reacción, dejando continuar la reacción en ausencia de catalizador. Tras 15 horas sin catalizador, el rendimiento a producto apenas se incrementó desde un 32.5% a un 36.5% (Figura 4.72). Por tanto, se puede confirmar que la catálisis ocurre en fase sólida y no se observa lixiviado de las especies activas hacia el medio de reacción.

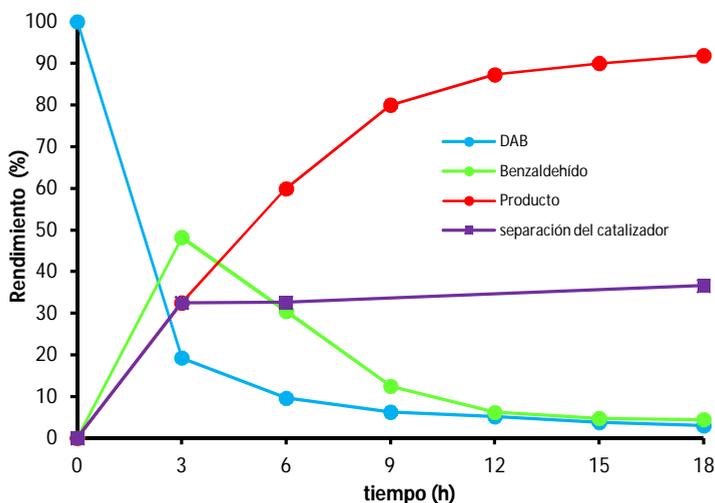


Figura 4.72. Reacción cascada (hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel) llevada a cabo en presencia del catalizador 30-MLHM-NH₂-SO₃H. (●) Actividad catalítica. (■) Test de lixiviado, sólido separado a las 3 horas de reacción. (DAB = Dimetilacetal de benzaldehído)

Por tanto, los resultados obtenidos evidencian la capacidad de estos catalizadores ácido-base para llevar a cabo reacciones tándem en un solo paso, viéndose favorecidos por la elevada estabilidad y heterogeneidad de los centros activos que se localizan entre las láminas aluminosilíceas ordenadas. Concretamente, el uso durante la síntesis hidrotermal de aproximadamente un 50% de moles de SiO₂ en forma de APTMS, MPTMS o por combinación de ambos, respecto a los moles total de SiO₂, favorece la formación de los catalizadores MLHM más activos para llevar a cabo reacciones de formación de enlaces C-C y reacciones tándem asociadas, donde son necesarios centros ácidos, básicos y ácido-base que actúen de forma cooperativa.

4.4.4 Tratamientos post-síntesis de dispersión

Los materiales híbridos laminares MLHM se sometieron a diferentes tratamientos de dispersión,^[90] explicados con detalle en el apartado 4.3.1.6, teniendo como objetivo la exfoliación de las nanoláminas individuales que conforman los sólidos aquí sintetizados. Así, se pretendía obtener materiales híbridos orgánicos-inorgánicos formados por monoláminas individuales desordenadas, dando lugar a la formación de sólidos con mayores áreas superficiales y mayor accesibilidad que sus predecesores, lo que supondría, a priori, una mejora en sus propiedades catalíticas.

4.4.4.1 MLHM-TEMS

Tratamientos de dispersión previos a la recuperación del sólido

Transcurrido el periodo de cristalización hidrotérmica, previamente a la etapa de filtración, el sólido MLHM-TEMS, el cual contiene únicamente grupos metilo terminales en el espacio interlaminar, se sometió a dos tratamientos diferentes de dispersión, uno mediante aplicación de ultrasonidos (MLHM-TEMS-US) y otro a través de agitación mecánica con paletas metálicas (MLHM-TEMS-AG). En la Figura 4.73 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los materiales MLHM-TEMS recuperados tras dichos tratamientos de exfoliación.

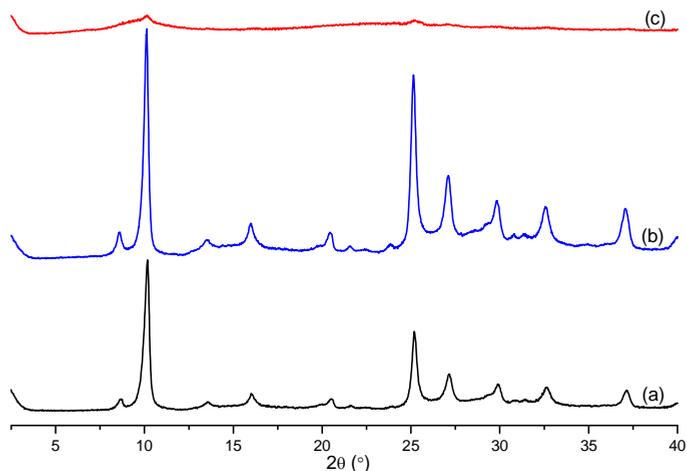


Figura 4.73. Difractogramas de rayos X del material híbrido laminar MLHM-TEMS tras ser sometido a diferentes tratamientos de dispersión previos a la recuperación del sólido: (a) MLHM-TEMS, (b) MLHM-TEMS tras agitación mecánica con paletas metálicas (MLHM-TEMS-AG) y (c) MLHM-TEMS-US tras ultrasonidos (MLHM-TEMS-US).

Como se observa en la Figura 4.73b, el difractograma obtenido para el material MLHM-TEMS tras la etapa de agitación mecánica, no presenta ningún cambio respecto al material original, ni en su orden o apilamiento deducidos de la distancia basal, banda (100), ni en la estructura propia de la lámina, es decir, en las reflexiones (0kl) a ángulos 2θ mayores de 20° , asociados a la estructura de la lámina en el plano *bc*. Por tanto, dada la nula efectividad de este método de dispersión, se descarta su aplicación en otros materiales MLHM que sí presenten centros activos en su espacio interlaminar, tal como se estudiará más adelante a lo largo de este capítulo. Sin embargo, tras la aplicación de ultrasonidos, el difractograma del material híbrido laminar no presenta prácticamente ninguna banda de difracción, únicamente se mantiene y de forma muy débil, la reflexión (100), la cual muestra una gran disminución en su intensidad y un pronunciado incremento en su anchura (Figura 4.73c). Este resultado confirma que tiene lugar de forma efectiva la exfoliación de las láminas, no encontrándose apiladas de forma ordenada perpendicularmente al eje *a*. Pero además, dada la ausencia de bandas a ángulos 2θ mayores de 20° , es posible deducir que tras el proceso de ultrasonidos, ha tenido lugar una fuerte disminución en la cristalinidad y el orden a corto alcance en la propia estructura de las láminas.

Con el objetivo de confirmar la efectiva exfoliación de las monolaminas que forman la estructura del material MLHM-TEMS, se estudiaron sus propiedades texturales antes y después del tratamiento con ultrasonidos. Así, en la Figura 4.74 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno del material híbrido laminar MLHM-TEMS y MLHM-TEMS-US, donde se observa un incremento en el área superficial BET desde $39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ hasta $115 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, así como un incremento en el volumen de poro desde $0.25 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ hasta $0.84 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Por tanto, a partir de estos resultados se confirma haberse producido una efectiva exfoliación de las monolaminas organoaluminosilíceas, ya que su área superficial y su volumen de poro han triplicado su valor.

A través de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se estudiaron los cambios morfológicos que tuvieron lugar en la estructura del material híbrido tras ser sometido al tratamiento con ultrasonidos, tal como se detectó previamente mediante DRX (Figura 4.73c). En la Figura 4.75 se muestran las micrografías del material MLHM-TEMS antes y después del tratamiento de exfoliación, confirmándose que, efectivamente, tuvo lugar una amorfización de las láminas organoaluminosilíceas, lo que implica la pérdida de cristalinidad y orden a corto alcance (Figura 4.75c y d). Por tanto, este método de dispersión no sería excesivamente recomendable para los materiales tipo MLHM-TEMS, ya que a pesar de su efectividad en la exfoliación e incremento del área superficial, supone un marcado deterioro de la estructura, no resultando apropiado para la mejora de la

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

actividad catalítica de los materiales MLHM cuando contengan grupos activos situados en el espacio interlaminar.

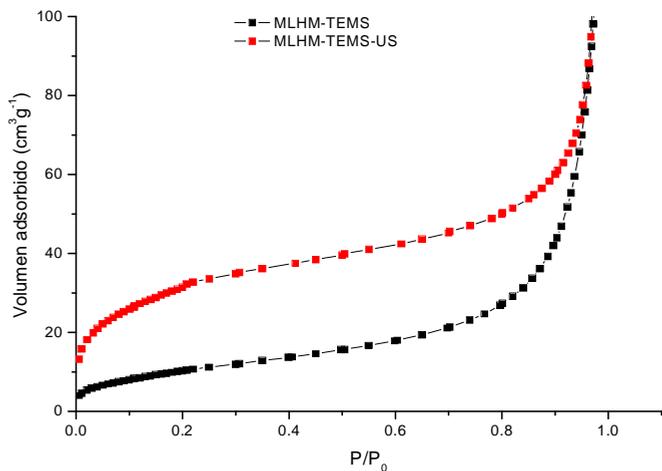


Figura 4.74. Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos monolaminares MLHM-TEMS y MLHM-TEMS-US.

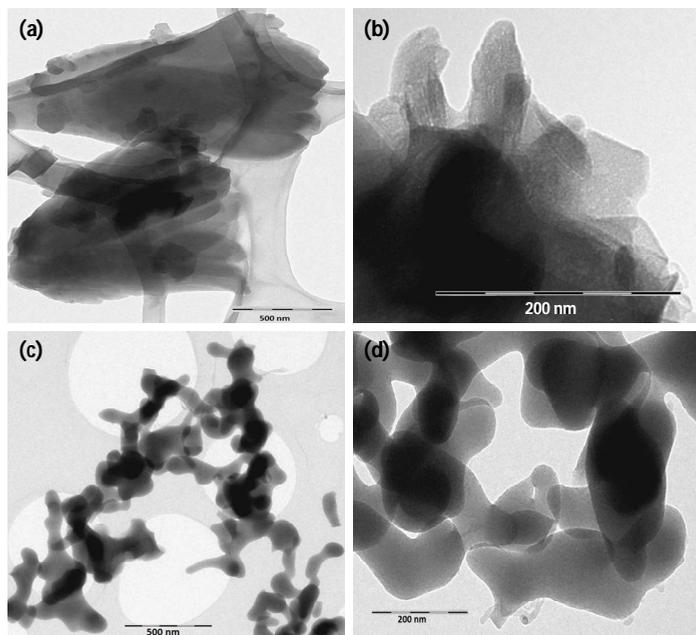


Figura 4.75. Micrografías obtenidas por TEM para el material híbrido laminar: (a) y (b) MLHM-TEMS, (c) y (d) MLHM-TEMS-US. Escala de referencia para las fotografías (a), (c) 500 nm y (b), (d) 200 nm.

Tratamientos de dispersión posteriores a la recuperación del sólido

A) *Tratamiento con ultrasonidos en disolventes de diferente polaridad*

En este caso, una vez se recupera el sólido tras la síntesis hidrotérmica, se lava hasta pH neutro y se seca en la estufa. El sólido obtenido se suspende en disolventes de distinta polaridad y naturaleza, siendo posteriormente sometidos a un tratamiento con ultrasonidos. En la Figura 4.76 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes al sólido MLHM-TEMS tras su suspensión, agitación, calentamiento y sonicación en diferentes disolventes, tales como tolueno, etanol, acetona, dimetilformamida (DMF) y agua.

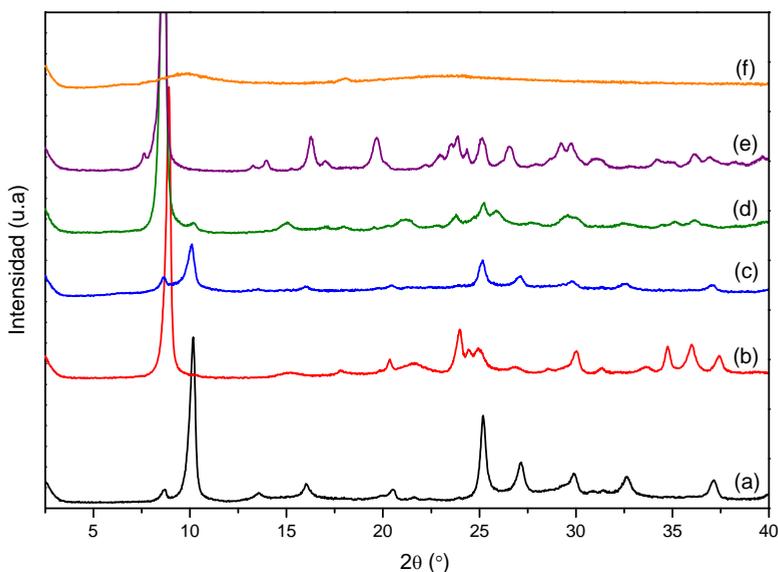


Figura 4.76. Difractogramas de rayos X del material híbrido laminar MLHM-TEMS suspendido y sonicado en diferentes disolventes: (a) MLHM-TEMS, (b) MLHM-TEMS-tolueno, (c) MLHM-TEMS-etanol, (d) MLHM-TEMS-acetona, (e) MLHM-TEMS-DMF y (f) MLHM-TEMS-agua.

Los difractogramas de la Figura 4.76b, d y e, correspondientes al sólido laminar MLHM-TEMS suspendido y sonicado en tolueno, acetona y DMF, respectivamente, presentan un desplazamiento de la banda (100) hacia menores ángulos 2θ , observándose un incremento en la distancia basal desde 8.7 Å a ~10 Å, asociado a una mayor separación entre las láminas ordenadas por la presencia de moléculas de disolvente localizadas en el espacio interlaminar. La presencia de moléculas de disolvente entre las láminas del material híbrido laminar se confirmó a través de análisis elemental, donde se obtuvo un considerable aumento en el contenido de carbono y nitrógeno, este último en el caso

concreto del disolvente DMF. Además, estos difractogramas muestran cambios en las reflexiones ($0kl$) a ángulos 2θ mayores de 20° , asociados a la estructura de la lámina en el plano bc , sugiriendo que las moléculas de disolvente presentes en el espacio interlaminar del material híbrido interactúan con los silanoles superficiales y los grupos metilo terminales presentes en la superficie de las láminas provocando algunas alteraciones estructurales en ellas. Sin embargo, cuando se midieron las propiedades texturales a través de adsorción de nitrógeno, apenas se observaron incrementos sustanciales en sus áreas superficiales, por lo que esta metodología no resultó ser muy efectiva para llevar a cabo la deslaminación de los materiales tipo MLHM.

Por otra parte, cuando el material MLHM-TEMS recuperado es suspendido y sonificado en presencia de agua, su difractograma muestra un gran cambio (Figura 4.76f), tanto en las bandas de reflexión asociadas al apilamiento ordenado de las láminas y perpendicular al eje a , como aquellas ligadas a la estructura propia de las láminas, que desaparecen casi por completo. Este hecho hace descartar este método como apropiado para la dispersión de las monoláminas debido al grado de amorfización alcanzado. Por último, cuando se combinó el etanol junto con la aplicación de ultrasonidos como método de exfoliación (Figura 4.76c), el difractograma no presentó grandes modificaciones, es decir, las reflexiones ($0kl$) a ángulos 2θ mayores de 20° , asociados a la estructura propia de la lámina, permanecieron invariables aunque con menor intensidad, por lo que la estructura de la lámina no sufrió un marcado cambio o degradación. Respecto al pico (100), asociado al apilamiento basal, se observa un ensanchamiento del mismo y una disminución de su intensidad, lo que se asocia a una pérdida de orden en el apilamiento de las láminas, provocando una cierta dispersión de las mismas.^[91] Por tanto, a través de un tratamiento con etanol y ultrasonidos, parece posible incrementar el desorden de las láminas sin modificación de la estructura intralaminar del material. Sin embargo, cuando se midieron las propiedades texturales del material MLHM-TEMS-etanol, no se observaron destacables incrementos en el área superficial, por lo que, a pesar de ser un disolvente adecuado para alcanzar un cierto grado de desorden, es insuficiente para conseguir una apreciable dispersión de las láminas organosilíceas individuales.

B) Hinchamiento con $CTMA^+OH^-/Br^-$, extracción ácida y aplicación de ultrasonidos

En la Figura 4.77 se muestran los difractogramas de rayos X del material MLHM-TEMS tras el proceso de deslaminación que implica una etapa previa de hinchamiento con el surfactante CTMAOH (Figura 4.77b, MLHM-TEMS-CTMA), así como la posterior extracción ácida seguida de la aplicación de ultrasonidos (Figura 4.77c, MLHM-TEMS-CTMA-US).^[99] Tal como muestra la Figura 4.77b, el material hinchado posee un elevado orden, ya que muestra claramente en su difractograma de rayos X dos bandas a 2.0 nm y

1.01 nm, correspondientes a las reflexiones (100) y (200), indicando la mayor separación entre las láminas debido a la inclusión de moléculas de CTMAOH en el espacio interlaminar. El material MLHM-TEMS-CTMA-US finalmente obtenido presenta, respecto al material de partida, una disminución en la intensidad de la banda (100) y un incremento en su anchura, por lo que se deduce que tiene lugar de forma, al menos parcial, una cierta exfoliación entre las láminas, que no se encontrarán perfectamente apiladas de forma tan ordenada dispuestas perpendicularmente al eje *a*. Además, se observa que las reflexiones (*Ok*l) a ángulos 2θ mayores de 20° , asociados a la estructura intralaminar, mantienen su posición, aunque con menor intensidad y mayor anchura, indicando un menor tamaño de cristal y la ausencia de orden a largo alcance en la dirección *a*, tal como se espera para monoláminas dispersas.^[101, 189]

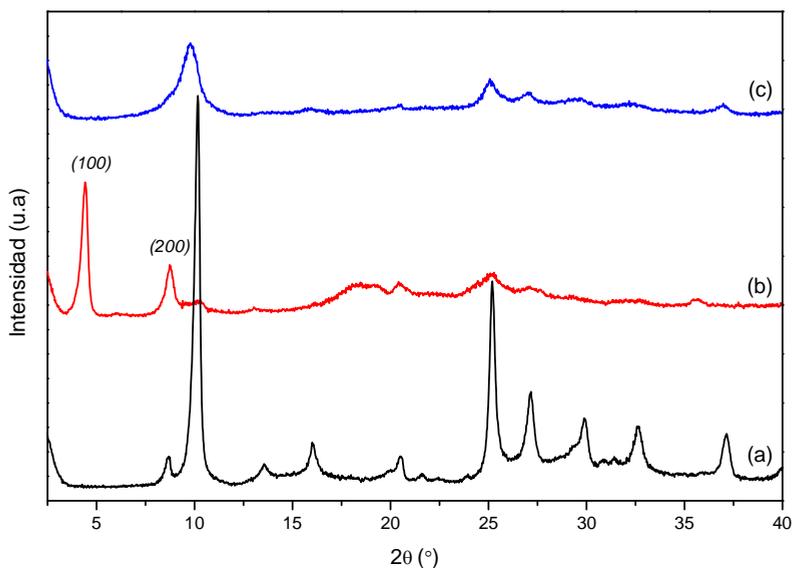


Figura 4.77. Difractogramas de rayos X del material híbrido laminar MLHM-TEMS tras distintas etapas post-síntesis para su deslaminación: (a) MLHM-TEMS, (b) MLHM-TEMS-CTMA y (c) MLHM-TEMS-CTMA-US.

Con el objetivo de determinar el grado de dispersión de las monoláminas del material MLHM-TEMS-CTMA-US, se determinaron sus propiedades texturales a través de las isotermas de adsorción de nitrógeno. Así, en la Figura 4.78 se muestran las isotermas del material MLHM-TEMS antes y después de su exfoliación, donde se observa un incremento del área superficial BET desde $39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ hasta $138 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, siendo superior tanto el área microporosa como la correspondiente al mesoporo, así como detectándose igualmente un incremento en el volumen de poro desde $0.25 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ hasta $0.82 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Por tanto, se confirma que efectivamente se ha producido cierta exfoliación de las

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

monolaminas híbridas, conteniendo grupos metilo terminales en el espacio interlaminar, a través del hinchamiento con CTMAOH seguido de una extracción ácida combinada con la aplicación de ultrasonidos.

