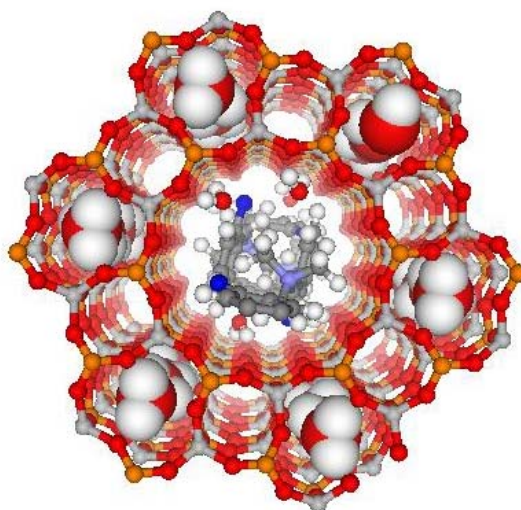


Tesis Doctoral

**“EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE MOLÉCULAS
FLUORADAS EN LA SÍNTESIS DE ALUMINOFOSFATOS
MICROPOROSOS CRISTALINOS”**

Luis Gómez-Hortigüela Sainz



**Universidad Autónoma
de Madrid**



**Grupo de Tamices
Moleculares**

**Instituto de Catálisis y
Petroleoquímica
Consejo Superior de
Investigaciones Científicas**





FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química-Física Aplicada



Grupo de Tamices Moleculares (GTM)
INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**“Efecto director de estructura de moléculas fluoradas en la
síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos”**

Director:

Prof. Joaquín Pérez Pariente

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Luis Gómez-Hortigüela Sainz.

Madrid 2006.

A mis padres, Javier y Teresa

*“Para algunos, la vida es galopar un camino
empedrado de horas, minutos y segundos.
Yo, más humilde soy, y sólo quiero
que la ola que surge del último suspiro de un segundo
me transporte mecido hasta el siguiente”*

(Santos Isidro Seseña)

*“Es ingrato el que niega haber recibido un favor,
ingrato el que lo oculta, ingrato el que no lo devuelve,
pero el más ingrato de todos es el que olvida”
(Séneca)*

Muchos son los agradecimientos que me gustaría expresar a tantas personas que han hecho posible la realización de este trabajo, infundiéndome en cada momento esa alegría, ilusión, dedicación, ánimo, y tantas otras sensaciones, sin las cuales, desde luego, esto no habría sido posible de realizar con tanto entusiasmo. A todos ellos quisiera extender la dedicación de esta memoria.

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, Profesor Joaquín Pérez Pariente, por darme esta oportunidad, transmitirme sus conocimientos, escucharme interesadamente y, especialmente, por la confianza que en cada momento ha demostrado tener en mí, dejando siempre volar mi imaginación.

Quiero agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de la beca predoctoral y las ayudas para las estancias. Al Dr. Javier Zuluaga, por haber sido mi tutor en la UAM. Gracias al Prof. Richard Catlow y al Dr. Furio Corà por las estancias en la Royal Institution de Londres.

Al Grupo de Tamices Moleculares, del que ya me considero parte, por el continuo aprendizaje, tanto científica como personalmente, que ha supuesto para mí en estos cuatro años. Gracias por hacerme sentir muy afortunado de estar donde estoy. Al Dr. Enrique Sastre, por su inestimable calidad humana; al Dr. Carlos Márquez, por su incondicional ayuda en todo lo que he podido necesitarle; a la Dra. Isabel Díaz, por enseñarme ciencia y lo que no es ciencia; a Javi A., por todos y cada uno de los momentos que hemos pasado, por hacer de cada día de trabajo una divertida anécdota. A Marcelo y a Mayte, por estar siempre a mi lado; a Raquel G., mi compañera “especial”, a Mar, Ana Belén, Elías, Javi C., Miguel y Verónica, porque entre todos habéis convertido el trabajo diario en algo muy agradable.

Quiero expresar un efusivo agradecimiento al Profesor Vicente Fernández, no sólo por ponerme en contacto con Joaquín, sino por el gran cariño e interés que siempre ha demostrado tener en mí y en mi trabajo.

Gracias a todo el personal de servicios del ICP, a la Unidad de Apoyo por sus innumerables análisis, almacén, biblioteca, taller de vidrio, de mantenimiento, de electrónica, de informática, secretaría y conserjería. Gracias a Quique, Javi y Elías por los ensayos de actividad realizados, a Raquel G. por las incontables sesiones de SEM, a Carlos por las medidas de acidez. Gracias a la Dra. Teresa Blasco y a Estrella (ITQ-UPV) por las medidas

de RMN. Gracias al Centro de Tecnología Informática del CSIC por el tiempo de cálculo concedido, y a Said por su ayuda con el establecimiento de la metodología computacional.

Gracias a mi familia, porque sin ellos no sería nadie. A mis padres, por todas esas veces que me han demostrado su orgullo, por haberme convertido en lo que soy; a ellos dedico especialmente el trabajo de estos cuatro años. A mis hermanos Javi, Nacho y Vicky, a mis abuelos Emilio, Elisa y Ángela. Parte de todo esto es vuestro.

A Pilar, no me sería posible escribir con palabras todo lo que tengo que agradecerle. Gracias por todo, por tanto, por siempre. Gracias a Paco G., por la alegría que me ha supuesto tenerte cerca en el instituto, estando siempre cerca de mi. A Fer, por haberme acompañado, desde el principio, con paciencia, en cada momento de estos cuatro años, en lo bueno y en lo malo. Esto no hubiera tenido nada que ver sin vuestra compañía diaria.

Gracias a toda la gente que ha soportado con infinita paciencia mi lentitud en las comidas, convirtiéndolas en el momento más esperado del día, de alegría y desahogo, de risa y locura. Gracias a Mayte, Cris, Jadra, Sara, Dani, Raquel P., Richard. Gracias a Raquel A. que, a pesar de habernos conocido en el último periodo de mi tesis, con la alteración personal que eso conlleva, ha conseguido robarme una sonrisa en cada momento que hemos pasado juntos; gracias por todos y cada uno de ellos. Gracias a todos aquellos a los que dejé de llamar compañeros del ICP. Gracias a Mónica, a Paloma, a Maricruz, a Inés D., a Sergio. Gracias por ese fin de semana que supuso un antes y un después, y que me animó en la última etapa de escritura. Gracias a Álvaro, Paco H., Jose Luis, Cris M., Loli, Tirma, Sheima, Víctor, Pedro, Manolo, Loles, Ester.

Quiero agradecer a todos aquellos que me acompañaron en mis estancias en Londres, haciendo de ellas una experiencia inolvidable. Al Dr. Furio Corà, por su inestimable y continua ayuda. Quiero agradecer especialmente a Said y Ali, que son lo mejor que encontré en Londres, el haberse convertido en mi familia allí. Gracias a mis compañeros de la Royal, Antonio T., Aurora, Rafa, Manuel, Naseem, Mark, Imán, Manisha, Malek. Gracias a todos aquellos que me hicisteis