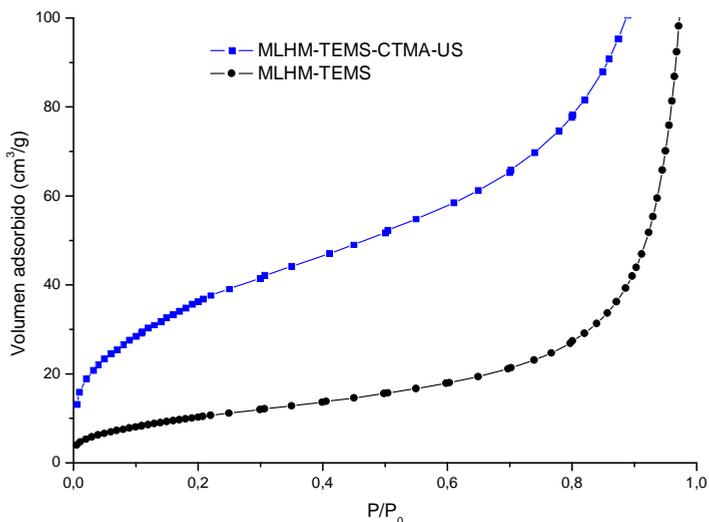


Figura 4.78. Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos monolaminares MLHM-TEMS y MLHM-TEMS-CTMA-US.

A través de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se estudiaron los cambios morfológicos que tuvieron lugar en la estructura del material híbrido laminar tras ser sometido a un proceso de hinchamiento, seguido por una etapa de extracción ácida combinada con ultrasonidos. En la Figura 4.79 se muestran las micrografías del material híbrido laminar MLHM-TEMS (Figura 4.79a y b) y las correspondientes al material, parcialmente deslaminado MLHM-TEMS-CTMA-US (Figura 4.79c y d). En ellas, se observa como el material sometido al tratamiento de exfoliación presenta un menor orden de apilamiento, dando lugar a una estructura formada por láminas desordenadas que se orientan en distintas direcciones del espacio. Además, las láminas exhiben un aspecto algodonoso sin una forma definida, característico de la presencia de láminas muy finas y desordenadas.

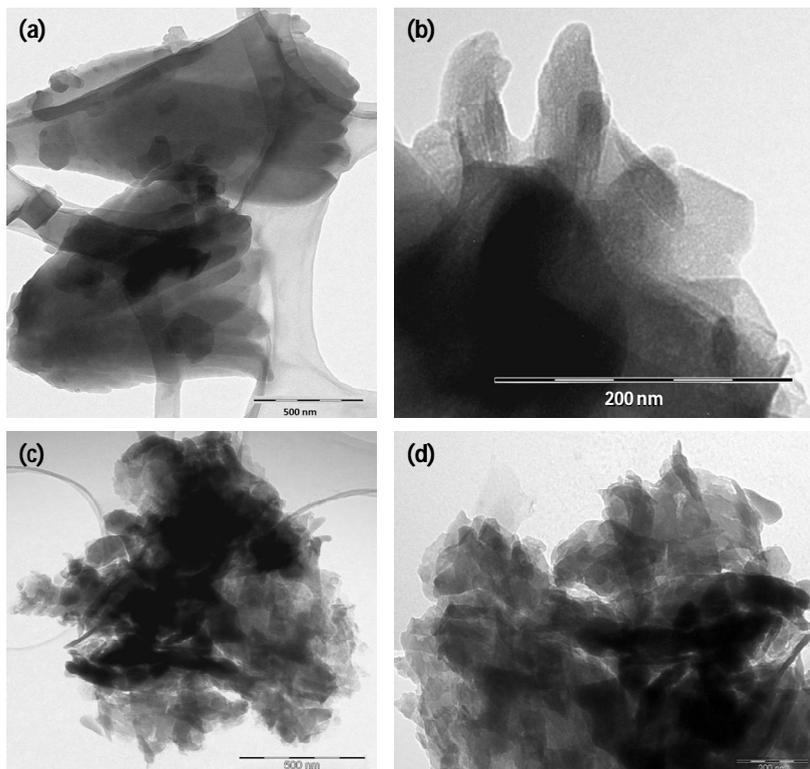


Figura 4.79. Micrografías obtenidas por TEM para el material híbrido laminar: (a) y (b) MLHM-TEMS, (c) y (d) MLHM-TEMS-CTMA-US. Escala de referencia para las fotografías (a), (c) 500 nm y (b), (d) 200 nm.

Por tanto, a través de difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de transmisión, se confirma que, efectivamente, esta última metodología permite un grado de dispersión de las láminas que forman el material MLHM-TEMS bastante elevado, manteniendo un cierto grado de cristalinidad. Por lo que, a través de su hinchamiento con CTMAOH seguido de una extracción ácida en etanol combinada con ultrasonidos, se obtiene un incremento en el área superficial y una mayor accesibilidad del material. Por todo esto, con el objetivo de aumentar la accesibilidad de los reactantes y, consecuentemente, mejorar la actividad catalítica de los materiales laminares MLHM aquí estudiados, este método de exfoliación será aplicado a aquellos materiales MLHM que contienen grupos funcionales en el espacio interlaminar, estudiándose su comportamiento catalítico antes y después de la exfoliación.

4.4.4.2 MLHM-NH₂

Dada la similar actividad catalítica de los materiales híbridos laminares 30-MLHM-NH₂ y 50-MLHM-NH₂ en reacciones de formación de enlaces C-C, los cuales contienen grupos amino activos localizados en el espacio interlaminar (apartado 4.4.3.1), y la mayor homogeneidad y orden que muestra el catalizador 30-MLHM-NH₂ en su hinchamiento, respecto a 50-MLHM-NH₂, fue el primero escogido como objeto de estudio para determinar la influencia de la exfoliación de las monoláminas organoaluminosilíceas en su actividad catalítica (Figura 4.80).

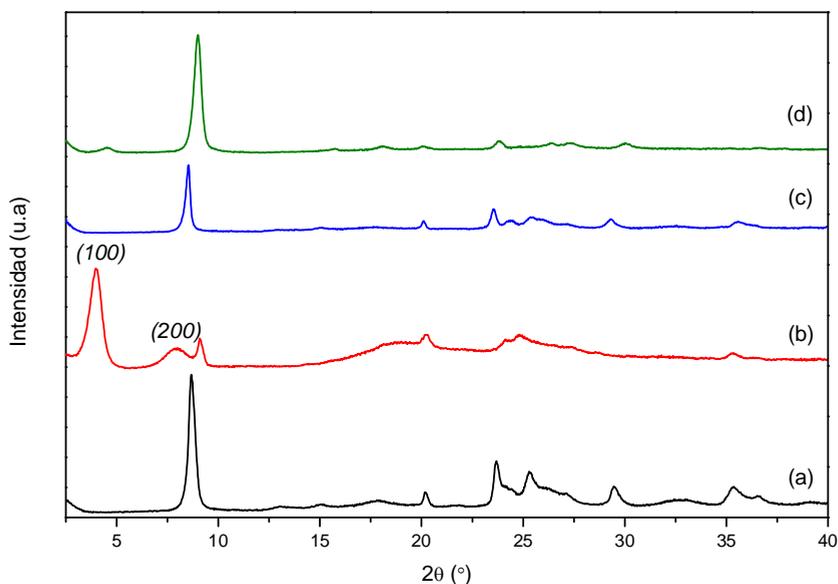


Figura 4.80. Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂, (b) 30-MLHM-NH₂-CTMA, (c) 50-MLHM-NH₂ y (d) 50-MLHM-NH₂-CTMA.

Así, en la Figura 4.81 se muestran los difractogramas de rayos X del material 30-MLHM-NH₂ tras su hinchamiento (Figura 4.81b) y posterior etapa de exfoliación (Figura 4.81c). Análogamente al caso anterior (MLHM-TEMS-CTMA), el material hinchado posee un elevado orden, ya que su difractograma de rayos X muestra claramente dos bandas a 2.2 nm y 1.1 nm, correspondientes a las reflexiones (100) y (200), indicando la mayor separación de las láminas por la presencia de moléculas de CTMA en el espacio interlaminar.

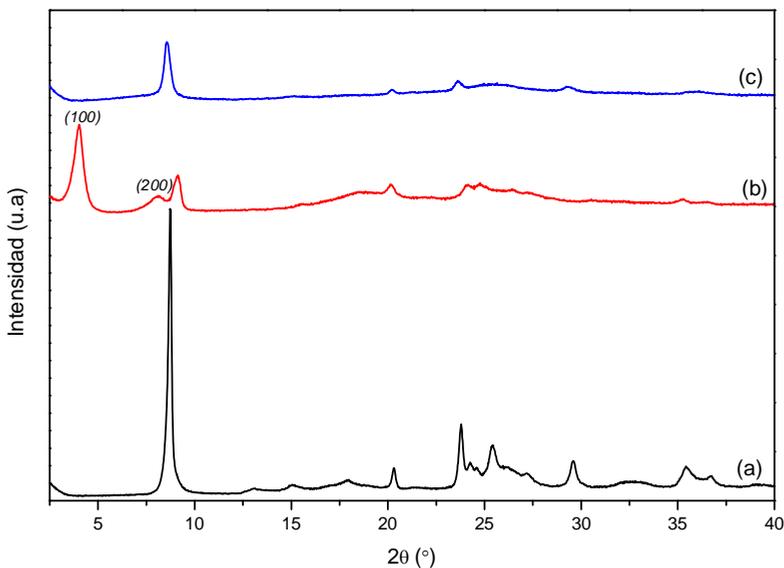


Figura 4.81. Difractogramas de rayos X del material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂ tras distintas etapas post-síntesis para su deslaminación: (a) 30-MLHM-NH₂, (b) 30-MLHM-NH₂-CTMA y (c) 30-MLHM-NH₂-CTMA-US.

Después del proceso de deslaminación, la intensidad total de los picos del difractograma disminuye considerablemente, indicando una elevada pérdida de orden entre las láminas, asociado a un cierto grado de exfoliación alcanzado, como también se observaba en el caso anterior con la muestra de referencia MLHM-TEMS.

La exfoliación parcial del catalizador básico se confirmó a través del análisis de sus propiedades texturales. Así, en la Figura 4.82 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno del material híbrido laminar con grupos amino terminales antes y después del tratamiento de exfoliación, donde su área superficial se ve incrementada casi 10 veces, alcanzando valores de $S_{\text{BET}} = 110 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, presentando un volumen de poro de $0.37 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

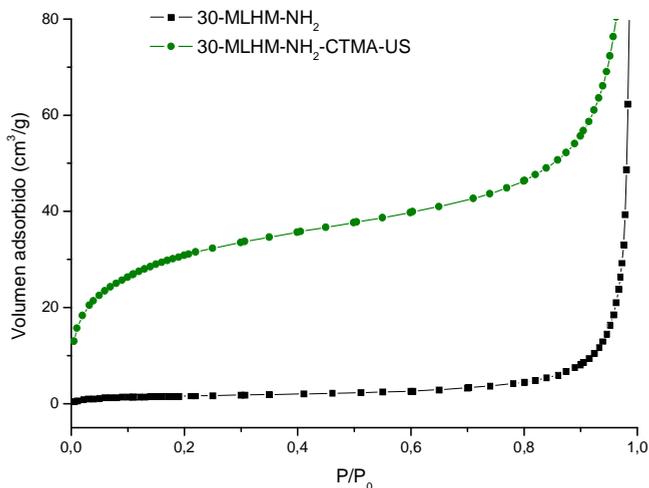


Figura 4.82. Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos monolaminares 30-MLHM-NH₂ y 30-MLHM-NH₂-CTMA-US.

Una vez confirmada la dispersión parcial del material laminar y el aumento en su área superficial, se estudió su comportamiento catalítico en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y dietil malonato, previamente estudiada para el material sin exfoliar en el apartado 4.4.3.1. Por otra parte, mediante análisis elemental se confirmó que el contenido en nitrógeno entre ambos materiales era similar, concretamente, el material deslaminado contiene un 0.2% de N más que el material de partida, debido al CTMA residual que podría haber quedado retenido en su estructura. Sin embargo, los resultados catalíticos (Figura 4.83) muestran como el material deslaminado, 30-MLHM-NH₂-CTMA-US, a pesar de presentar un área superior, manteniendo el mismo número de centros activos, presenta una menor actividad catalítica que el material de partida, alcanzado rendimientos al producto final de solo un 25% a las 30h de reacción, frente al 77% obtenido en presencia de 30-MLHM-NH₂ en el mismo tiempo de reacción. Esta menor actividad catalítica del material parcialmente deslaminado se debe probablemente a la acusada pérdida de cristalinidad detectada en las láminas individuales (ver difracción de rayos X, Figura 4.81c), tras una etapa de hinchamiento bajo fuertes condiciones alcalinas, una extracción ácida y una etapa final con ultrasonidos.

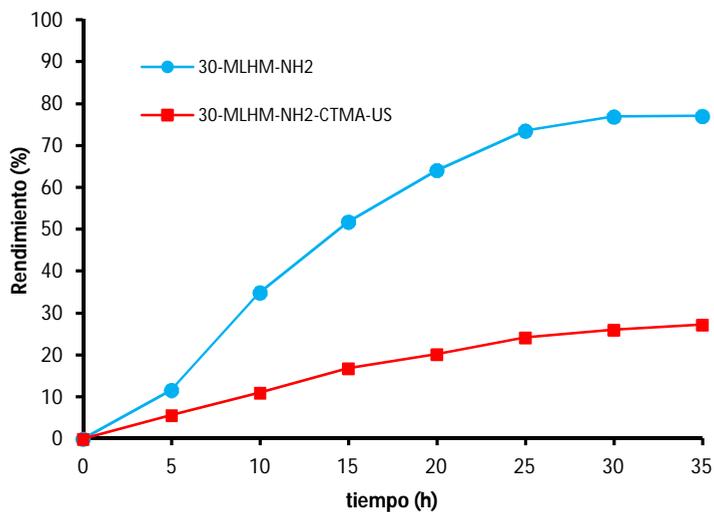


Figura 4.83. Resultados de la actividad catalítica para la reacción de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y dietil malonato en presencia de los materiales híbridos laminares: 30-MLHM-NH₂ (●) y 30-MLHM-NH₂-CTMA-US (■).

Por lo tanto, a pesar del tratamiento efectivo para la dispersión parcial de las láminas, con su consecuente incremento del área superficial y accesibilidad hacia los reactantes, no resultó ser, hasta el momento, un método óptimo para incrementar la actividad catalítica en las reacciones demandantes de basicidad aquí estudiadas. No obstante, debido a los avances alcanzados, en cuanto a la modificación de las propiedades texturales de los materiales híbridos laminares obtenidos, continúa siendo objeto de estudio y de optimización.

4.4.5 Estudio de las condiciones óptimas de oxidación del material híbrido bifuncional 30-MLHM-NH₂-SH/SO₃H

Con el objetivo de evitar múltiples etapas post-síntesis en la obtención del material híbrido bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H, se estudiaron las condiciones óptimas para llevar a cabo la oxidación de grupos tiol a grupos sulfónicos en una sola etapa, evitando así procesos previos y posteriores de protección y desprotección de los grupos amino. Para ello, se estudió su comportamiento catalítico en la reacción tándem que implica la hidrólisis del dimetilacetal de benzaldehído seguida de la condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo, cuando la etapa de oxidación ácida de los catalizadores bifuncionales empleados se llevó a cabo a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y distintas temperaturas. En la Tabla 4.21 se resumen las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y temperaturas en las que se obtuvo el material híbrido laminar bifuncional que era usado posteriormente como catalizador en la reacción tándem. Tal como se determinó mediante RMN de ¹³C, la oxidación de los grupos tiol a grupos sulfónicos utilizando una disolución etanólica de ácido sulfúrico, en presencia de centros amino, implica la formación de otras especies tales como grupos amino protonados (NH₃⁺) o grupos nitro (NO₂) (Figura 4.47f). Por este motivo, se determinaron las condiciones óptimas de oxidación a través de su comportamiento catalítico en dicha reacción cascada, intentándose maximizar la presencia de grupos sulfónicos ácidos y minimizar la presencia de especies nitro o amino protonadas.

Tabla 4.21. Condiciones de oxidación estudiadas para la obtención del catalizador híbrido bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H más activo.

Experimento	[H ₂ SO ₄] _{etanol} (mol/L)	Temperatura (°C)
O1	0.01	50
O2	0.02	50
O3	0.05	50
O4	0.02	Tamb
O5	0.02	70
O6	0.01	Tamb

En la Figura 4.84 se muestra la evolución de los distintos reactantes en el proceso en cascada que consta de hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel cuando se lleva a cabo en presencia del catalizador híbrido bifuncional oxidado en las condiciones O1, O2 y O3, especificadas en la Tabla 4.21, donde se mantiene constante la temperatura de oxidación a 50°C, analizando la influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la disolución etanólica. Tal como muestra la Figura 4.84a, en la primera etapa de la reacción, la conversión de dimetilacetal (DAB) alcanza valores similares para O1 y O2 a las 5 h de

reacción ($X_{DAB} \approx 80-90\%$), mientras que para O3, el empleo del catalizador MLHM oxidado con la mayor concentración de ácido sulfúrico, para el mismo tiempo de reacción, sólo implicaba el consumo del 55% del acetal. En la segunda etapa de la reacción, la cual es demandante de centros básicos, el mayor rendimiento a producto se obtuvo con O1, es decir, en las condiciones menos severas de oxidación, obteniendo un rendimiento al producto final del 92% a las 18 h de reacción, mientras que solo un 70% y un 51% se obtuvieron para O2 y O3, respectivamente (Figura 4.84c). Por lo que, el óptimo entre las tres condiciones de oxidación estudiadas, se encontró para O1, es decir, bajas concentraciones de H_2SO_4 son deseables para producir la oxidación de los grupos tiol a grupos sulfónicos sin generar un gran número de especies no deseadas e inactivas, para esta reacción, derivadas de los grupos amino presentes en la superficie de las láminas.

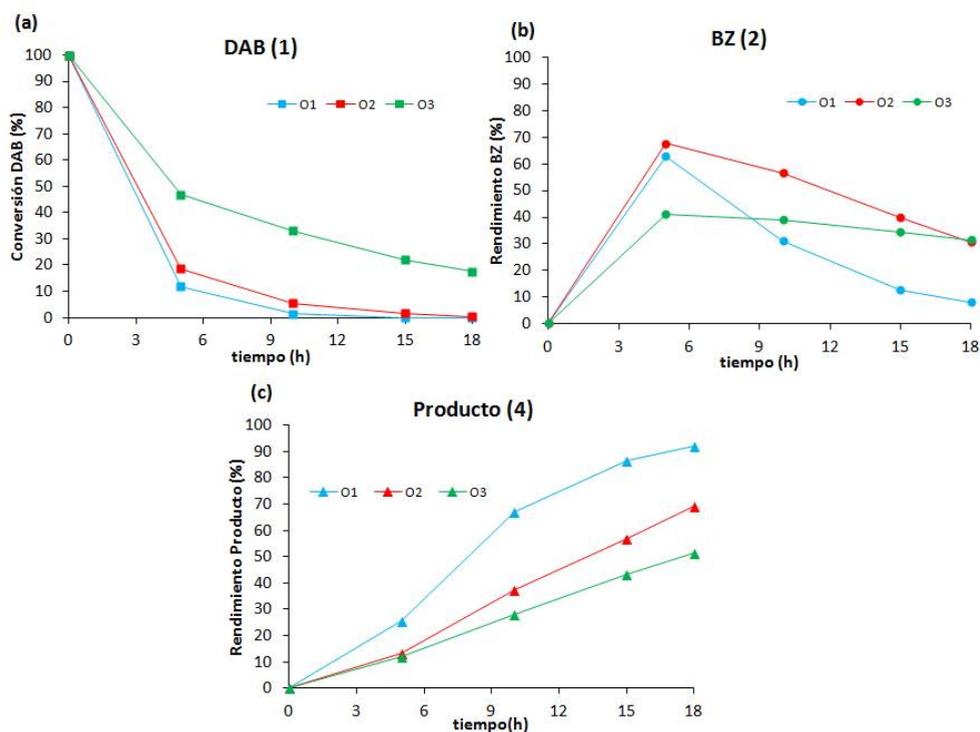


Figura 4.84. Actividad catalítica de la hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo llevada a cabo por el material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂-SO₃H oxidado en diferentes condiciones: (azul) O1: T=50°C, 0.01 M; (rojo) O2: T=50°C, 0.02 M y (verde) O3: T=50°C, 0.05 M. (a) Conversión del dimetilacetal de benzaldehído (DAB) (1), (b) Rendimiento de benzaldehído (BZ) (2) y (c) Rendimiento a producto final (4).

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

A continuación, se estudió la influencia de la temperatura para una concentración fija de ácido sulfúrico, concretamente, 0.02 M. Así, en la Figura 4.85 se muestra la evolución de los reactantes que intervienen en la reacción cascada cuando el catalizador bifuncional se oxidó en las condiciones O4, O2 y O5 (Tabla 4.21), correspondientes a temperatura ambiente, 50°C y 70°C, respectivamente.

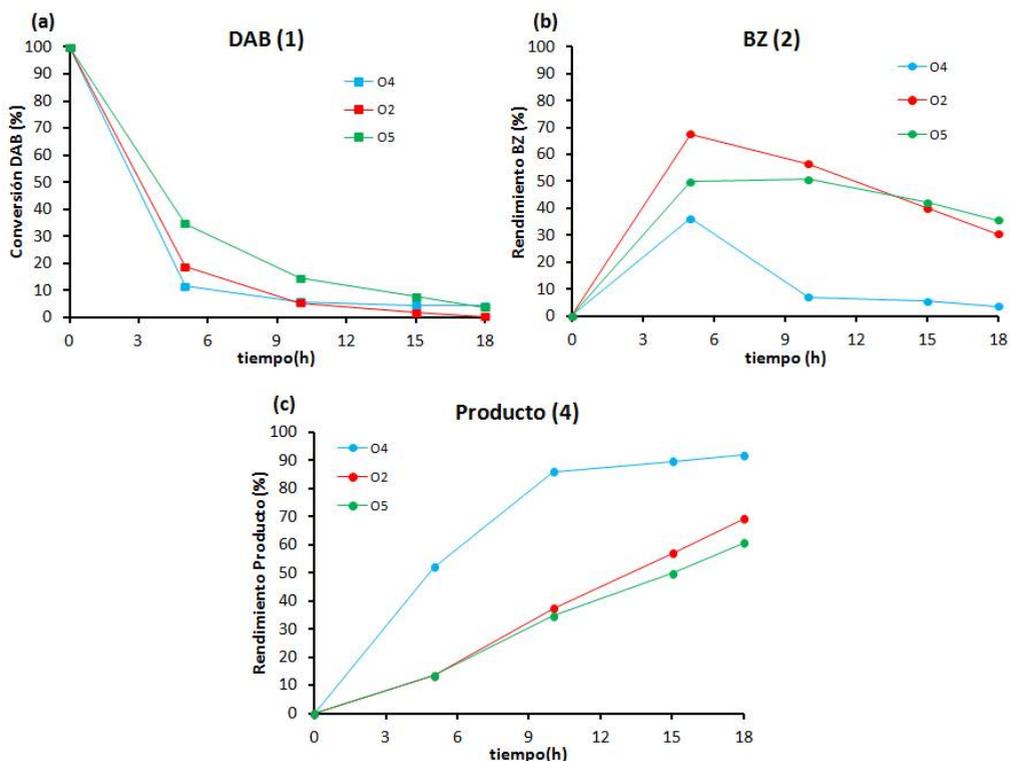


Figura 4.85. Actividad catalítica de la hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo llevada a cabo por el material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂-SO₃H oxidado en diferentes condiciones: (azul) O4: T=amb, 0.02 M; (rojo) O2: T=50°C, 0.02 M y (verde) O5: T=70°C, 0.02 M. (a) Conversión del dimetilacetal de benzaldehído (DAB) (1), (b) Rendimiento de benzaldehído (BZ) (2) y (c) Rendimiento a producto final (4).

Como muestra la Figura 4.85a, O4 y O2 alcanzan similares conversiones de dimetilacetal a las 5 h de reacción, alrededor de un 80-90%, mientras que O5, oxidada en las condiciones más severas en cuanto a temperatura (70°C), alcanza valores de conversión considerablemente inferiores, cercanos al 65%. En cambio, en la segunda etapa de la reacción, el catalizador oxidado en las condiciones menos severas (O4) produce un 92% de rendimiento a producto a las 18 h de reacción, mientras que O2 y O5 producen rendimientos bastante inferiores, no alcanzando el 70% en ninguno de los dos casos. Por tanto, se deduce que las condiciones más adecuadas de temperatura para la

oxidación son, una vez más, las menos severas entre las estudiadas, lo que corresponde a temperatura ambiente y 0.02 M de H_2SO_4 , favoreciendo la generación de materiales bifuncionales MLHM-NH₂-SO₃H más activos.

Dado que las mejores actividades catalíticas en la reacción cascada las presenta el catalizador MLHM oxidado en las condiciones menos severas (O1 y O4), se decidió reducir todavía más la concentración ácida (0.01 M), manteniendo constante la temperatura ambiente durante el proceso de oxidación (condiciones O6, Tabla 4.21). Así, en la Figura 4.86, se compara la actividad catalítica de los catalizadores oxidados en las condiciones O6 y O4, es decir, a temperatura ambiente y con una concentración de ácido sulfúrico de 0.01 M y 0.02 M, respectivamente.

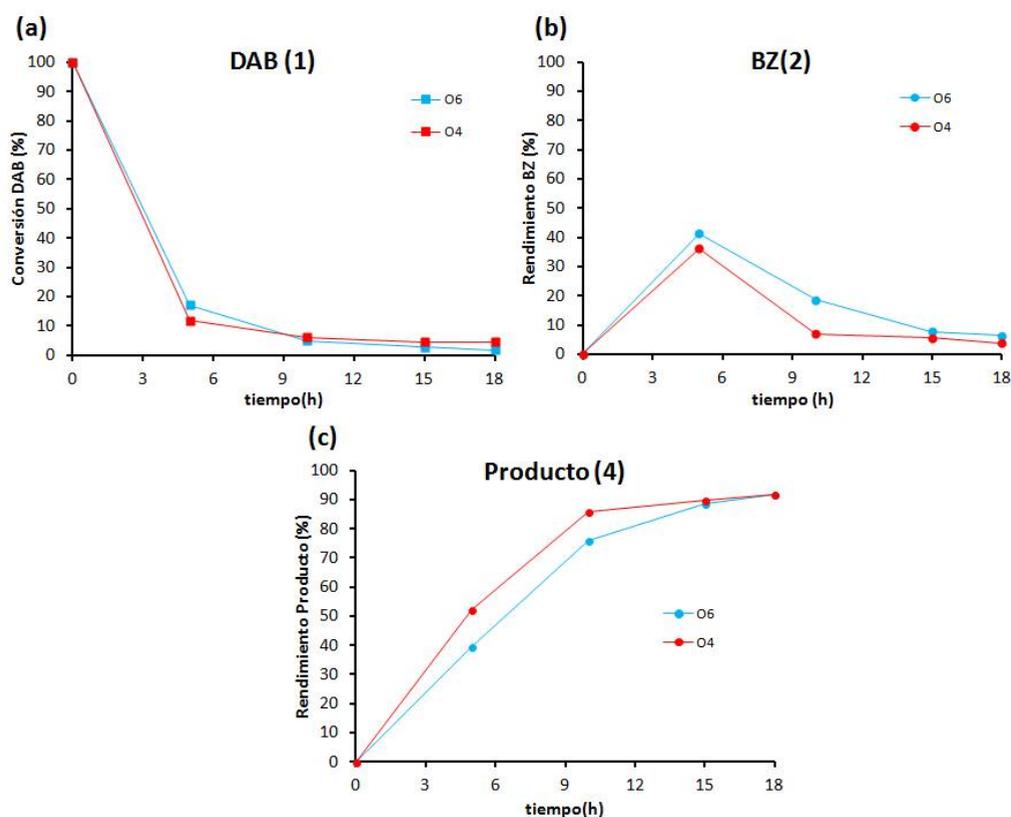


Figura 4.86. Actividad catalítica de la hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo llevada a cabo por el material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂-SO₃H oxidado en diferentes condiciones: (azul) O4: T=amb, 0.02 M; (rojo) O6: T=amb, 0.01 M. (a) Conversión del dimetilacetal de benzaldehído (DAB) (1), (b) Rendimiento de benzaldehído (BZ) (2) y (c) Rendimiento a producto final (4).

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

En este caso, ambos catalizadores presentan similares conversiones de dimetilacetil y semejantes rendimientos al producto final tras 18 h de reacción. Sin embargo, el material oxidado a Tamb y $[H_2SO_4]=0.02$ M (O4) presenta una velocidad inicial de reacción un poco más elevada, produciendo un 52% de rendimiento a producto tras 5 h de reacción, mientras que en el caso de O6 se alcanza un 39%. Por tanto, se puede afirmar que las condiciones óptimas de oxidación, para el catalizador híbrido bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H, las cuales maximizan la producción de grupos sulfónicos y minimizan la formación de grupos nitro inactivos corresponden a una concentración de ácido sulfúrico de 0.02 M en etanol a temperatura ambiente.

4.5 Conclusiones

- Se ha llevado a cabo la síntesis hidrotermal en un solo paso, en medio alcalino y en ausencia de agentes directores de estructura de una nueva familia de materiales híbridos monolaminares denominados MLHM. Estos materiales laminares orgánicos-inorgánicos están formados por láminas ordenadas orgánicas-aluminosilíceas, no conectadas entre sí, que contienen grupos activos amino y/o sulfónicos terminales localizados en el espacio interlaminar.
- La intercalación directa de grupos amino terminales en el espacio interlaminar de los materiales híbridos MLHM, a partir de los precursores organosilíceos APTMS y TEMS (x -MLHM-NH₂), permite la obtención de catalizadores básicos, activos y reutilizables en reacciones demandantes de basicidad, tales como la condensación de Knoevenagel y la reacción de Henry. Concretamente, el catalizador 50-MLHM-NH₂, sintetizado con un 50% de moles de APTMS respecto a los moles totales de SiO₂, resultó ser el catalizador básico más activo y selectivo de los materiales MLHM estudiados a lo largo de esta Tesis.
- La intercalación directa de grupos amino terminales en el espacio interlaminar de los materiales híbridos MLHM, a partir de los precursores organosilíceos AEAPTMS y TEMS (x -MLHM-NH-NH₂), supone la obtención de materiales híbridos laminares con menor actividad y capacidad básica que los denominados x -MLHM-NH₂. Esta baja actividad es consecuencia de un exceso de fragmentos orgánicos de gran tamaño en el espacio que separa dos láminas contiguas, dando lugar a la formación de materiales menos homogéneos, con cristalinidad más baja y con más restricciones hacia los sustratos del proceso de reacción.
- La intercalación directa de grupos tiol terminales en el espacio interlaminar de los materiales MLHM, a partir de los precursores organosilíceos MPTMS y TEMS, junto con las condiciones apropiadas de oxidación, permite la obtención de catalizadores que contienen grupos sulfónicos ácidos, activos y reutilizables en reacciones demandantes de acidez, tales como la hidrólisis de acetales y la acetalización de aldehídos. Concretamente, el catalizador 50-MLHM-SO₃H, sintetizado con un 50% de moles de MPTMS respecto a los moles totales de SiO₂, resultó ser el óptimo entre la familia de los materiales x -MLHM-SH obtenida, ya que con la mitad de grupos tioles que el material 100-MLHM-SH, sintetizado con un 100% de moles de MPTMS, mostró similares rendimientos al producto final tras la etapa ácida de oxidación.

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

- La intercalación directa y simultánea de grupos amino y tiol en el espacio interlaminar de los materiales híbridos laminares MLHM a partir de los precursores organosilíceos APTMS, MPTMS y TEMS, junto con las condiciones apropiadas de oxidación, que evitan etapas adicionales de protección de los grupos básicos y que no modifican su naturaleza laminar, permite la obtención de catalizadores ácido-base, activos y reutilizables en reacciones tándem o cascada en un solo paso. Concretamente, el catalizador 30-MLHM-NH₂-SO₃H, sintetizado con un 30% de moles de APTMS y un 30% de moles de MPTMS respecto a los moles totales de SiO₂, confirmó la cohabitación efectiva de grupos ácidos y básicos a través de su alta actividad catalítica en las reacciones tándem o cascada que implican la hidrólisis de un acetal seguida de una condensación de Knoevenagel o la reacción de Henry.
- El uso durante la síntesis hidrotermal de aproximadamente un 50% de moles de SiO₂ en forma de APTMS, MPTMS o combinación de ambos, respecto a los moles total de SiO₂, favorece la formación de los catalizadores MLHM más activos para llevar a cabo reacciones de acetalización, de formación de enlaces C-C y reacciones tándem, donde son necesarios centros ácidos, básicos y ácido-base que actúen de forma cooperativa, respectivamente.
- La efectiva deslaminación de los materiales MLHM a través del hinchamiento con CTMAOH y posterior extracción ácida combinada con ultrasonidos, permitiría la obtención de materiales con mayores áreas superficiales que los materiales de partida. Sin embargo, ofrecen una menor actividad catalítica debido al deterioro de su estructura por las severas condiciones del tratamiento de exfoliación.
- Los resultados obtenidos suponen un importante avance en el desarrollo de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos bifuncionales basados en láminas ordenadas organoaluminosilíceas con diferentes funciones estabilizadas en el espacio interlaminar, abriendo la posibilidad de generar nuevos sólidos multifuncionales a partir de precursores organosilíceos adecuados mediante la síntesis directa hidrotermal en una sola etapa.

4.6 Referencias

- [1] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Editors, Handbook of Layered Materials, Marcel Dekker, Inc.2004.
- [2] M.S. Whittingham, A.J. Jacobson, Editors, Intercalation Chemistry, Academic Press1982.
- [3] D.W. Bruce, D. O'Hare, Inorganic Materials, 2nd Edition, Wiley1997.
- [4] R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, Pillared clays and pillared layered solids, Pure Appl. Chem., 71 (1999) 2367-2371.
- [5] T.J. Pinnavaia, NANOPOROUS LAYERED MATERIALS, in: L.V. Interrante, L.A. Caspar, A.B. Ellis (Eds.) Materials Chemistry: An Emerging Discipline1995, pp. 283-300.
- [6] T.J. Pinnavaia, Intercalated clay catalysts, Science (Washington, D. C., 1883-), 220 (1983) 365-371.
- [7] C.J.B. Mott, Clay minerals - an introduction, Catal. Today, 2 (1988) 199-208.
- [8] M. Chorom, P. Rengasamy, Effect of heating on swelling and dispersion of different cationic forms of a smectite, Clays Clay Miner., 44 (1996) 783-790.
- [9] K. Tamura, H. Nakazawa, Intercalation of N-alkyltrimethylammonium into swelling fluoro-mica, Clays Clay Miner., 44 (1996) 501-505.
- [10] O.-Y. Kwon, S.-Y. Jeong, J.-K. Suh, B.-H. Ryu, J.-M. Lee, Effect of organic solvents in the intercalation of octylamine into H-magadiite, J. Colloid Interface Sci., 177 (1996) 677-680.
- [11] R.M. Barrer, D.M. MacLeod, Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetraalkyl ammonium montmorillonites, Trans. Faraday Soc., 51 (1955) 1290-1300.
- [12] N. Lahav, U. Shani, J. Shabtai, Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite, Clays Clay Miner., 26 (1978) 107-115.
- [13] D.E.W. Vaughan, Pillared clays - a historical perspective, Catal. Today, 2 (1988) 187-198.
- [14] G.J.J. Bartley, Zirconium pillared clays, Catal. Today, 2 (1988) 233-241.
- [15] S.M. Bradley, R.A. Kydd, Gallium (Ga13), aluminum (Al13), gallium-aluminum (GaAl12), and chromium-pillared montmorillonites: acidity and reactivity for cumene conversion, J. Catal., 141 (1993) 239-249.
- [16] S. Yamanaka, M. Hattori, Iron oxide pillared clay, Catal. Today, 2 (1988) 261-270.
- [17] H.L. Del Castillo, P. Grange, Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite, Appl. Catal., A, 103 (1993) 23-34.
- [18] T. Endo, M.M. Mortland, T.J. Pinnavaia, Intercalation of silica in smectite, Clays Clay Miner., 28 (1980) 105-110.
- [19] G. Fetter, D. Tichit, L.C. De Menorval, F. Figueras, Characterization of montmorillonites pillared by cationic silicon species using ¹²⁹Xenon-NMR spectroscopy, Appl. Catal., 65 (1990) L1-L4.
- [20] M.A. Vicente, A. Gil, F. Bergaya, Chapter 10.5 - Pillared Clays and Clay Minerals, in: B. Faïza, L. Gerhard (Eds.) Developments in Clay Science, Elsevier2013, pp. 523-557.
- [21] I.D. Johnson, T.A. Werpy, T.J. Pinnavaia, Tubular silicate-layered silicate intercalation compounds: a new family of pillared clays, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 8545-8547.
- [22] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, Nature (London), 359 (1992) 710-712.
- [23] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, a. et, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834-10843.
- [24] M.E. Landis, B.A. Aufdembrink, P. Chu, I.D. Johnson, G.W. Kirker, M.K. Rubin, Preparation of molecular sieves from dense layered metal oxides, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 3189-3190.
- [25] A. Galarneau, A. Barodawalla, T.J. Pinnavaia, Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis, Nature (London), 374 (1995) 529-531.
- [26] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, Catal. Today, 11 (1991) 173-301.

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

- [27] M. Chibwe, J.B. Valim, W. Jones, The synthesis, characteristics and applications of layered double hydroxides, NATO ASI Ser., Ser. C, 400 (1993) 191-206.
- [28] G. Lagaly, K. Beneke, Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non-clay layer compounds, *Colloid Polym. Sci.*, 269 (1991) 1198-1211.
- [29] M.A. Drezdson, Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4628-4632.
- [30] H.C.B. Hansen, R.M. Taylor, The use of glycerol intercalates in the exchange of carbonate ion(2-) with sulfate ion(2-), nitrate ion(2-), or chlorine ion(1-) in pyroaurite-type compounds, *Clay Miner.*, 26 (1991) 311-327.
- [31] T. Kwon, T.J. Pinnavaia, Synthesis and properties of anionic clays pillared by [XM12O40]_n-Keggin ions, *J. Mol. Catal.*, 74 (1992) 23-33.
- [32] J. Twu, P.K. Dutta, Decavanadate ion-pillared hydrotalcite: spectroscopic studies of the thermal decomposition process, *J. Catal.*, 124 (1990) 503-510.
- [33] A. Corma, F. Rey, J.M. Thomas, G. Sankar, G.N. Greaves, A. Cervilla, E. Llopis, A. Ribera, On the atomic environment and the mode of action of the catalytic center in an intercalated oxomolybdenum complex [MoO₂{O₂CC(S)Ph₂}₂]₂- for oxygen-transfer reactions, *Chem. Commun. (Cambridge)*, (1996) 1613-1614.
- [34] V.I. Iliev, A.I. Ileva, L.D. Dimitrov, Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by cobalt(II)-phthalocyanine complexes intercalated in layered double hydroxides, *Appl. Catal.*, A, 126 (1995) 333-340.
- [35] T. Tatsumi, K. Yamamoto, H. Tajima, H. Tominaga, Shape-selective epoxidation of alkenes catalyzed by polyoxometalate-intercalated hydrotalcite, *Chem. Lett.*, (1992) 815-818.
- [36] M.E. Perez-Bernal, R. Ruano-Casero, T.J. Pinnavaia, Catalytic autoxidation of 1-decanethiol by cobalt(II) phthalocyaninetetrasulfonate intercalated in a layered double hydroxide, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 55-61.
- [37] K. Kuma, W. Paplawsky, B. Gedulin, G. Arrhenius, Mixed-valence hydroxides as bioorganic host minerals, *Origins Life Evol. Biosphere*, 19 (1989) 573-602.
- [38] V. Rives, M. Angeles Ulibarri, Layered double hydroxides intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, *Coord. Chem. Rev.*, 181 (1999) 61-120.
- [39] J.M. Troup, A. Clearfield, Mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 20. Refinement of the crystal structure of α -zirconium phosphate, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3311-3314.
- [40] A. Clearfield, B.D. Roberts, Pillaring of layered zirconium and titanium phosphates, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3237-3240.
- [41] A. Clearfield, H.P. Perry, K.J. Gagnon, Porous pillared clays and layered phosphates, Elsevier B.V., 2013, pp. 169-211.
- [42] G. Alberti, U. Costantino, R. Vivani, P. Zappelli, Preparation of zirconium diphosphonate-phosphites with a narrow distribution of mesopores, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 233 (1991) 101-106.
- [43] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J.L.G. Fierro, A. Jimenez Lopez, P. Olivera Pastor, P. Maireles Torres, Catalytic activity of layered α -(tin or zirconium) phosphates and chromia-pillared derivatives for isopropyl alcohol decomposition, *Appl. Catal.*, A, 92 (1992) 81-92.
- [44] G. Alberti, R. Vivani, F. Marmottini, P. Zappelli, Microporous solids based on pillared metal(IV) phosphates and phosphonates, *J. Porous Mater.*, 5 (1998) 205-220.
- [45] U. Brenn, H. Ernst, D. Freude, R. Herrmann, R. Jahnig, H.G. Karge, J. Karger, T. König, B. Madler, U.T. Pingel, D. Prochnow, W. Schwieger, Synthesis and characterization of the layered sodium silicate ilerite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 40 (2000) 43-52.
- [46] U. Brenn, W. Schwieger, K. Wuttig, Rearrangement of cationic surfactants in magadiite, *Colloid Polym. Sci.*, 277 (1999) 394-399.

Capítulo 4- Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

- [47] W.L. Ijdo, T. Lee, T.J. Pinnavaia, Regularly interstratified layered silicate heterostructures. Precursors to pillared rectorite-like intercalates, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.), 8 (1996) 79-83.
- [48] K. Kosuge, A. Tsunashima, New silica-pillared material prepared from the layered silicic acid of ilerite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 2427-2428.
- [49] E. Ruiz-Hitzky, J.M. Rojo, Intracrystalline grafting on layer silicic acids, *Nature* (London), 287 (1980) 28-30.
- [50] D. Mochizuki, A. Shimojima, T. Imagawa, K. Kuroda, Molecular Manipulation of Two- and Three-Dimensional Silica Nanostructures by Alkoxysilylation of a Layered Silicate Octosilicate and Subsequent Hydrolysis of Alkoxy Groups, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 7183-7191.
- [51] U. Diaz, A. Cantin, T. Garcia, A. Corma, Layered hybrid materials with nanotechnological applications: use of disilane precursors as pillaring agents, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174A (2008) 337-340.
- [52] U. Diaz, A. Cantin, A. Corma, Novel Layered Organic-Inorganic Hybrid Materials with Bridged Silsesquioxanes as Pillars, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 3686-3693.
- [53] U. Diaz, A. Corma, Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile functional solids, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 10292-10316.
- [54] G. Bellussi, R. Millini, E. Montanari, A. Carati, C. Rizzo, W.O. Parker, G. Cruciani, A.d. Angelis, L. Bonoldi, S. Zanardi, A highly crystalline microporous hybrid organic-inorganic aluminosilicate resembling the AFI-type zeolite, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 7356-7358.
- [55] A. Gaona, J.M. Moreno, A. Veltý, U. Diaz, A. Corma, One-pot synthesis of hierarchical porous layered hybrid materials based on aluminosilicate sheets and organic functional pillars, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 19360-19375.
- [56] W. Hou, Q. Yan, X. Fu, Preparation of silica-pillared layered tetratitanate with a high surface area, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1371-1372.
- [57] M.A. Roberts, G. Sankar, J.M. Thomas, R.H. Jones, H. Du, J. Chen, W. Pang, R. Xu, Synthesis and structure of a layered titanosilicate catalyst with five-coordinate titanium, *Nature* (London), 381 (1996) 401-404.
- [58] J.N. Kondo, S. Shibata, Y. Ebina, K. Domen, A. Tanaka, Preparation of a SiO₂-Pillared K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O₄ and IR Study of N₂ Adsorption, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 16043-16046.
- [59] K.-W. Park, J.H. Jung, J.D. Kim, S.-K. Kim, O.-Y. Kwon, Preparation of mesoporous silica-pillared H⁺-titanosilicates, *Microporous Mesoporous Mater.*, 118 (2009) 100-105.
- [60] W.J. Roth, D.L. Dorset, G.J. Kennedy, Discovery of new MWW family zeolite EMM-10: Identification of EMM-10P as the missing MWW precursor with disordered layers, *Microporous Mesoporous Mater.*, 142 (2011) 168-177.
- [61] W.J. Roth, D.L. Dorset, Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks, *Microporous Mesoporous Mater.*, 142 (2011) 32-36.
- [62] M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems, *Science*, 264 (1994) 1910-1913.
- [63] L. Schreyeck, P. Caullet, J.-C. Mougénel, J.-L. Guth, B. Marler, A layered microporous aluminosilicate precursor of FER-type zeolite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 2187-2188.
- [64] A. Corma, V. Fornes, U. Diaz, ITQ-18 a new delaminated stable zeolite, *Chem. Commun.* (Cambridge, U. K.), (2001) 2642-2643.
- [65] A. Corma, C. Corell, J. Perez-Pariente, Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite, *Zeolites*, 15 (1995) 2-8.
- [66] L. Schreyeck, P. Caullet, J.C. Mougénel, J.L. Guth, B. Marler, PREFER: a new layered (alumino)silicate precursor of FER-type zeolite, *Microporous Mater.*, 6 (1996) 259-271.

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

- [67] S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, M. Brunelli, Crystal structure determination of zeolite Nu-6(2) and its layered precursor Nu-6(1), *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004) 4933-4937.
- [68] W.J. Roth, C.T. Kresge, J.C. Vartuli, M.E. Leonowicz, A.S. Fung, S.B. McCullen, MCM-36: The first pillared molecular sieve with zeolite properties, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94 (1995) 301-308.
- [69] Y.J. He, G.S. Nivarthi, F. Eder, K. Seshan, J.A. Lercher, Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36, *Microporous Mesoporous Mater.*, 25 (1998) 207-224.
- [70] A. Corma, V. Fornes, J. Martínez-Triguero, S.B. Pergher, Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses, *J. Catal.*, 186 (1999) 57-63.
- [71] A. Chica Lara, A. Corma Canos, V. Fornes Segui, U. Diaz Morales, Microporous-mesoporous acid oxide ITQ-36 and its preparation for use as hydrocarbon conversion catalysts, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Spain; Universidad Politécnica de Valencia. 2000, pp. 19 pp.
- [72] W.J. Roth, C.T. Kresge, Intercalation chemistry of NU-6(1), the layered precursor to zeolite NSI, leading to the pillared zeolite MCM-39(Si), *Microporous Mesoporous Mater.*, 144 (2011) 158-161.
- [73] W.J. Roth, J.C. Vartuli, C.T. Kresge, Characterization of mesoporous molecular sieves: differences between M41S and pillared layered zeolites, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 129 (2000) 501-508.
- [74] J.-O. Barth, J. Kornatowski, J.A. Lercher, Synthesis of new MCM-36 derivatives pillared with alumina or magnesia-alumina, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 369-373.
- [75] J.-O. Barth, A. Jentys, E.F. Iliopoulou, I.A. Vasalos, J.A. Lercher, Novel derivatives of MCM-36 as catalysts for the reduction of nitrogen oxides from FCC regenerator flue gas streams, *J. Catal.*, 227 (2004) 117-129.
- [76] J. Kornatowski, J.O. Barth, J.A. Lercher, New modifications of layered MCM-36 molecular sieve pillared with various mixed oxides: Facts and perspectives, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 156 (2005) 349-356.
- [77] J.-O. Barth, A. Jentys, J. Kornatowski, J.A. Lercher, Control of Acid-Base Properties of New Nanocomposite Derivatives of MCM-36 by Mixed Oxide Pillaring, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 724-730.
- [78] R. Schenkel, J.O. Barth, J. Kornatowski, A. Jentys, J.A. Lercher, Adsorption of methanol on MCM-36 derivatives with strong acid and base sites, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154B (2004) 1598-1605.
- [79] J.O. Barth, R. Schenkel, J. Kornatowski, J.A. Lercher, Ion exchange of alkali metals and control of acidic/basic properties of MCM-22 and MCM-36, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 1525-1533.
- [80] S. Maheshwari, E. Jordan, S. Kumar, F.S. Bates, R.L. Penn, D.F. Shantz, M. Tsapatsis, Layer Structure Preservation during Swelling, Pillaring, and Exfoliation of a Zeolite Precursor, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 1507-1516.
- [81] D.-X. Liu, A. Bhan, M. Tsapatsis, S. Al Hashimi, Catalytic Behavior of Bronsted Acid Sites in MWW and MFI Zeolites with Dual Meso- and Microporosity, *ACS Catal.*, 1 (2011) 7-17.
- [82] A. Corma, *Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions*, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)*, 95 (1995) 559-614.
- [83] P. Wu, Q. Kan, D. Wang, H. Xing, M. Jia, T. Wu, The synthesis of Mo/H-MCM-36 catalyst and its catalytic behavior in methane non-oxidative aromatization, *Catal. Commun.*, 6 (2005) 449-454.
- [84] M. Lallemand, O.A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio, *Appl. Catal., A*, 338 (2008) 37-43.
- [85] M. Lallemand, O.A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, Ni-MCM-36 and Ni-MCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174B (2008) 1139-1142.
- [86] A. Lacarriere, F. Luck, D. Swierczynski, F. Fajula, V. Hulea, Methanol to hydrocarbons over zeolites with MWW topology: Effect of zeolite texture and acidity, *Appl. Catal., A*, 402 (2011) 208-217.

- [87] J. Barth, A. Jentys, J.A. Lercher, Development of novel catalytic additives for the in situ reduction of NO_x from fluid catalytic cracking units, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154C (2004) 2441-2448.
- [88] A. Corma, U. Díaz, T. García, G. Sastre, A. Velty, Multifunctional Hybrid Organic-Inorganic Catalytic Materials with a Hierarchical System of Well-Defined Micro- and Mesopores, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 15011-15021.
- [89] S. Pergher, Universitat Politècnica de València, Instituto de Tecnología Química 1997.
- [90] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M.G. Kanatzidis, M.S. Strano, J.N. Coleman, Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 340 (2013) 1420.
- [91] W.J. Roth, B. Gil, W. Makowski, B. Marszalek, P. Eliasova, Layer like porous materials with hierarchical structure, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 3400-3438.
- [92] P.F. Luckham, S. Rossi, The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 82 (1999) 43-92.
- [93] G. Alberti, C. Dionigi, E. Giontella, S. Murcia-Mascaros, R. Vivani, Formation of colloidal dispersions of layered γ -zirconium phosphate in water/acetone mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, 188 (1997) 27-31.
- [94] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, Macromolecule-like Aspects for a Colloidal Suspension of an Exfoliated Titanate. Pairwise Association of Nanosheets and Dynamic Reassembling Process Initiated from It, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 8329-8335.
- [95] A. Corma, M.S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A.V. Orchilles, Cracking activity and hydrothermal stability of MCM-41 and its comparison with amorphous silica-alumina and a USY zeolite, *J. Catal.*, 159 (1996) 375-382.
- [96] A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates, *J. Catal.*, 148 (1994) 569-574.
- [97] R. Burch, Introduction, *Catal. Today*, 2 (1988) 185-186.
- [98] A. Corma Canos, V. Fornes Segui, S.B. Castella Pergher, Oxide materials and catalyst compositions containing them, Shell Internationale Research Maatschappij BV, Neth. . 1997, pp. 31 pp.
- [99] A. Corma, V. Fornes, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts, *Nature*, 396 (1998) 353-356.
- [100] A. Corma, V. Fornes, J.M. Guil, S. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, Preparation, characterization and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 38 (2000) 301-309.
- [101] A. Corma, U. Diaz, V. Fornes, J.M. Guil, J. Martinez-Triguero, E.J. Creighton, Characterization and catalytic cracking activity of MCM-22 and MCM-56 compared with ITQ-2, *J. Catal.*, 191 (2000) 218-224.
- [102] G. Sastre, C.R.A. Catlow, A. Chica, A. Corma, Molecular Dynamics of C₇ Hydrocarbon Diffusion in ITQ-2. The Benefit of Zeolite Structures Containing Accessible Pockets, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 416-422.
- [103] I. Ogino, M.M. Nigra, S.-J. Hwang, J.-M. Ha, T. Rea, S.I. Zones, A. Katz, Delamination of Layered Zeolite Precursors under Mild Conditions: Synthesis of UCB-1 via Fluoride/Chloride Anion-Promoted Exfoliation, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 3288-3291.
- [104] P. Wu, D. Nuntasri, J. Ruan, Y. Liu, M. He, W. Fan, O. Terasaki, T. Tatsumi, Delamination of Ti-MWW and High Efficiency in Epoxidation of Alkenes with Various Molecular Sizes, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 19126-19131.
- [105] A. Corma, U. Diaz, V. Fornes, J.L. Jorda, M. Domine, F. Rey, Ti/ITQ-2, a new material highly active and selective for the epoxidation of olefins with organic hydroperoxides, *Chem. Commun. (Cambridge)*, (1999) 779-780.
- [106] W. Adam, A. Corma, H. Garcia, O. Weichold, Titanium-catalyzed heterogeneous oxidations of silanes, chiral allylic alcohols, 3-alkylcyclohexenes, and thianthrene 5-oxide: a comparison of the

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

reactivities and selectivities for the large-pore zeolite Ti- β , the mesoporous Ti-MCM-41, and the layered aluminosilicate Ti-ITQ-2, *J. Catal.*, 196 (2000) 339-344.

[107] P. Serna, L.A. Baumes, M. Moliner, A. Corma, Combining high-throughput experimentation, advanced data modeling and fundamental knowledge to develop catalysts for the epoxidation of large olefins and fatty esters, *J. Catal.*, 258 (2008) 25-34.

[108] L.A. Baumes, P. Serna, A. Corma, Merging traditional and high-throughput approaches results in efficient design, synthesis and screening of catalysts for an industrial process, *Appl. Catal., A*, 381 (2010) 197-208.

[109] A.S. Fung, S.L. Lawton, W.J. Roth, Synthetic layered MCM-56, its synthesis and use, Mobil Oil Corp., USA . 1994, pp. 15 pp.

[110] G.G. Juttu, R.F. Lobo, Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.*, 40 (2000) 9-23.

[111] P.P. Yang, J.F. Yu, Z.L. Wang, M.P. Xu, Q.S. Liu, X.W. Yang, T.H. Wu, Preparation, characterization of MCM-56 and catalytic activity in one-step synthesis of MIBK from acetone, *Catal. Commun.*, 6 (2005) 107-111.

[112] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, M. Moliner, C. Martinez, Discovery of a new catalytically active and selective zeolite (ITQ-30) by high-throughput synthesis techniques, *J. Catal.*, 241 (2006) 312-318.

[113] C. Baleizão, B. Gigante, M.J. Sabater, H. Garcia, A. Corma, On the activity of chiral chromium salen complexes covalently bound to solid silicates for the enantioselective epoxide ring opening, *Applied Catalysis A: General*, 228 (2002) 279-288.

[114] V. Ayala, A. Corma, M. Iglesias, J.A. Rincón, F. Sánchez, Hybrid organic—inorganic catalysts: a cooperative effect between support, and palladium and nickel salen complexes on catalytic hydrogenation of imines, *J. Catal.*, 224 (2004) 170-177.

[115] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, Pd(II)-Schiff Base Complexes Heterogenised on MCM-41 and Delaminated Zeolites as Efficient and Recyclable Catalysts for the Heck Reaction, *Adv. Synth. Catal.*, 346 (2004) 1758-1764.

[116] A. Corma, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, A. Monge, S. Pérez-Ferreras, F. Sánchez, New Heterogenized Gold(I)-Heterocyclic Carbene Complexes as Reusable Catalysts in Hydrogenation and Cross-Coupling Reactions, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006) 1899-1907.

[117] A. Fuerte, A. Corma, M. Iglesias, E. Morales, F. Sanchez, A cooperative effect between support and the heterogenised metalloporphyrins on electrocatalytic oxygen reduction, *Catal. Lett.*, 101 (2005) 99-103.

[118] A. Fuerte, A. Corma, M. Iglesias, E. Morales, F. Sanchez, Approaches to the synthesis of heterogenised metalloporphyrins, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 246 (2006) 109-117.

[119] A. Corma, V. Fornes, F. Rey, Delaminated Zeolites: An Efficient Support for Enzymes, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 71-74.

[120] A. Corma, U. Diaz, B. Ferrer, V. Fornes, M.S. Galletero, H. Garcia, Controlling the Emission of Blue-Emitting Complexes by Encapsulation within Zeolite Cavities, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 1170-1176.

[121] A. Corma, M.S. Galletero, H. Garcia, E. Palomares, F. Rey, Pyrene covalently anchored on a large external surface area zeolite as a selective heterogeneous sensor for iodide, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, (2002) 1100-1101.

[122] S.-T. Yang, J.-Y. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, CO₂ capture over amine-functionalized MCM-22, MCM-36 and ITQ-2, *Fuel*, 97 (2012) 435-442.

[123] A. Corma Canos, A. Chica Lara, U. Diaz Morales, V. Fornes Segui, Delaminated microporous solid, BP Oil International Limited, UK . 2000, pp. 33 pp.

[124] A. Corma Canos, V. Fornes Segui, U. Diaz Morales, Microporous acidic oxide with catalytic properties. ITQ-18, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Spain; Universidad Politécnica de Valencia . 2001, pp. 21 pp.

Capítulo 4- Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

- [125] A. Corma Canos, U. Diaz Morales, V. Fornes Segui, A microporous crystalline zeolite material (ITQ-20) and a production method thereof, Consejo Superior De Investigaciones Cientificas, Spain; Universidad Politecnica De Valencia . 2002, pp. 29 pp.
- [126] A. Corma, U. Diaz, M.E. Domine, V. Fornés, New Aluminosilicate and Titanosilicate Delaminated Materials Active for Acid Catalysis, and Oxidation Reactions Using H₂O₂, Journal of the American Chemical Society, 122 (2000) 2804-2809.
- [127] A. Corma, U. Diaz, M.E. Domine, V. Fornes, AlITQ-6 and TiITQ-6: synthesis, characterization, and catalytic activity, Angew. Chem., Int. Ed., 39 (2000) 1499-1501.
- [128] A. Corma, U. Diaz, M.E. Domine, V. Fornes, Ti-ferrierite and TiITQ-6: synthesis and catalytic activity for the epoxidation of olefins with H₂O₂, Chem. Commun. (Cambridge), (2000) 137-138.
- [129] C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, Pd(II)-Schiff base complexes heterogenised on MCM-41 and delaminated zeolites as efficient and recyclable catalysts for the Heck reaction, Adv. Synth. Catal., 346 (2004) 1758-1764.
- [130] A. Corma, V. Fornes, J.L. Jorda, F. Rey, R. Fernandez-Lafuente, J.M. Guisan, C. Mateo, Electrostatic and covalent immobilisation of enzymes on ITQ-6 delaminated zeolitic materials, Chem. Commun. (Cambridge, U. K.), (2001) 419-420.
- [131] J.F. Da Costa-Serra, A. Chica, Bioethanol steam reforming on Co/ITQ-18 catalyst: Effect of the crystalline structure of the delaminated zeolite ITQ-18, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 3862-3869.
- [132] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts, Nature, 461 (2009) 246-249.
- [133] W. Park, D. Yu, K. Na, K.E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, R. Ryoo, Hierarchically Structure-Directing Effect of Multi-Ammonium Surfactants for the Generation of MFI Zeolite Nanosheets, Chem. Mater., 23 (2011) 5131-5137.
- [134] J. Weitkamp, L. Puppe, Editors, Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications, Springer 1999.
- [135] K. Na, W. Park, Y. Seo, R. Ryoo, Disordered Assembly of MFI Zeolite Nanosheets with a Large Volume of Intersheet Mesopores, Chem. Mater., 23 (2011) 1273-1279.
- [136] K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, Pillared MFI Zeolite Nanosheets of a Single-Unit-Cell Thickness, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 4169-4177.
- [137] D. Xu, Y. Ma, Z. Jing, L. Han, B. Singh, J. Feng, X. Shen, F. Cao, P. Oleynikov, H. Sun, O. Terasaki, S. Che, π - π interaction of aromatic groups in amphiphilic molecules directing for single-crystalline mesostructured zeolite nanosheets, Nat. Commun., 5 (2014) 4262.
- [138] J. Jung, C. Jo, K. Cho, R. Ryoo, Zeolite nanosheet of a single-pore thickness generated by a zeolite-structure-directing surfactant, J. Mater. Chem., 22 (2012) 4637-4640.
- [139] B. Liu, Q. Duan, C. Li, Z. Zhu, H. Xi, Y. Qian, Template synthesis of the hierarchically structured MFI zeolite with nanosheet frameworks and tailored structure, New J. Chem., 38 (2014) 4380-4387.
- [140] B.K. Singh, D. Xu, L. Han, J. Ding, Y. Wang, S. Che, Synthesis of Single-Crystalline Mesoporous ZSM-5 with Three-Dimensional Pores via the Self-Assembly of a Designed Triply Branched Cationic Surfactant, Chem. Mater., 26 (2014) 7183-7188.
- [141] X. Zhang, D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K.A. Cychoz, K.V. Agrawal, Y. Al Wahedi, A. Bhan, S. Al Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes, M. Tsapatsis, Synthesis of Self-Pillared Zeolite Nanosheets by Repetitive Branching, Science (Washington, DC, U. S.), 336 (2012) 1684-1687.
- [142] J.J.E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, New Hybrid Organic-Inorganic Solids with Helical Morphology via H-Bond Mediated Sol-Gel Hydrolysis of Silyl Derivatives of Chiral (R,R)- or (S,S)-Diureidocyclohexane, Journal of the American Chemical Society, 123 (2001) 1509-1510.
- [143] N. Liu, K. Yu, B. Smarsly, D.R. Dunphy, Y.-B. Jiang, C.J. Brinker, Self-Directed Assembly of Photoactive Hybrid Silicates Derived from an Azobenzene-Bridged Silsesquioxane, J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 14540-14541.

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

- [144] J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, Hydrophilic conditions: a new way for self-assembly of hybrid silica containing long alkylene chains, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 841-843.
- [145] J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, An original synthesis of highly ordered organosilica with a high content of thiol groups, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, (2006) 347-349.
- [146] J. Alauzun, E. Besson, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, Reversible Covalent Chemistry of CO₂: An Opportunity for Nano-Structured Hybrid Organic-Inorganic Materials, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 503-513.
- [147] J.J.E. Moreau, B.P. Pichon, M. Wong Chi Man, C. Bied, H. Pritzkow, J.-L. Bantignies, P. Dieudonné, J.-L. Sauvajol, A Better Understanding of the Self-Structuration of Bridged Silsesquioxanes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 203-206.
- [148] I. Karatchevtseva, D.J. Cassidy, M.W.C. Man, D.R.G. Mitchell, J.V. Hanna, C. Carcel, C. Bied, J.J.E. Moreau, J.R. Bartlett, Structural evolution of self-assembling nanohybrid thin films from functionalized urea precursors, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 3926-3932.
- [149] J. Alauzun, A. Mehdi, R. Mouawia, C. Reyé, R.P. Corriu, Synthesis of new lamellar materials by self-assembly and coordination chemistry in the solids, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 46 (2008) 383-392.
- [150] A. Mehdi, C. Reye, R. Corriu, From molecular chemistry to hybrid nanomaterials. Design and functionalization, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 563-574.
- [151] J.S. Dailey, T.J. Pinnavaia, Silica-pillared derivatives of H⁺-magadiite, a crystalline hydrated silica, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 855-863.
- [152] U. Brenn, H. Ernst, D. Freude, R. Herrmann, R. Jähnig, H.G. Karge, J. Kärger, T. König, B. Mädler, U.T. Pingel, D. Prochnow, W. Schwieger, Synthesis and characterization of the layered sodium silicate ilerite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 40 (2000) 43-52.
- [153] R. Fletcher, D. Bibby, Synthesis of kenyaite and magadiite in the presence of various anions, *Clays Clay Miner.*, 35 (1987) 318.
- [154] G. Bellussi, E. Montanari, E. Di Paola, R. Millini, A. Carati, C. Rizzo, W. O'Neil Parker, M. Gemmi, E. Mugnaioli, U. Kolb, S. Zanardi, ECS-3: A Crystalline Hybrid Organic-Inorganic Aluminosilicate with Open Porosity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 666-669.
- [155] A.J. Blake, K.R. Franklin, B.M. Lowe, Preparation and properties of piperazine silicate (EU-19) and a silica polymorph (EU-20), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2513-2517.
- [156] G. Bellussi, A. Carati, E. Di Paola, R. Millini, W.O.N. Parker Jr, C. Rizzo, S. Zanardi, Crystalline hybrid organic-inorganic aluminosilicates, *Microporous Mesoporous Mater.*, 113 (2008) 252-260.
- [157] U. Diaz, T. Garcia, A. Velty, A. Corma, Synthesis and Catalytic Properties of Hybrid Mesoporous Materials Assembled from Polyhedral and Bridged Silsesquioxane Monomers, *Chem. - Eur. J.*, 18 (2012) 8659-8672.
- [158] U. Diaz-Morales, G. Bellussi, A. Carati, R. Millini, W.O.N. Parker Jr, C. Rizzo, Ethane-silica hybrid material with ordered hexagonal mesoporous structure, *Microporous Mesoporous Mater.*, 87 (2006) 185-191.
- [159] Q. Wang, Y. Gao, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, Z. Guo, D. O'Hare, Synthesis of nano-sized spherical Mg₃Al-CO₃ layered double hydroxide as a high-temperature CO₂ adsorbent, *RSC Advances*, 3 (2013) 3414-3420.
- [160] I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey, A. Corma, Heterogeneized Brønsted base catalysts for fine chemicals production: grafted quaternary organic ammonium hydroxides as catalyst for the production of chromenes and coumarins, *Applied Catalysis A: General*, 194-195 (2000) 241-252.
- [161] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures, *J. Catal.*, 225 (2004) 316-326.
- [162] F.S. Prout, V.D. Beaucaire, G.R. Dyrkacz, W.M. Koppes, R.E. Kuznicki, T.A. Marlewski, J.J. Pienkowski, J.M. Puda, Konevenagel Reaction. Kinetic study of the reaction of (+)-3-methylcyclohexanone with malononitrile, *The Journal of Organic Chemistry*, 38 (1973) 1512-1517.
- [163] G. Jones, The Knoevenagel condensation, *Organic reactions*, 15 (1967) 204-599.

- [164] J. Guyot, A. Kergomard, Cinétique et mécanisme de la réaction de Knoevenagel dans le benzène-2, *Tetrahedron*, 39 (1983) 1167-1179.
- [165] W. Lubisch, E. Beckenbach, S. Bopp, H.-P. Hofmann, A. Kartal, C. Kästel, T. Lindner, M. Metz-Garrecht, J. Reeb, F. Regner, M. Vierling, A. Möller, Benzoylalanine-Derived Ketoamides Carrying Vinylbenzyl Amino Residues: Discovery of Potent Water-Soluble Calpain Inhibitors with Oral Bioavailability, *J. Med. Chem.*, 46 (2003) 2404-2412.
- [166] N. Vlok, S.F. Malan, N. Castagnoli, J.J. Bergh, J.P. Petzer, Inhibition of monoamine oxidase B by analogues of the adenosine A2A receptor antagonist (E)-8-(3-chlorostyryl)caffeine (CSC), *Biorg. Med. Chem.*, 14 (2006) 3512-3521.
- [167] C. Selvam, S.M. Jachak, R. Thilagavathi, A.K. Chakraborti, Design, synthesis, biological evaluation and molecular docking of curcumin analogues as antioxidant, cyclooxygenase inhibitory and anti-inflammatory agents, *Biorg. Med. Chem. Lett.*, 15 (2005) 1793-1797.
- [168] K. Nakayama, Y. Ishida, M. Ohtsuka, H. Kawato, K.-i. Yoshida, Y. Yokomizo, S. Hosono, T. Ohta, K. Hoshino, H. Ishida, K. Yoshida, T.E. Renau, R. Léger, J.Z. Zhang, V.J. Lee, W.J. Watkins, MexAB-OprM-Specific efflux pump inhibitors in *Pseudomonas aeruginosa*. Part 1: Discovery and early strategies for lead optimization, *Biorg. Med. Chem. Lett.*, 13 (2003) 4201-4204.
- [169] I. Rodriguez, G. Sastre, A. Corma, S. Iborra, Catalytic Activity of Proton Sponge: Application to Knoevenagel Condensation Reactions, *J. Catal.*, 183 (1999) 14-23.
- [170] R. Beaumont, D. Barthomeuf, X, Y, aluminum-deficient and ultrastable faujasite-type zeolites. II. Acid strength and aluminum site reactivity, *J. Catal.*, 27 (1972) 45-51.
- [171] L.A. Pine, P.J. Maher, W.A. Wachter, Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model, *J. Catal.*, 85 (1984) 466-476.
- [172] Y. Kubota, Y. Sugi, T. Tatsumi, Organic-Inorganic Hybrid Catalysts Based on Ordered Porous Structures for Carbon-Carbon Bond Forming Reactions, *Catal. Surv. Asia*, 11 (2007) 158-170.
- [173] H. Zhao, N. Yu, Y. Ding, R. Tan, C. Liu, D. Yin, H. Qiu, D. Yin, Task-specific basic ionic liquid immobilized on mesoporous silicas: Efficient and reusable catalysts for Knoevenagel condensation in aqueous media, *Microporous Mesoporous Mater.*, 136 (2010) 10-17.
- [174] E. Gianotti, U. Diaz, A. Velty, A. Corma, Strong Organic Bases as Building Blocks of Mesoporous Hybrid Catalysts for C-C Bond Forming Reactions, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012 (2012) 5175-5185.
- [175] F.A. Luzzio, The Henry reaction: recent examples, *Tetrahedron*, 57 (2001) 915-945.
- [176] G. Sartori, F. Bigi, R. Maggi, R. Sartorio, D.J. Macquarrie, M. Lenarda, L. Storaro, S. Coluccia, G. Martra, Catalytic activity of aminopropyl xerogels in the selective synthesis of (E)-nitrostyrenes from nitroalkanes and aromatic aldehydes, *J. Catal.*, 222 (2004) 410-418.
- [177] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals, *Chem. Rev.*, 111 (2011) 1072-1133.
- [178] T. Hara, S. Kanai, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Highly Efficient C-C Bond-Forming Reactions in Aqueous Media Catalyzed by Monomeric Vanadate Species in an Apatite Framework, *The Journal of Organic Chemistry*, 71 (2006) 7455-7462.
- [179] S.L. Poe, M. Kobašlija, D.T. McQuade, Microcapsule Enabled Multicatalyst System, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 15586-15587.
- [180] T.W. Greene, P.G.M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*. 2nd Ed, John Wiley and Sons, Inc. 1991.
- [181] S. Hanessian, Editor, *Preparative Carbohydrate Chemistry*, Dekker 1997.
- [182] T.-S. Li, S.-H. Li, J.-T. Li, H.-Z. Li, Montmorillonite Clay Catalysis. Part 2.1 An Efficient and Convenient Procedure for the Preparation of Acetals catalysed by Montmorillonite K-10, *J. Chem. Res., Synop.*, (1997) 26-27.
- [183] S. Matysiak, R. Frank, W. Pfeleiderer, Acetal Oligonucleotide Conjugates in Antisense Strategy, *Nucleosides and Nucleotides*, 16 (1997) 855-861.

Capítulo 4 – Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

- [184] M.J. Ashton, C. Lawrence, J.-A. Karlsson, K.A.J. Stuttle, C.G. Newton, B.Y.J. Vacher, S. Webber, M.J. Withnall, Anti-inflammatory 17 β -Thioalkyl-16 α ,17 α -ketal and -acetal Androstanes: A New Class of Airway Selective Steroids for the Treatment of Asthma, *J. Med. Chem.*, 39 (1996) 4888-4896.
- [185] K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Natural Raw Materials in the Flavor and Fragrance Industry, Common Fragrance and Flavor Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH 2001, pp. 167-226.
- [186] K. Tanabe, W.F. Hölderich, Industrial application of solid acid–base catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 181 (1999) 399-434.
- [187] F. Garczarek, K. Gerwert, Functional waters in intraprotein proton transfer monitored by FTIR difference spectroscopy, *Nature (London, U. K.)*, 439 (2006) 109-112.
- [188] E. Gianotti, U. Díaz, A. Veltz, A. Corma, Designing bifunctional acid–base mesoporous hybrid catalysts for cascade reactions, *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013) 2677-2688.
- [189] H.Y. Luo, V.K. Michaelis, S. Hodges, R.G. Griffin, Y. Roman-Leshkov, One-pot synthesis of MWW zeolite nanosheets using a rationally designed organic structure-directing agent, *Chemical Science*, 6 (2015) 6320-6324.

Capítulo 5:

Conclusiones

Las conclusiones generales que se extraen de esta Tesis Doctoral son las que se detallan a continuación:

- Los resultados obtenidos confirman la obtención de nuevos materiales híbridos laminares de Clase II, empleando disilanos y/o monosilanos como unidades estructurales durante el proceso de síntesis.
- Se han sintetizado, caracterizado y evaluado catalíticamente una nueva familia de materiales híbridos laminares, denominados LHM, obtenidos a través de un solo paso de síntesis hidrotermal, en ausencia de agentes directores de estructura y empleando disilanos como precursores organosilíceos.
- Los materiales híbridos laminares LHM están constituidos por láminas aluminosilíceas separadas por fragmentos orgánicos funcionales localizados, a modo de pilares, en el espacio interlaminar.
- Se han mejorado las propiedades texturales de los materiales LHM por el uso combinado de monosilanos y disilanos como precursores, en el gel de síntesis, lo que ha permitido una reducción de la concentración de pilares orgánicos en el espacio interlaminar y, por tanto, una mejor accesibilidad hacia los centros activos.
- Se ha verificado la accesibilidad, actividad y reciclabilidad de los materiales híbridos LHM como catalizadores básicos, asociada a la presencia de pilares orgánicos que contienen unidades etilendiamino, en reacciones de gran interés en la industria farmacéutica, perfumes o alimentación.
- Por otra parte, se han sintetizado, caracterizado y evaluado catalíticamente una nueva familia de materiales híbridos laminares, denominados MLHM, obtenidos a través de un solo paso de síntesis hidrotermal, en ausencia de agentes directores de estructura y empleando monosilanos como precursores organosilíceos.
- Los materiales híbridos MLHM están constituidos por láminas individuales aluminosilíceas, no conectadas entre sí, las cuales contienen grupos orgánicos funcionales localizados en su superficie externa.
- Se han sintetizado varias subfamilias de materiales híbridos tipo MLHM conteniendo diferentes concentraciones de centros básicos, centros ácidos, así como la presencia simultánea de centros ácidos y básicos en el espacio

interlaminar que proceden de la combinación de diferentes monosilanos en el gel de síntesis.

- Se ha verificado la accesibilidad, actividad y reciclabilidad de los materiales híbridos laminares MLHM como catalizadores básicos, ácidos y ácido-base en reacciones de gran interés industrial.
- Se han sintetizado catalizadores híbridos laminares bifuncionales activos en procesos catalíticos consecutivos o en “cascada” que requieran la presencia simultánea de centros ácidos y básicos, favoreciendo el desarrollo de procesos de reacción más sostenibles y aumentando la eficiencia global de procesos con interés industrial. Los resultados obtenidos suponen un importante avance en el desarrollo de materiales híbridos bifuncionales con diferentes funciones estabilizadas en el espacio interlaminar, abriendo la posibilidad de generar nuevos sólidos multifuncionales a partir de precursores organosilíceos adecuados mediante la síntesis directa hidrotermal en una sola etapa.

Anexos

Anexo I:

Técnicas de caracterización

Los materiales híbridos laminares estudiados en la presente Tesis Doctoral se caracterizaron a través de las siguientes técnicas físico-químicas:

Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X permite obtener información sobre la estructura cristalina de los materiales debido a que cada material presenta un patrón de difracción de rayos X característico.^[1, 2] La técnica se basa en la dispersión elástica de los fotones de haz de rayos X incidente por parte de los átomos que se encuentran en la red cristalina. Las reflexiones observadas del haz incidente serán aquellas que se encuentren en fase produciendo interferencias constructivas, según la ley de Bragg:

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

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.

Las medidas de difracción de rayos X llevadas a cabo a lo largo de esta tesis doctoral fueron adquiridas sobre muestras en polvo, en geometría de Bragg-Bretano, empleando un difractómetro *Phillips X'Pert* y empleando radiación monocromática correspondiente a la línea $K\alpha$ -Cu ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$), así como 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 variable con un área de muestra irradiada de 5 mm. El rango de medida fue de 2.0° a 40° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

Análisis Elemental (A.E)

Esta técnica permite determinar los porcentajes de C, H, N y S presentes en una muestra. En nuestro caso, nos permitió confirmar que, las relaciones C/N y C/S de los precursores organosilíceos permanecen invariables tras su inserción en la estructura de los materiales híbridos laminares, confirmando la integridad de los fragmentos orgánicos durante el proceso de síntesis hidrotermal. Además, nos permitió cuantificar el contenido orgánico presente en los materiales híbridos tras la etapa hidrotermal, determinando el rendimiento final del proceso de síntesis.

El contenido de los sólidos en C, H, N y S se determinó en un analizador elemental *Carlo Erba 1106* utilizando sulfanilamida como referencia. La combustión de las muestras a alta temperatura (1100°C) en atmósfera de O_2 , permite la combustión de los elementos

Anexo I: Técnicas de caracterización

(C, H, N y S) procedentes de los compuestos químicos estudiados en CO₂ (carbono), H₂O (hidrógeno), N₂ (nitrógeno) y SO_x (azufre), que tras ser separados mediante una columna cromatográfica, son analizados mediante un detector de conductividad térmica (TCD) que origina una señal proporcional a la concentración de cada uno de los elementos.

Análisis Químico (A.Q)

La composición química de las muestras se determinó mediante espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Esta técnica se basa en la excitación de los átomos que se encuentran en una disolución que es nebulizada en un plasma de alta temperatura. Los átomos excitados decaen a su estado fundamental mediante emisión de fotones de una energía característica para cada átomo. La intensidad de emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, por lo que es posible obtener información cualitativa y cuantitativa mediante la comparación del valor obtenido en una recta de calibrado usando patrones diferentes de cada elemento.

Las muestras fueron analizadas en un equipo *Varian 715-ES*. Las muestras sólidas (30-40 mg) fueron molidas y posteriormente disgregadas utilizando una disolución de HNO₃(65%v/v)/HF(40%v/v)/HCl(30%v/v) de proporciones volumétricas 1/1/3, a las que se añadió H₂O MilliQ hasta un volumen de 60 mL. La recta de calibrado para cada elemento se determinó utilizando disoluciones patrón comerciales.

Análisis Térmico Termogravimétrico (ATG) y Diferencial (ATD)

El análisis termogravimétrico (ATG) de un sólido permite conocer los cambios de masa que sufre la muestra durante una rampa de calentamiento programada, mientras que el análisis térmico diferencial (ATD) permite determinar la naturaleza del proceso, midiendo la diferencia de temperatura entre el evento térmico y una referencia, diferenciando entre procesos endotérmicos y exotérmicos. Así, se puede determinar no solo las pérdidas de peso asociadas al agua y a los fragmentos orgánicos procedentes de los precursores organosilíceos, sino también cambios estructurales de una fase cristalina.

Los experimentos de termogravimetría (TG) se llevaron a cabo en un equipo *Mettler Toledo TGA/SDTA851e*. Las muestras a analizar (5 – 10 mg) fueron tratadas a 800°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en corriente de aire con un flujo de 20 mL/min.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de gran importancia para el análisis de estructuras moleculares, ya que proporciona información sobre el entorno de los átomos que lo componen. Se fundamenta en el desdoblamiento de los niveles energéticos de un núcleo de espín distinto de cero por interacción de los momentos magnéticos nucleares de un campo magnético externo muy intenso que debe ser constante e uniforme. La muestra se somete a un campo magnético oscilante adicional que se origina al pasar una corriente de radiofrecuencia. A ciertas frecuencias, los *imanes* nucleares resuenan con el campo al sufrir transiciones entre niveles de energía.

Esta técnica permite el análisis de la estructura molecular, debido a que las frecuencias de resonancia de un elemento determinado están influidas por el entorno químico en el que el átomo se encuentra situado. La gran utilidad de esta técnica radica en el hecho de que la variación de la frecuencia de resonancia del núcleo, debida al apantallamiento por los electrones que lo rodean, que se conoce como desplazamiento químico, δ , es característica del entorno químico del núcleo. Por ello, el fenómeno RMN permite identificar el entorno ocupado por los átomos en el interior del sólido. Además de la información directa de las frecuencias de resonancia, los grupos se acoplan unos con otros para producir una estructura fina en el espectro de RMN. La extensión y naturaleza del acoplamiento proporciona información adicional sobre la estructura molecular. La información obtenida de un espectro de resonancia magnética nuclear consiste en desplazamientos químicos (desplazados respecto a una sustancia de referencia, como tetrametilsilano (TMS) para ^1H RMN, haciéndose así independiente del campo) y en constantes de acoplamiento, J .

Las principales interacciones que se produce son:^[3]

- Interacciones dipolares: Debidas a la interacción del núcleo con el campo magnético de los núcleos adyacentes. Pueden ser homonucleares o heteronucleares.
- Interacciones cuadrupolares: Los núcleos de espín $I > \frac{1}{2}$ poseen un momento cuadrupolar eléctrico, al tener la carga nuclear distribuida asimétricamente, que interacciona con gradientes de campo eléctrico presentes en el sólido.
- Anisotropía del desplazamiento químico: La magnitud del desplazamiento químico está determinada por las interacciones del núcleo con los electrones de alrededor, pudiendo depender de la orientación de la especie que resuena con

Anexo I: Técnicas de caracterización

respecto al campo. La variación en δ que depende de la orientación se conoce como anisotropía del desplazamiento químico.

En el caso de los líquidos, el rápido movimiento de las moléculas hace que las interacciones nucleares se promedien, con lo que se obtienen espectros de líneas finas. La espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C de líquidos se ha utilizado en este trabajo para caracterizar a las moléculas de monosilanos y disilanos utilizados. Sin embargo, al analizar las muestras orgánicas-inorgánicas sólidas sintetizadas, las líneas se ensanchan y pierden resolución. El principal problema de esta técnica de caracterización aplicada a sólidos es la anchura de las bandas obtenidas, debido, principalmente, a la interacción dipolar entre distintos núcleos, a interacciones cuadrupolares y anisotropías de desplazamiento químico.^[4] No obstante, el giro de la muestra es un ángulo de $54^\circ 44'$, *ángulo mágico*, respecto de la dirección del campo magnético externo aplicado (MAS-RMN) permite reducir la anchura de las líneas al eliminarse los efectos dipolares entre los distintos núcleos y las interacciones cuadrupolares de primer orden, disminuyendo además con esta técnica las anisotropías del desplazamiento químico y las interacciones cuadrupolares de segundo orden.

Para mejorar la relación señal/ruido en los espectros de núcleos con tiempos de relajación largos y poco abundantes, se ha recurrido a la polarización cruzada (CP-RMN), generalmente, de ^1H . La combinación de técnicas MAS y CP permite obtener una anchura de línea mínima y aumentar la sensibilidad en los espectros de RMN en sólidos. Asimismo, la técnica de polarización cruzada, basada en interacciones dipolares heteronucleares, permite obtener información sobre la proximidad de los núcleos involucrados, de manera que la transferencia de polarización será más efectiva cuanto más próximos estén.

También se emplean otras técnicas como la rotación de *ángulo dinámico*, la rotación doble, la resonancia magnética nuclear de campo cero o de nutación cuadrupolar. Recientemente, en sólidos se ha empezado a emplear el RMN bidimensional, con el que se puede obtener información de la conectividad entre los distintos átomos. Así, es posible analizar las conectividades Si-O-Si en las zeolitas,^[5] siendo para ello necesario que los materiales estén enriquecidos en ^{29}Si .

Los núcleos más estudiados a través de resonancia magnética nuclear en zeolitas son ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C , ^1H , ^{19}F , ^{15}N , $^{69,71}\text{Ga}$, ^{11}B y ^{129}Xe , entre otros. En el estudio de materiales zeolíticos esta técnica posee gran variedad de aplicaciones. Así, permite diferenciar varios entornos de Si,^[6] diferenciar las distintas posiciones cristalográficas,^[7, 8] llevar a cabo el seguimiento *in situ* de reacciones catalíticas,^[9] determinar la relación Si/Al de la red,^[6] estudiar procesos de desaluminización^[10] e isomórficos,^[11] así como estudiar las especies

precursoras de las zeolitas en disolución^[12] y determinar la naturaleza de la materia orgánica presente en la estructura de los materiales.

Existe una correlación entre el desplazamiento químico del ²⁹Si y el número y tipo de átomos que estén coordinados tetraédricamente a un átomo de silicio a través de átomos de oxígeno puente,^[13, 14] es decir, depende de la primera esfera de coordinación de un tetraedro de SiO₄ determinado. Según esta correlación, es posible distinguir especies Si(*n*Al), ya que en zeolitas cada tetraedro de SiO₄ está coordinado a *n*Al y (4-*n*)Si, siendo *n* = 0, 1, 2, 3 ó 4. Por lo tanto, existen cinco entornos diferentes para el silicio dependiendo del valor de *n*. Los cinco entornos aparecen en el intervalo -80 a -120 ppm, produciendo cada aluminio una disminución de 5 ppm.

Otro factor que afecta al desplazamiento químico es la geometría del enlace en torno al átomo de Si estudiado, es decir, los ángulos Si-O-T y las longitudes de enlace Si-O. Por lo tanto, se pueden distinguir posiciones cristalográficas no equivalentes, que pueden dar lugar a distintos desplazamientos químicos. Por otra parte, las sustituciones isomórficas de Si o Al en la red zeolítica por otros elementos produce variaciones del desplazamiento químico de las líneas de ²⁹Si RMN.

A partir del espectro de ²⁷Al es posible determinar la existencia de aluminio coordinado octaédricamente (Al^{VI}) en la zeolita por la presencia de una línea en torno a 0 ppm, que se asigna al aluminio extrarred, bien separada de la señal correspondiente a posiciones T de la red, ya que el aluminio en coordinación tetraédrica (Al^{IV}) aparece alrededor de 50-60 ppm de desplazamiento químico.

Las medidas de RMN de ²⁹Si, ¹³C y ²⁷Al se realizaron en un espectrómetro *Bruker AV400* empleando una frecuencia de giro de 5 kHz.

Los espectros de RMN de las muestras líquidas se obtuvieron con un espectrómetro *Bruker AV300* utilizando diferentes campos 300.13 MHz para el ¹H y 75.47 MHz para el ¹³C.

Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja se basa en la medida de la absorción de radiación infrarroja por la muestra. La radiación absorbida corresponde a la frecuencia de vibración de los enlaces que forman parte de los grupos funcionales presentes en los fragmentos o unidades moleculares que componen la muestra, a los cuales va asociada una variación en el momento dipolar. Esta técnica de caracterización proporciona información estructural, superficial y de las propiedades ácido-base de los materiales en función de la región de frecuencias analizada, estando su uso muy generalizado en el estudio de materiales

Anexo I: Técnicas de caracterización

inorgánicos, ya que el número, la posición y la intensidad de las bandas están relacionados con la estructura, fortaleza del enlace y el número de especies activas en el rango infrarrojo.

La espectroscopía con transformada de Fourier (FT-IR) permite una mayor resolución que la espectroscopía infrarroja IR convencional. La técnica se fundamenta en las vibraciones que modulan el momento dipolar en las moléculas, ya que tiene lugar una adsorción de radiación IR ($\lambda = 750\text{-}105\text{ nm}$) debida a transiciones energéticas en ciertos niveles vibracionales de los enlaces químicos. Un espectro de infrarrojo muestra unas bandas específicas, vibraciones características de tensión (*stretching*) o flexión (*bending*), para cada grupo de átomos, las cuales se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencias a las que se producen.

Los espectros de infrarrojo se tomaron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro *Nicolet 710* FT-IR. Para ello, se mezclaron 20 mg de muestra seca, previamente desgasificada a 100°C durante 12 horas, con 100 mg de bromuro potásico (KBr). Una vez homogeneizada, la mezcla se coloca en un molde y se prensa a vacío durante unos minutos, obteniéndose una pequeña pastilla con un diámetro aproximado de 13 mm.

Análisis Textural

La superficie específica así como el volumen y tamaño de los poros de un catalizador son factores cruciales en el campo de la catálisis. La superficie específica y el volumen de poro determinan la accesibilidad de los reactivos a los centros activos, mientras que la morfología y tamaño de los poros condicionan la selectividad de los procesos. La técnica de adsorción de gases se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido para obtener información sobre las propiedades texturales del adsorbente. La interpretación de las isotermas de adsorción-desorción empleando las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción permiten obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de poro y el volumen de poro del sólido estudiado. El adsorbato más comúnmente empleado es el nitrógeno a la temperatura de -196°C.

La determinación de la superficie específica se realiza utilizando el método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller^[15] que se basa en dos premisas principales: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa y las moléculas de gas se adsorben sobre capas sucesivas cuando la presión relativa, P/P_0 , tiende al valor 1, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, por lo que es aplicable a

presiones relativas muy bajas. Dado que en los materiales objeto de estudio la primera premisa no se cumple, los resultados obtenidos sólo son indicativos aunque pueden dar una gran información y permiten que se establezcan comparaciones entre diferentes tipos de materiales porosos. Atendiendo a estas condiciones, la ecuación BET se puede escribir como:

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

donde,

- V es la cantidad de gas adsorbido a la presión P
- V_m es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa
- P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de saturación del adsorbato
- c es una constante relacionada exponencialmente con el valor de adsorción y condensación del adsorbato.

La representación gráfica de los datos de adsorción experimentales $P/V(P_0-P)$ frente a P/P_0 , permite obtener el volumen de gas necesario para completar la monocapa, V_m , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Conocido este valor se puede calcular la superficie específica, expresada en $\text{m}^2/\text{g}_{\text{muestra}}$, a través de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{M}$$

donde A_m es el área ocupada por una molécula de N_2 (16.2 \AA^2), N_A es el número de Avogadro (N_A) y M el volumen que ocupa un mol de gas de adsorbato en condiciones ideales.

Por otra parte, según la clasificación A.S.T.M. (*American Section of the International Association for Testing Materials*), se pueden distinguir tres tipos de poros según su diámetro:

- Microporo: menor de 20 \AA .
- Mesoporo: entre 20 y 600 \AA .
- Macroporo: mayor de 600 \AA .

Anexo I: Técnicas de caracterización

El área y el volumen de microporo de los materiales se determinó a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, utilizando el procedimiento desarrollado por de Boer,^[16] denominado "método de la curva t ", más conocido como t -plot y que consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa (t). El valor de t puede obtenerse a partir de la presión relativa utilizando la ecuación de Harkins y Jura:^[17]

$$t \text{ (Å)} = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log(P - P_0)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Según Greg y Sing,^[18] la introducción de mesoporos^[19, 20] en un sistema microporoso, como ocurre en los materiales pilareados, implica un desvío creciente en la recta t -plot para altos valores de t . La intersección con el eje x , que mide la cantidad adsorbida, proporciona la contribución del volumen microporoso, mientras que la pendiente en la zona lineal de la curva es proporcional al área debida a mesoporos más el área externa de las partículas.

Las propiedades texturales de los materiales híbridos laminares estudiados en la presente tesis se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C en un equipo *Micrometrics ASAP 2000*. Para ello, las muestras sólidas (250 mg) se tamizaron a un tamaño de partícula entre 0.6-0.8 mm, se pre-trataron a 100°C y vacío durante toda una noche y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, determinando, finalmente, el peso exacto de muestra sobre el que se realizó la adsorción.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las técnicas de microscopía electrónica proporcionan información local de la forma de las partículas y de la morfología y textura de la superficie de los materiales, así como de su composición química.^[21] En concreto, en el presente trabajo se ha hecho uso de la microscopía electrónica de transmisión.

La técnica de TEM (*Transmission Electron Microscopy*) genera una imagen de contraste, de resolución a escala nanométrica, a partir de los electrones transmitidos a través de una muestra ultrafina situada en el camino de un haz de electrones acelerados. Su uso proporciona información sobre la morfología y el tamaño de cristal, permitiendo estudiar al detalle la estructura de los mismos: orientación del cristal, intercrecimientos o defectos cristalinos.

Las micrografías electrónicas de transmisión que se presentan en este trabajo se obtuvieron en un microscopio *Philips CM10* con capacidad para operar a 100 kV. Las

muestras se prepararon por suspensión del sólido en diclorometano y tratamiento de ultrasonidos durante cinco minutos. Más tarde, se tomó una gota de la suspensión, se depositó sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta por una capa agujereada de carbono (*honey carbon film*) y se mantuvo a temperatura ambiente en una campana extractora hasta que el disolvente se evaporó completamente.

Termodesorción Programada (TPD)

Termodesorción Programada de amoníaco (TPD-NH₃)

La adsorción de amoníaco en un sólido es una técnica utilizada para estudiar la acidez de los catalizadores. La técnica consiste en adsorber una molécula sonda básica, en este caso amoníaco, sobre el catalizador y posteriormente desorber el compuesto mediante el calentamiento de la muestra, analizándose la molécula sonda desorbida a la salida del equipo. La cantidad de amoníaco adsorbido está relacionada con el número de centros ácidos del sólido, mientras que la temperatura a la que se produce la desorción es dependiente de la fortaleza ácida de dichos centros. El amoníaco suele ser empleado como molécula sonda debido al pequeño tamaño que presenta, lo que permite analizar la mayoría de los sitios ácidos del catalizador.^[22, 23]

Los experimentos de termodesorción programada de amoníaco se realizaron en un equipo *Autochem II (Micromeritics)*. Para el análisis de las muestras (100 mg), los sólidos se pretrataron a 100°C durante 60 min con una corriente de argón. Posteriormente, la muestra fue equilibrada a 100°C con una corriente de helio, siendo finalmente saturada con pulsos de amoníaco. Por último, la muestra fue calentada gradualmente usando una rampa de 10°C/min hasta 800°C en corriente de argón, analizándose la desorción de amoníaco mediante un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas *GC-MS (OmniStar, Bazers Instruments)* acoplado.

Termodesorción Programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂)

La adsorción de dióxido de carbono en un sólido es una técnica utilizada para estudiar la basicidad de los catalizadores. De forma análoga a la adsorción de amoníaco, esta técnica consiste en adsorber una molécula sonda ácida, en este caso dióxido de carbono, sobre el catalizador y posteriormente desorber el compuesto mediante el calentamiento de la muestra, analizándose la molécula sonda desorbida a la salida del equipo. La cantidad de CO₂ adsorbido está relacionada con el número de centros básicos del sólido, mientras que la temperatura a la que se produce la desorción es dependiente de la fortaleza básica de dichos centros.

Anexo I: Técnicas de caracterización

En este caso, los sólidos (100 mg) se pretrataron a 100°C durante 2.5 horas con una corriente de helio. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y fue saturada con pulsos de CO₂ durante 1 hora. Por último, la muestra se calentó progresivamente usando una rampa de 10°C/min hasta 800°C en corriente de argón, analizándose la desorción de dióxido de carbono mediante un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas *GC-MS (OmniStar, Bazers Instruments)* acoplado.

Referencias

- [1] R.L. Snyder, X-ray diffraction, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999, pp. 1-103.
- [2] J. Rius, J.F. Piniella, C. Miravittles, Caracterización de materiales: avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción, CSIC1992.
- [3] M. Stocker, Review on recent NMR results, Stud. Surf. Sci. Catal., 85 (1994) 429-507.
- [4] G. Engelhardt, Solid state NMR spectroscopy applied to zeolites, Stud. Surf. Sci. Catal., 58 (1991) 285-315.
- [5] W.S. Veeman, A.P.M. Kentgens, R. Janssen, Applications of two-dimensional solid state NMR, Fresenius' Z. Anal. Chem., 327 (1987) 63-64.
- [6] J.M. Thomas, J. Klinowski, The study of aluminosilicate and related catalysts by high-resolution solid-state NMR spectroscopy, Adv. Catal., 33 (1985) 199-374.
- [7] M.A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite- β free of connectivity defects, Chem. Commun. (Cambridge), (1996) 2365-2366.
- [8] C.A. Fyfe, J.H. O'Brien, H. Strobl, Ultra-high resolution silicon-29 MAS NMR spectra of highly siliceous zeolites, Nature (London), 326 (1987) 281-283.
- [9] I.I. Ivanova, E.G. Derouane, Advances in the in situ ^{13}C MAS NMR characterization of zeolite catalyzed hydrocarbon reactions, Stud. Surf. Sci. Catal., 85 (1994) 357-390.
- [10] J. Datka, W. Kolidziejski, J. Klinowski, B. Sulikowski, Dealumination of zeolite Y by ethylenediaminetetraacetic acid, Catal. Lett., 19 (1993) 159-165.
- [11] A. Tuel, Y.B. Taarit, Variable temperature silicon-29 MAS NMR studies of titanosilicalite TS-1, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1992) 1578-1580.
- [12] A.v. McCormick, A.T. Bell, The Solution Chemistry of Zeolite Precursors, Catalysis Reviews, 31 (1989) 97-127.
- [13] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 4889-4893.
- [14] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution silicon-29 NMR spectroscopy, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4992-4996.
- [15] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319.
- [16] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.J. Osinga, t-Curve of multimolecular nitrogen adsorption, J. Colloid Interface Sci., 21 (1966) 405-414.
- [17] W.D. Harkins, G. Jura, An absolute method for the determination of the area of a fine crystalline powder, J. Chem. Phys., 11 (1943) 430.
- [18] B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks, Chem. Mater., 11 (1999) 3302-3308.
- [19] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Adsorption Study of Surface and Structural Properties of MCM-41 Materials of Different Pore Sizes, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 583-589.
- [20] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements, Langmuir, 13 (1997) 6267-6273.
- [21] C.G. M. Faraldós, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, (2002).
- [22] L. Damjanović, A. Auroux, Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry, in: A.W. Chester, E.G. Derouane (Eds.) Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial, Springer Netherlands, Dordrecht, 2009, pp. 107-167.
- [23] M. Niwa, N. Katada, K. Okumura, IRMS-TPD Measurements of Acid Sites, Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 29-59.

Anexo II:

Índice de Figuras, Tablas y
Esquemas

Índice de Figuras

Capítulo 1: Introducción

- Figura 1.1.** Fotografías de materiales híbridos: (a) concha de nácar y (b) pintura de un guerrero maya del siglo VIII 4
- Figura 1.2.** Clasificación de los materiales híbridos en función del tipo de interacción, asociada a la fuerza relativa, entre las unidades estructurales que lo componen 5
- Figura 1.3.** Diferentes tipos de materiales híbridos según el tipo de interacción entre sus unidades estructurales 6
- Figura 1.4.** Unidades estructurales inorgánicas: (a) silanos y derivados, (b) nanopartículas metálicas y (c) sólidos laminares inorgánicos 7
- Figura 1.5.** Reacciones fundamentales del proceso sol-gel a partir de tetraalcoxilanos como precursores inorgánicos 8
- Figura 1.6.** Especies metálicas como unidades estructurales inorgánicas: (a) clúster metálico $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, (b) clúster metálico $[\text{ZnO}_4]^{+6}$ (azul) formando parte de la red metal-orgánica MOF-5 y (c) nanopartículas metálicas funcionalizadas con grupos orgánicos para su empleo como unidades estructurales en la obtención de materiales híbridos 10
- Figura 1.7.** Ejemplos de moléculas orgánicas modificadas que interaccionan de manera óptima con matrices inorgánicas hidrófilas 11
- Figura 1.8.** Ejemplos de moléculas orgánicas que intervienen en la formación de materiales híbridos: (a) síntesis de un polímero plástico (baquelita) a partir de fenol y formaldehído, (b) enzima (triosafosfato isomerasa) y (c) surfactante tipo bloque polimérico 12
- Figura 1.9.** (a) Unidades discretas de estructura de naturaleza orgánica, (b) representación esquemática de nanotubos de carbono funcionalizados con nanopartículas metálicas a través de ligandos orgánicos y (c) representación esquemática de un material híbrido formado por grafeno y nanopartículas de sílice 14
- Figura 1.10.** Ejemplos de unidades estructurales orgánicas-inorgánicas empleadas para la preparación de materiales híbridos: (a) monosilanos y (b) disilanos 15

Figura 1.11. Materiales híbridos obtenidos por ensamblaje directo de sus unidades estructurales: (a) nanopartícula de oro con grupos orgánicos y complejos organometálicos anclados en su superficie y (b) intercalación de disilanos a modo de pilares entre las láminas inorgánicas de octosilicato	16
Figura 1.12. Proceso sol-gel a partir de un disilano como unidad estructural orgánica-inorgánica	17
Figura 1.13. Diferentes mecanismos de reacción según el tipo de catalizador utilizado en el proceso sol-gel	19
Figura 1.14. Clasificación de los materiales híbridos de Clase II más representativos en función de las unidades estructurales que los constituyen y del mecanismo de síntesis utilizado para su preparación	20
Figura 1.15. Algunos ejemplos de: (a) clústeres metálicos, (b) ligandos orgánicos bi y multidentados que pueden coordinarse con clústeres metálicos para formar MOFs, (c) Representación esquemática de la estructura básica de una red cristalina metal-orgánica tipo MOF (MOF-5)	21
Figura 1.16. Representación esquemática de un MOF y sus posibles aplicaciones	22
Figura 1.17. Materiales organosilíceos obtenidos a partir de monosilanos y disilanos funcionalizados	23

Capítulo 3: Materiales Híbridos Laminares (LHM)

Figura 3.1. (a) Red tetraédrica de una zeolita tridimensional y (b) sustitución isomórfica de átomos de oxígeno por grupos metilénicos a partir de BTEM como precursor organosilíceo	41
Figura 3.2. Procedimiento de síntesis empleado para la pilarización de zeolitas 2D con disilanos: (a) a partir de los precursores zeolíticos laminares de tipo MWW y UTL y (b) a partir de la estructura laminar MFI	46
Figura 3.3. Efecto de la temperatura en la síntesis de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos ECS	50
Figura 3.4. Representación poliédrica de (a) material híbrido laminar ECS-2 y (b) cavidades presentes en la estructura ECS-2	51

- Figura 3.5.** Representación poliédrica de (a) estructura de ECS-3, (b) dimensiones de poro, (c) lámina aluminosilíceas y (d) anillo doble de 8 MR de la lámina inorgánica **52**
- Figura 3.6.** Representación poliédrica de la estructura, láminas aluminosilíceas y cavidad porosa de (a-c) ECS-17 y (d-f) ECS-17C **53**
- Figura 3.7.** Proyección de la estructura del material híbrido laminar ECS-14 en las direcciones: (a) [001] y (b) [100]. (c) Relación entre la estructura tipo AFI y ECS-14 **53**
- Figura 3.8.** Proyección de la estructura del material híbrido laminar ECS-13 en las direcciones: (a) [001] y (b) [100] **54**
- Figura 3.9.** Proyección de la estructura del material híbrido laminar ECS-5 en las direcciones: (a), (b) [001] y (c) [100] **55**
- Figura 3.10.** (a) Silsesquioxanos tipo puente utilizados como precursores: BTEB= 1,4-bis-(trietoxisilil)-benceno y BTMN= Bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamino. (b) y (c) Rutas de síntesis de los materiales híbridos laminares tipo LHM **64**
- Figura 3.11.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) ECS-1, (b) LHM-BTMN, (c) LHM-BTMN-H, (d) LHM-TEMS y (e) LHM-TEMS-H **65**
- Figura 3.12.** Representación esquemática del material híbrido laminar LHM-BTMN con grupos etilendiamino localizados en el espacio interlaminar de las láminas aluminosilíceas ordenadas **68**
- Figura 3.13.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) ECS-1, (b) LHM-BTMN, (c) LHM-BTMN-H, (d) LHM-TEMS y (e) LHM-TEMS-H **70**
- Figura 3.14.** Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C de los diferentes materiales híbridos laminares: (a) ECS-1, (b) LHM-BTMN, (c) LHM-BTMN-H, (d) LHM-TEMS y (e) LHM-TEMS-H **73**
- Figura 3.15.** Espectro de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los materiales híbridos laminares: (a) ECS-1, (b) LHM-BTMN, (c) LHM-BTMN-H, (d) LHM-TEMS y (e) LHM-TEMS-H. En el recuadro superior, se muestran los espectros de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los disilanos y monosilanos puros usados como precursores **74**
- Figura 3.16.** Espectros de RMN BD/MAS de ^{27}Al de los materiales híbridos laminares: (a) ECS-1, (b) LHM-BTMN, (c) LHM-BTMN-H, (d) LHM-TEMS y (e) LHM-TEMS-H **77**

- Figura 3.17.** Espectros de infrarrojo del material híbrido laminar LHM-TEMS a diferentes temperaturas: (a) 200°C, (b) 300°C y (c) 350°C. En el recuadro, se muestran los espectros de infrarrojo de los sólidos LHM-BTMN y LHM-TEMS en la zona de red **78**
- Figura 3.18.** Isotermas de adsorción de N₂ de los materiales híbridos laminares **80**
- Figura 3.19.** Micrografías TEM de los materiales híbridos laminares: (a) LHM-BTMN, (b), (c) y (d) LHM-TEMS. Se han insertado círculos punteados que destacan la organización laminar observada. Escala de referencia en las fotografías corresponden a 100 nm para (a) y 10 nm para (b), (c) y (d) **81**
- Figura 3.20.** Curvas de desorción termoprogramada de amoniaco de los materiales híbridos laminares (a) LHM-BTMN, (b) LHM-TEMS, (c) LHM-BTMN-H y (d) LHM-TEMS-H **82**
- Figura 3.21.** Actividad catalítica del material LHM-TEMS-H en las condensaciones de Knoevenagel para producir 2-bencilinenmalononitrilo (■), trans- α -cianocinamato de etilo (◆) y 2-bencilidenacetoacetato (●) **85**
- Figura 3.22.** Actividad catalítica del material LHM-TEMS-H en las condensaciones de Knoevenagel para producir 2-bencilinenmalononitrilo (■), trans- α -cianocinamato de etilo (◆) y 2-bencilidenacetoacetato (●). Condiciones de reacción: benzaldehído (2.67 mmol), substratos metilénicos (2.87 mmol) a 60°C, atmósfera inerte (N₂), 25 mg de catalizador, 5% mol de N y 1 mL de acetonitrilo **85**
- Figura 3.23.** Rendimientos del etil ciano-4-hidróxido-3-metoxicinamato y conversión de la vainilina frente al tiempo cuando la reacción se lleva a cabo en presencia LHM-TEMS-H actuando como catalizador a 70°C, 2.5% moles de N y dimetilformamida como disolvente **87**
- Figura 3.24.** Rendimientos del etil siringil cianoacetato y conversión del siringaldehído frente al tiempo cuando la reacción se lleva a cabo en presencia LHM-TEMS-H actuando como catalizador a 70°C, 3.4% moles de N y acetonitrilo como disolvente **87**
- Figura 3.25.** Resultados del rendimiento a trans- α -cianocinamato de etilo cuando el catalizador LHM-TEMS-H se usa durante seis ciclos consecutivos de reacción. Condiciones de reacción: benzaldehído (8.8 mmol), cianoacetato de etilo (9.5 mmol) a 60°C, atmósfera inerte de nitrógeno, 100 mg de catalizador y 5 mL de acetonitrilo como disolvente **88**

Capítulo 4: Materiales Híbridos Laminares (MLHM)

- Figura 4.1.** (a) Agentes pilareantes utilizados en las arcillas. (b) Representación esquemática de una arcilla pilareada con el ión de Keggin **100**
- Figura 4.2.** (a) Agentes de pilarización más comunes en las hidrotalcitas. (b) Representación esquemática de la hidrotalcita pilareada con el oxocomplejo $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{-2}$ **102**
- Figura 4.3.** (a) Estructura del material laminar pilareado α -zirconio bencenodifosfonato cuya fórmula se representa como $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-PO}_3)$. (b) Representación esquemática de algunos grupos orgánicos covalentemente intercalados en las láminas de $\gamma\text{-ZrP}$ **104**
- Figura 4.4.** Representación esquemática de silicatos híbridos laminares pilareados con disilanos que contienen a modo de puente unidades: (a) viológeno y (b) nitroanilina **105**
- Figura 4.5.** Esquema de preparación del titanato laminar JDF-L1 pilareado con TEOS..... **107**
- Figura 4.6.** (a) Esquema de síntesis para la preparación de la zeolita MCM-36. (b) Representación artística de la estructura de los materiales zeolíticos pilareados tipo MCM-36 **109**
- Figura 4.7.** Materiales laminares y sus modificaciones **111**
- Figura 4.8.** Descripción esquemática de los principales mecanismos de exfoliación..... **112**
- Figura 4.9.** (a) Representación de la estructura de la zeolita deslaminada ITQ-2. (b) Esquema de preparación de la zeolita deslaminada ITQ-2 **113**
- Figura 4.10.** (a) Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos durante la preparación de la zeolita deslaminada ITQ-2. (b) Micrografía de TEM de la ITQ-2. (c) Micrografía de TEM de la zeolita tridimensional MCM-22. Los números insertados en (b) y (c) corresponden a la distancia entre dos copas contiguas (1.2 y 1.3 nm) y el espesor de MWW (2.5 nm) **114**
- Figura 4.11.** Esquema de preparación y estructura simulada de la zeolita deslaminada ITQ-6 **117**
- Figura 4.12.** Auto-ensamblaje molecular de disilanos que poseen cadenas alquílicas a modo de puente debido a las interacciones hidrofóbicas que se establecen entre ellas..... **123**

Figura 4.13. (a) Representación esquemática del auto-ensamblaje de los disilanos conteniendo especies disulfuro y consiguientes transformaciones químicas, (b) disilano con grupos ureido-fenilo tipo puente y (c) esquema de la estructura laminar del material híbrido formado por la interacción electrostática entre grupos ureido-fenilo presentes en las moléculas de silsesquioxano empleadas como precursores	124
Figura 4.14. Representación esquemática de la formación de un material laminar funcionalizado con grupos COOH mediante el auto-ensamblaje de monosilanos por interacciones lipofílicas	125
Figura 4.15. (a) Monosilanos utilizados como precursores organosilíceos: TEMS (trietoximetilsilano), APTMS (3-aminopropil)trimetoxisilano, MPTMS (3-mercaptopropil) trimetoxisilano, MPTMS oxidado y [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (AEAPTMS). (b) Ruta de síntesis para obtener los materiales híbridos monolaminares (MLHMs)	136
Figura 4.16. Ruta de síntesis y representación esquemática del material MLHM-TEMS	137
Figura 4.17. Ruta de síntesis y representación esquemática de los materiales x-MLHM-NH ₂	138
Figura 4.18. Ruta de síntesis y representación esquemática de los materiales x-MLHM-NH-NH ₂	139
Figura 4.19. Ruta de síntesis y representación esquemática de los materiales x-MLHM-SH/SO ₃ H	140
Figura 4.20. Ruta de síntesis y representación esquemática de los materiales x-MLHM-NH ₂ -SH/SO ₃ H	140
Figura 4.21. Difractograma de rayos X del material híbrido laminar MLHM-TEMS	142
Figura 4.22. Surfactantes utilizados como agentes hinchantes para el material MLHM-TEMS	142
Figura 4.23. Difractogramas de rayos X del material híbrido laminar MLHM-TEMS hinchado con distintos surfactantes: (a) MLHM-TEMS, (b) MLHM-TEMS hinchado con C ₁₂ TMABr, (c) MLHM-TEMS hinchado con C ₁₆ TMAOH y (d) MLHM-TEMS hinchado con C ₁₈ TMABr	143

- Figura 4.24.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 5-MLHM-NH₂, (c) 15-MLHM-NH₂, (d) 30-MLHM-NH₂, (e) 50-MLHM-NH₂ y (f) 100-MLHM-NH₂ **144**
- Figura 4.25.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 5-MLHM-NH-NH₂, (c) 15-MLHM-NH-NH₂, (d) 30-MLHM-NH-NH₂, (e) 50-MLHM-NH-NH₂ y (f) 100-MLHM-NH-NH₂ **145**
- Figura 4.26.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 5-MLHM-SH, (c) 15-MLHM-SH, (d) 30-MLHM-SH, (e) 50-MLHM-SH y (f) 100-MLHM-SH **146**
- Figura 4.27.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SO₃H, (b) 50-MLHM-SO₃H y (c) 100-MLHM-SO₃H **147**
- Figura 4.28.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) 100-MLHM-TEMS, (b) 15-MLHM-NH₂-SH, (c) 30-MLHM-NH₂-SH y (d) 50-MLHM-NH₂-SH **148**
- Figura 4.29.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) 15-MLHM-NH₂-SO₃H, (b) 30-MLHM-NH₂-SO₃H y (c) 50-MLHM-NH₂-SO₃H **149**
- Figura 4.30.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares hinchados con C₁₆TMAOH: (a) 30-MLHM-NH₂, (b) 30-MLHM-NH₂-C₁₆TMAOH, (c) 15-MLHM-NH-NH₂-C₁₆TMAOH, (d) 30-MLHM-SH-C₁₆TMAOH y (e) 15-MLHM-NH₂-SH-C₁₆TMAOH **150**
- Figura 4.31.** Curva termogravimétrica (ATG) y su correspondiente derivada (ATD) del material MLHMTEMS **157**
- Figura 4.32.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂ y (b) 100-MLHM-NH₂ **158**
- Figura 4.33.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) 15-MLHM-NH-NH₂ y (b) 50-MLHM-NH-NH₂ **159**
- Figura 4.34.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SH y (b) 100-MLHM-SH **160**
- Figura 4.35.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SO₃H y (b) 100-MLHM-SO₃H **160**

- Figura 4.36.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂-SH y (b) 30-MLHM-NH₂-SO₃H **161**
- Figura 4.37.** Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C del material híbrido laminar MLHM-TEMS **162**
- Figura 4.38.** Espectros de RMN BD/MAS de ²⁹Si de: (a) material híbrido laminar MLHM-TEMS y (b) trietoximetilsilano puro (TEMS) **163**
- Figura 4.39.** Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 30-MLHM-NH₂ y (c) 100-MLHM-NH₂ **165**
- Figura 4.40.** Espectros de RMN BD/MAS de ²⁹Si de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂, (b) 100-MLHM-NH₂, (c) trietoximetilsilano puro (TEMS) y (d) (3-aminopropil)trimetoxisilano puro (APTMS) **166**
- Figura 4.41.** Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 30-MLHM-NH-NH₂ y (c) 50-MLHM-NH-NH₂ **167**
- Figura 4.42.** Espectros de RMN BD/MAS de ²⁹Si de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH-NH₂, (b) 50-MLHM-NH-NH₂, (c) trietoximetilsilano puro (TEMS) y (d) [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano puro (AEAPTMS) **168**
- Figura 4.43.** Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 30-MLHM-SH y (c) 100-MLHM-SH **169**
- Figura 4.44.** Espectros de RMN BD/MAS de ²⁹Si de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SH, (b) 100-MLHM-SH, (c) trietoximetilsilano puro (TEMS) y (d) (3-mercaptopropil)trimetoxisilano puro (MPTMS) **170**
- Figura 4.45.** Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 30-MLHM-SH, (c) 30-MLHM-SO₃H, (d) 100-MLHM-SH y (e) 100-MLHM-SO₃H **171**
- Figura 4.46.** Espectros de RMN BD/MAS de ²⁹Si de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SH, (b) 30-MLHM-SO₃H, (c) 100-MLHM-SH y (d) 100-MLHM-SO₃H **172**
- Figura 4.47.** Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C de los materiales híbridos laminares: (a) MLHM-TEMS, (b) 30-MLHM-NH₂, (c) 30-MLHM-SH, (d) 30-MLHM-SO₃H, (e) 30-MLHM-NH₂-SH y (f) 30-MLHM-NH₂-SO₃H **173**

- Figura 4.48.** Espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C de los reactivos puros: (a) aminopropil y (b) nitropropano 174
- Figura 4.49.** Espectros de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂, (b) 30-MLHM-SH, (c) 30-MLHM-SO₃H, (d) 30-MLHM-NH₂-SH, (e) 30-MLHM-NH₂-SO₃H, (f) trietoximetilsilano puro (TEMS), (g) (3-amino)propiltrimetoxisilano puro (APTMS) y (h) (3-mercapto)propiltrimetoxisilano puro (MPTMS) 175
- Figura 4.50.** Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos monolaminares (MLHM) 177
- Figura 4.51.** Curvas de desorción de CO₂ a temperatura programada para los materiales híbridos monolaminares: (a) 30-MLHM-NH₂ y 30-MLHM-NH₂-SO₃H 178
- Figura 4.52.** Curvas de desorción de amoniaco a temperatura programada para los materiales híbridos monolaminares: (negro) 30-MLHM-SH, (rojo) 30-MLHM-SO₃H, (azul) 30-MLHM-NH₂-SH y (verde) 30-MLHM-NH₂-SO₃H 179
- Figura 4.53.** Fotografías de microscopía electrónica de transmisión para el material híbrido laminar MLHM-TEMS. Escala de referencia para las fotografías (a) 500 nm, (b) 200 nm y (c) 50 nm 180
- Figura 4.54.** Micrografías obtenidas por TEM para material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂. Escala de referencia para las fotografías (a),(b), (d) 200 nm y (c) 1000 nm 181
- Figura 4.55.** Fotografías de microscopía electrónica de transmisión para el material híbrido laminar 30-MLHM-NH-NH₂. Escala de referencia para las fotografías (a) 2000 nm y (b) 200 nm 181
- Figura 4.56.** Fotografías de microscopía electrónica de transmisión para los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-SH, y (b), (c) y (d) 30-MLHM-SO₃H. Escala de referencia para las fotografías (a), (c) y (d) 200 nm, y (d) 500 nm 182
- Figura 4.57.** Fotografías de microscopía electrónica de transmisión para los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂-SH y (b), (c) 30-MLHM-NH₂-SO₃H. Escala de referencia para las fotografías (a) 200 nm, (b) 500 nm y (c) 2000 nm 182
- Figura 4.58.** Resultados de la actividad catalítica para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo en presencia de: blanco (X), MLHM-TEMS (▲), 15-MLHM-NH₂ (◆), 30-MLHM-NH₂ (●), 50-MLHM-NH₂ (■) y 100-MLHM-NH₂ (✕) 185

- Figura 4.59.** Resultados de la actividad catalítica para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo en presencia de los materiales híbridos: 30-MLHM-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH₂ (■) **186**
- Figura 4.60.** Resultados de la actividad catalítica para la reacción de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y dietil malonato en presencia de los materiales híbridos laminares: 30-MLHM-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH₂ (■) **188**
- Figura 4.61.** Resultados de la actividad catalítica para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo en presencia de los materiales híbridos laminares: 15-MLHM-NH-NH₂ (▲), 30-MLHM-NH-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH-NH₂ (■) **189**
- Figura 4.62.** Resultados de la actividad catalítica para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo en presencia de los materiales híbridos: 30-MLHM-NH-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH-NH₂ (■) **190**
- Figura 4.63.** Resultados de la actividad catalítica para la reacción de Henry entre benzaldehído y nitrometano en presencia de los materiales híbridos laminares: MLHM-TEMS (▲), 30-MLHM-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH₂ (■) **192**
- Figura 4.64.** Resultados de la actividad catalítica para la reacción de Henry entre benzaldehído y nitrometano en presencia de los materiales híbridos laminares: 30-MLHM-NH-NH₂ (●) y 50-MLHM-NH-NH₂ (■) **193**
- Figura 4.65.** Resultados de la actividad catalítica para la acetalización entre benzaldehído y nitrometano en presencia de: blanco (✕), MLHM-TEMS (▲), 30-MLHM-SO₃H (●), 50-MLHM-SO₃H (■) y 100-MLHM-SO₃H (X) **195**
- Figura 4.66.** Representación esquemática de la reacción cascada consistente en dos etapas (hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel) cuando se emplean como catalizadores los sólidos híbridos laminares bifuncionales x-MLHM-NH₂-SO₃H **196**
- Figura 4.67.** Actividad catalítica de la hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo llevada a cabo por los materiales híbridos laminares: 15-MLHM-NH₂-SO₃H (▲), 30-MLHM-NH₂-SO₃H (●) y 50-MLHM-NH₂-SO₃H (■). (a) Conversión de dimetil acetal de benzaldehído (1), (b) rendimiento de benzaldehído (2) y (c) rendimiento a producto final (4) **197**

- Figura 4.68.** Actividad catalítica de la hidrólisis acetal-reacción de Henry del nitrometano llevada a cabo por el catalizador híbrido bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H tras 15 horas de tiempo de reacción **200**
- Figura 4.69.** Resultados de rendimiento a trans- α -cianocinamato de etilo (**4**) cuando el catalizador bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H se utiliza durante 5 ciclos de reacción consecutivos. Condiciones de reacción: Dimetilacetal de benzaldehído (6.51 mmol), cianoacetato de etilo (6.03 mmol) y H₂O (54 μ L) a 90°C, bajo atmósfera inerte (N₂), 71 mg de catalizador y 3 mL de acetonitrilo como disolvente **201**
- Figura 4.70.** Difractograma de rayos X de los materiales híbridos monolaminares: (a) 30-MLHM-NH₂-SO₃H fresco y (b) 30-MLHM-NH₂-SO₃H tras cinco ciclos catalíticos consecutivos **202**
- Figura 4.71.** Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C del material híbrido laminar bifuncional 30-MLHM-NH₂-SO₃H: (a) catalizador fresco y (b) después de cinco usos catalíticos de reacción. (c) RMN CP/MAS de ¹³C del producto (**4**) puro que se obtiene de la reacción cascada hidrólisis del acetal-condensación de Knoevenagel **202**
- Figura 4.72.** Reacción cascada (hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel) llevada a cabo en presencia del catalizador 30-MLHM-NH₂-SO₃H. (●) Actividad catalítica. (■) Test de lixiviado, sólido separado a las 3 horas de reacción **203**
- Figura 4.73.** Difractogramas de rayos X del material híbrido laminar MLHM-TEMS tras ser sometido a diferentes tratamientos de dispersión previos a la recuperación del sólido: (a) MLHM-TEMS, (b) MLHM-TEMS tras agitación mecánica con paletas metálicas (MLHM-TEMS-AG) y (c) MLHM-TEMS-US tras ultrasonidos (MLHM-TEMS-US) **204**
- Figura 4.74.** Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos monolaminares MLHM-TEMS y MLHM-TEMS-US **206**
- Figura 4.75.** Micrografías obtenidas por TEM para el material híbrido laminar: (a) y (b) MLHM-TEMS, (c) y (d) MLHM-TEMS-US. Escala de referencia para las fotografías (a), (c) 500 nm y (b), (d) 200 nm **206**
- Figura 4.76.** Difractogramas de rayos X del material híbrido laminar MLHM-TEMS suspendido y sonicado en diferentes disolventes: (a) MLHM-TEMS, (b) MLHM-TEMS-tolueno, (c) MLHM-TEMS-etanol, (d) MLHM-TEMS-acetona, (e) MLHM-TEMS-DMF y (f) MLHM-TEMS-agua **207**

- Figura 4.77.** Difractogramas de rayos X del material híbrido laminar MLHM-TEMS tras distintas etapas post-síntesis para su deslaminación: (a) MLHM-TEMS, (b) MLHM-TEMS-CTMA y (c) MLHM-TEMS-CTMA-US 209
- Figura 4.78.** Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos monolaminares MLHM-TEMS y MLHM-TEMS-CTMA-US 210
- Figura 4.79.** Micrografías obtenidas por TEM para el material híbrido laminar: (a) y (b) MLHM-TEMS, (c) y (d) MLHM-TEMS-CTMA-US. Escala de referencia para las fotografías (a), (c) 500 nm y (b), (d) 200 nm 211
- Figura 4.80.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) 30-MLHM-NH₂, (b) 30-MLHM-NH₂-CTMA, (c) 50-MLHM-NH₂ y (d) 50-MLHM-NH₂-CTMA 212
- Figura 4.81.** Difractogramas de rayos X del material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂ tras distintas etapas post-síntesis para su deslaminación: (a) 30-MLHM-NH₂, (b) 30-MLHM-NH₂-CTMA y (c) 30-MLHM-NH₂-CTMA-US 213
- Figura 4.82.** Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos monolaminares 30-MLHM-NH₂ y 30-MLHM-NH₂-CTMA-US 214
- Figura 4.83.** Resultados de la actividad catalítica para la reacción de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y dietil malonato en presencia de los materiales híbridos laminares: 30-MLHM-NH₂ (●) y 30-MLHM-NH₂-CTMA-US (■) 215
- Figura 4.84.** Actividad catalítica de la hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo llevada a cabo por el material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂-SO₃H oxidado en diferentes condiciones: (azul) O1: T=50°C, 0.01 M; (rojo) O2: T=50°C, 0.02 M y (verde) O3: T=50°C, 0.05 M. (a) Conversión del dimetilacetal de benzaldehído (DAB) (1), (b) Rendimiento de benzaldehído (BZ) (2) y (c) Rendimiento a producto final (4) 217
- Figura 4.85.** Actividad catalítica de la hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo llevada a cabo por el material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂-SO₃H oxidado en diferentes condiciones: (azul) O4: T=amb, 0.02 M; (rojo) O2: T=50°C, 0.02 M y (verde) O5: T=70°C, 0.02 M. (a) Conversión del dimetilacetal de benzaldehído (DAB) (1), (b) Rendimiento de benzaldehído (BZ) (2) y (c) Rendimiento a producto final (4) 218
- Figura 4.86.** Actividad catalítica de la hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo llevada a cabo por el material híbrido laminar 30-MLHM-NH₂-SO₃H oxidado en diferentes condiciones: (azul) O4: T=amb, 0.02 M; (rojo) O6: T=amb, 0.01 M. (a) Conversión del dimetilacetal de benzaldehído (DAB) (1), (b) Rendimiento de benzaldehído (BZ) (2) y (c) Rendimiento a producto final (4) 219

Índice de Tablas

Capítulo 1: Introducción

Tabla 1.1. Diferentes tipos de interacciones químicas y sus respectivas fuerzas	5
--	----------

Capítulo 3: Materiales Híbridos Laminares (LHM)

Tabla 3.1. Condiciones de síntesis y contenido en carbono (%C) en los materiales tipo ZOL	41
--	-----------

Tabla 3.2. Condiciones de síntesis, fases zeolíticas obtenidas y contenido en carbono para los materiales obtenidos	42
--	-----------

Tabla 3.3. Resultado de los test catalíticos llevados a cabo en presencia de las zeolitas MWW y MFI pilareadas y funcionalizadas en la reacción tándem que consta de dos etapas: Hidrólisis acetal-Condensación de Knoevenagel	48
---	-----------

Tabla 3.4. Condiciones de síntesis para la preparación de los materiales ECS	49
---	-----------

Tabla 3.5. Análisis elemental de los materiales híbridos LHM	69
---	-----------

Tabla 3.6. Análisis químico de los materiales híbridos LHM	69
---	-----------

Tabla 3.7. Desplazamientos químicos (δ) de los átomos de silicio tipo T y Si(nAl) a partir de los espectros de RMN BD/MAS de ^{29}Si de los materiales híbridos laminares y de los precursores organosilíceos puros. Entre paréntesis se indica el porcentaje de cada desplazamiento correspondiente a una especie de silicio comparado con el total de los moles de silicio	75
---	-----------

Tabla 3.8. Área superficial y volumen de poro de los materiales híbridos laminares estimados a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno	80
---	-----------

Tabla 3.9. Desorción termoprogramada de amoníaco de los materiales híbridos laminares LHM	82
--	-----------

Capítulo 4: Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

Tabla 4.1. Diferentes tipos de materiales laminares MFI preparados a partir de agentes directores de estructura (ADE) bifuncionales	119
Tabla 4.2. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-NH ₂	151
Tabla 4.3. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-NH ₂	151
Tabla 4.4. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-NH-NH ₂	152
Tabla 4.5. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-NH-NH ₂	152
Tabla 4.6. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-SH	153
Tabla 4.7. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-SH	153
Tabla 4.8. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-SH oxidados (x-MLHM-SO ₃ H)	154
Tabla 4.9. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-SH oxidados (x-MLHM-SO ₃ H)	154
Tabla 4.10. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-NH ₂ -SH	155
Tabla 4.11. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-NH ₂ -SH	155
Tabla 4.12. Análisis elemental de los materiales híbridos x-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H	155
Tabla 4.13. Análisis químico de los materiales híbridos x-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H	156
Tabla 4.14. Desorción termoprogramada de amoniaco de los materiales híbridos MLHM	179
Tabla 4.15. Rendimientos (%), TOFs, velocidades iniciales y constantes cinéticas para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo	186
Tabla 4.16. Rendimientos (%), TOFs, velocidades iniciales y constantes cinéticas para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo	187
Tabla 4.17. Rendimientos (%), TOFs, velocidades iniciales y constantes cinéticas para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y dietil malonato.....	188

Tabla 4.18. Rendimientos (%), TOFs, velocidades iniciales y constantes cinéticas para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo	190
Tabla 4.19. Rendimientos (%), TOFs, velocidades iniciales y constantes cinéticas para la reacción de Henry entre benzaldehído y nitrometano	192
Tabla 4.20. Reacción cascada en un solo paso de la hidrólisis acetal-condensación de Knoevenagel del cianoacetato de etilo durante 18 horas de reacción en presencia de un 5% moles de N	199
Tabla 4.21 Condiciones de oxidación estudiadas para la obtención del catalizador híbrido bifuncional 30-MLHM-NH ₂ -SO ₃ H más activo	216

Índice de Esquemas

Capítulo 3: Materiales Híbridos Laminares (LHM)

Esquema 3.1. Reacción cascada consistente en dos etapas: Hidrólisis acetal-Condensación de Knoevenagel **47**

Esquema 3.2. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y substratos con diferente demanda básica **84**

Esquema 3.3. Condensación de Knoevenagel entre el cianoacetato de etilo y vanilina o siringaldehído para producir etil ciano-4-hidróxido-3-metoxicinamato y etil siringil cianoacetato, respectivamente **86**

Capítulo 4: Materiales Híbridos Monolaminares (MLHM)

Esquema 4.1. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y substratos con diferente demanda básica **184**

Esquema 4.2. Reacción de Henry entre benzaldehído y nitrometano **191**

Esquema 4.3. Acetalización de benzaldehído con metanol a 1,1-dimetoxitolueno **194**

Esquema 4.4. Reacción cascada consistente en dos etapas: Hidrólisis de un acetal-Condensación de Knoevenagel **196**

Esquema 4.5. Reacción cascada consistente en dos etapas: Hidrólisis de un acetal-Reacción de Henry **200**

Anexo III:

Lista de acrónimos y abreviaturas

Anexo III: Lista de acrónimos y abreviaturas

Abreviatura	Significado
ADE	Agente director de estructura
AE	Análisis elemental
AEAPTMS	[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano
APTMS	(3-aminopropil)trimetoxisilano
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis termogravimétrico
B.E.T	Brunnauer-Emmet-Teller
B.J.H	Barret-Joyner-Halenda
BTEB	1,4-bis(trietoxisilil)-benceno
BTEBP	4,4'-bis-(trietoxisilil)-1,1-bifenil
BTEE	1,2-bis(trietoxisilil)-etano
BTEEB	1,4-bis-(2-trietoxisilil-etil)-benceno
BTEM	Bis(trietoxisilil)metano
BTES	Bis(trietoxisililpropil)disulfuro
BTMN	Bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamino
BTMNa	2,6-bis-(trimetoxisilil)-naftaleno
BTMP	1,3-bis-(trietoxisilil)-propano
BTMPNA	4-nitro-N,N-bis(3-trimetoxisilil)-propilamina
BTMPVi	4,4'-bis-(trimetoxisililpropil)-viológeno
BZ	Benzaldehído
CG	Cromatógrafo de gases
CG-MS	Cromatógrafo de gases-masas
Col.	Colaboradores
C ₁₂ TMABr	Bromuro de dodeciltrimetilamonio
CTMABr	Bromuro de cetiltrimetilamonio
CTMAOH	Hidróxido de cetiltrimetilamonio
C ₁₆ TMAOH	Hidróxido de cetiltrimetilamonio
C ₁₈ TMABr	Bromuro de octadeciltrimetilamonio
DAB	Dimetil acetal de benzaldehído
DDA	Dodecilamina
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difracción de rayos X
ECS	<i>Eni Carbon Silicates</i>
EtOH	Etanol
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (detector de ionización de llama)
FT-IR	<i>Fourier-Transform Infrared spectroscopy</i> (espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier)

Anexo III: Lista de acrónimos y abreviaturas

HR-TEM	<i>High Resolution-Transmission Electron Microscopy</i> (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución)
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy</i> (espectroscopía de emisión óptica acoplada a plasma de acoplamiento inductivo)
IEZ	<i>Interlayered Expanded Zeolites</i> (materiales zeolíticos expandidos)
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
K	Constante cinética
LDH	<i>Layered double hydroxide</i> (hidróxido doble laminar)
LHM	<i>Layered Hybrid Materials</i> (Materiales híbridos laminares)
MeOH	Metanol
MLHM	<i>Monolayered Hybrid Materials</i> (Materiales híbridos monolaminares)
MOF	<i>Metal organic framework</i> (red metal-orgánica)
MPTMS	(3-mercaptopropil)trimetoxisilano
MR	<i>Member ring</i> (número de átomos por anillo)
MTG	<i>Methanol to gasoline</i>
N _A	Número de Avogadro
OFMS	<i>Organo Functionalized Molecular Sieves</i> (tamices moleculares funcionalizados con grupos orgánicos)
OZ	<i>Organozeolite</i> (organozeolita)
P ₀	Presión de saturación del adsorbato
P	Presión
PMO	<i>Periodic mesoporous organosilica</i> (organosilica periódica mesoporosa)
r ₀	Velocidad inicial de reacción
Rend.	Rendimiento
RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
S	Selectividad
S _{BET}	Superficie BET
SBU	<i>Secondary Building Units</i> (unidad de construcción secundaria)
T	Temperatura
TEM	Transmission Electron Microscopy (microscopía electrónica de transmisión)
TEMS	Metiltriortosilano
TEOS	Tetraetilortosilicato
TEAF	Fluoruro de tetraetilamonio
TEMABr	Bromuro de trietilmetilamonio
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
TBACl	Cloruro de tetrabutilamonio

Anexo III: Lista de acrónimos y abreviaturas

TMA ⁺	Catión tetrametilamonio
TMACl	Cloruro de tetrametilamonio
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamonio
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
TPABr	Bromuro de tetrapropilamonio
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamonio
TPD	<i>Thermoprogrammed desorption technique</i> (Termodesorción programada)
u.a	Unidades arbitrarias
V _{Total}	Volumen total
X	Conversión
Y	Rendimiento
ZOL	<i>Zeolite with Organic group as Lattice</i> (zeolitas con grupos orgánicos integrando la red estructural)

Alfabeto griego	Significado
δ	Desplazamiento químico
θ	Ángulo
λ	Longitud de onda
ν	Frecuencia de onda

Resumen-Resum-
Abstract

RESUMEN

Debido a las necesidades actuales de la sociedad, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades físico-químicas específicas. Entre estos nuevos materiales, los sólidos híbridos ocupan una de las temáticas más atractivas y emergentes en nanociencia, ya que han mostrado una gran variedad de aplicaciones en múltiples ámbitos, abarcando desde los más convencionales a otros más específicos en el campo de la nanotecnología.

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales híbridos laminares obtenidos a partir de precursores organosilíceos, tales como monosilanos y disilanos, los cuales permiten la preparación de materiales híbridos estables, homogéneos, irreversibles y con diferentes grupos funcionales formando parte de su entramado estructural.

En primer lugar, en el **Capítulo 3**, a partir del empleo de disilanos como precursores organosilíceos, se obtuvieron materiales híbridos laminares, en un solo paso de síntesis hidrotermal y en ausencia de agentes directores de estructura, formados por láminas aluminosilíceas y fragmentos orgánicos funcionales localizados en el espacio interlaminar a modo de pilares (LHM). Tras un tratamiento ácido de intercambio catiónico, entre especies de sodio intracristalinas de compensación de carga y protones ácidos, se obtuvo un material híbrido laminar bifuncional con centros ácidos Brønsted presentes en las láminas inorgánicas, asociados al aluminio tetraédrico, y centros básicos a modo de pilares orgánicos en el espacio interlaminar. Además, mediante la combinación de disilanos y monosilanos como precursores organosilíceos, en el gel de síntesis, se optimizaron las variables de síntesis para reducir la concentración de fragmentos orgánicos en el espacio interlaminar y aumentar la accesibilidad hacia los centros activos. Finalmente, se verificó la actividad y reciclabilidad de los sólidos híbridos laminares obtenidos como catalizadores básicos en reacciones de gran interés en la industria farmacéutica, perfumes o alimentación.

Posteriormente, en el **Capítulo 4**, siguiendo una metodología similar al caso anterior, síntesis hidrotermal directa y ausencia de agentes directores de estructura, y empleando la combinación de diferentes monosilanos como precursores organosilíceos, se obtuvo una nueva familia de materiales híbridos laminares basados en láminas aluminosilíceas individuales, no conectadas entre sí, que contienen fragmentos orgánicos terminales en su superficie localizados hacia el espacio interlaminar (MLHM). Así, se obtuvieron materiales híbridos laminares con diferentes concentraciones de grupos funcionales en su superficie externa, procedentes de la combinación de varios monosilanos en el gel de síntesis, tales como grupos amino o sulfónicos, así como la

Resumen-Resum-Abstract

combinación de ambos centros activos en un mismo sólido. No obstante, la presencia de centros ácido-base en un único sólido permitió la obtención de catalizadores híbridos laminares bifuncionales, activos y reutilizables en reacciones tándem o cascada en un solo paso, lo que favorece el desarrollo de procesos más sostenibles, disminuyendo el coste energético y aumentando la eficiencia global de reacciones con interés industrial.

Los resultados obtenidos a lo largo de esta Tesis suponen un importante avance en el desarrollo de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos laminares, abriendo la posibilidad de generar más sólidos multifuncionales a partir del uso de precursores organosilíceos adecuados mediante la síntesis directa hidrotermal en una sola etapa.

RESUM

A causa de les necessitats actuals de la societat, hi ha un gran interès en el desenvolupament de nous materials amb propietats físico-químiques específiques. Entre aquests nous materials, els sòlids híbrids ocupen una de les temàtiques més atractives i emergents en nanociència, ja que han mostrat una gran varietat d'aplicacions en múltiples àmbits, abastant des dels més convencionals a altres més específics en el camp de la nanotecnologia.

La present Tesi Doctoral s'ha centrat en la síntesi, caracterització i avaluació catalítica de materials híbrids laminars obtinguts a partir de precursors organosilícis, com ara monosilans i disilans, els quals permeten la preparació de materials híbrids estables, homogenis, irreversibles i amb diferents grups funcionals formant part del seu entramat estructural.

En primer lloc, en el **Capítol 3**, a partir de l'ús de disilans com a precursors organosilícis, es van obtenir materials híbrids laminars, en un sol pas de síntesi hidrotermal i en absència d'agents directors d'estructura, formats per làmines aluminosilícees i fragments orgànics funcionals localitzats en l'espai interlaminar a manera de pilars (LHM). Després d'un tractament àcid d'intercanvi catiònic, entre espècies de sodi intracristal·lina de compensació de càrrega i protons àcids, es va obtenir un material híbrid laminar bifuncional amb centres àcids Brønsted presents en les làmines inorgàniques, associats a l'alumini tetraèdric, i centres bàsics a manera de pilars orgànics en l'espai interlaminar. A més, mitjançant la combinació de disilans i monosilans com a precursors organosilícis, al gel de síntesi, es van optimitzar les variables de síntesi per reduir la concentració de fragments orgànics en l'espai interlaminar i augmentar l'accessibilitat cap als centres actius. Finalment, es va verificar l'activitat i reciclabilitat dels sòlids híbrids laminars obtinguts com a catalitzadors bàsics en reaccions de gran interès en la indústria farmacèutica, perfums o alimentació.

Posteriorment, en el **Capítol 4**, seguint una metodologia similar al cas anterior, síntesi hidrotermal directa i absència d'agents directors d'estructura, i emprant la combinació de diferents monosilans com a precursors organosilícis, es va obtenir una nova família de materials híbrids laminars basats en làmines aluminosilícees individuals, no connectades entre si, que contenen fragments orgànics terminals en la seva superfície localitzats cap a l'espai interlaminar (MLHM). Així, es van obtenir materials híbrids laminars amb diferents concentracions de grups funcionals en la seva superfície externa, procedents de la combinació de diversos monosilans al gel de síntesi, com ara grups amino o sulfònics, així com la combinació de tots dos centres actius en un mateix sòlid. No obstant això, la presència de centres àcid-base en un únic sòlid va permetre l'obtenció de

Resumen-Resum-Abstract

catalitzadors híbrids laminars bifuncionals, actius i reutilitzables en reaccions tàndem o cascada en un sol pas, el que afavoreix el desenvolupament de processos més sostenibles, disminuint el cost energètic i augmentant l'eficiència global de reaccions amb interès industrial.

Els resultats obtinguts al llarg d'aquesta Tesi suposen un important avanç en el desenvolupament de materials híbrids orgànics-inorgànics laminars, obrint la possibilitat de generar més sòlids multifuncionals a partir de l'ús de precursors organosilícis adequats mitjançant la síntesi directa hidrotermal en una sola etapa.

ABSTRACT

Due to the current needs of the society, there is a great interest in the development of new materials. Among these new materials, hybrid solids have been one of the most attractive and emerging topic in nanoscience, since they have shown a large variety of applications in multiples areas, from the most conventional to other ones more specific in the field of nanotechnology.

This PhD study has been focused on the synthesis, characterization and catalytic evaluation of layered hybrid materials obtained from organosiloxane precursors, such as disilanes and monosilanes, which allow the preparation of stable, homogeneous and irreversible hybrid materials with different active functions being part of the framework.

In first place, in **Chapter 3**, layered hybrid materials were synthesized through direct hydrothermal synthesis, in absence of structure directing agents and using disilanes as organosilicon precursors (LHM). These organic-inorganic hybrid materials are based on silicoaluminate layers and functional organic fragments located in the interlayer space as organic linkers. After a post-synthesis acid exchange treatment, in order to replace intracrystalline compensation sodium cations by acid protons, a bifunctional layered hybrid material with Brønsted acid sites into the inorganic sheets, associated to the tetrahedral aluminum, and base sites in the organic fragments located in the interlayer galleries, was obtained. Furthermore, by means of the combination of disilanes and monosilanes as organosilicon sources, in the starting gel, the synthesis variables were optimized in order to reduce the concentration of the organic fragments located in the interlayer space and to increase the accessibility to the active sites. Finally, the catalytic activity and reusability of the layered hybrid materials as base catalysts were verified in reactions of interest for the pharmaceutical industry, perfumes and food.

Then, in **Chapter 4**, a new family of monolayered hybrid materials was synthesized following a similar methodology, hydrothermal synthesis in only one step and in absence of structure directing agents, but using the combination of different monosilanes as organosilicon precursors. This new family of monolayered hybrid solids is based on associated individual (organo)aluminosilicate sheets, not connected to each other, with functional pending groups located in the interlayer space (MLHM). Thus, monolayered hybrid materials formed by aluminosilicate sheets with different concentrations of amino and/or sulfonic groups homogeneously distributed along their external surface, from the combination of different organosilicon precursors in the starting gel, were obtained. The presence of acid and base sites in only one solid allowed to obtain active, recoverable and bifunctional hybrid catalysts for different one-pot two-

Resumen-Resum-Abstract

step tandem reactions, which favours the development of more sustainable chemical processes, saving energy and increasing the global efficiency in industrial processes.

Divulgación **científica**

Publicaciones

Título: One-pot synthesis of hierarchical porous layered hybrid materials based on aluminosilicate sheets and organic functional pillars.

Autores: Aidé Gaona, Jose María Moreno, Alexandra Velty, Urbano Díaz y Avelino Corma.

Revista: *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (45), 19360-19375.

DOI: 10.1039/C4TA04742G

Título: Functional acid and base hybrid catalysts organized by associated (organo)aluminosilicate layers for C-C bond forming reactions and tandem processes.

Autores: Aidé Gaona, Urbano Díaz y Avelino Corma.

Revista: *Chemistry of Materials* **2017**, 29 (45), 1599-1612.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04563

Ponencias orales en congresos

Título: Materiales híbridos porosos basados en unidades de piridina como eslabones estructurales: síntesis, caracterización y reactividad.

Autores: Aidé Gaona, Alejandro Prieto, Alexandra Velty, Urbano Díaz y Avelino Corma.

Congreso: Catalizadores y reactores estructurados. SECAT 2013 (Sevilla).

Título: Síntesis directa de materiales híbridos laminares con distinta jerarquía porosa basados en láminas de aluminosilicatos y pilares orgánicos funcionales.

Autores: Aidé Gaona, Jose María Moreno, Alexandra Velty, Urbano Díaz y Avelino Corma.

Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, reactores y catalizadores. SECAT 2015 (Barcelona).

Título: Functional hybrid materials based on associated (organo)aluminosilicate layers for C-C bond forming reactions.

Autores: Aidé Gaona, Urbano Díaz y Avelino Corma.

Congreso: Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials 2017 (Lisboa).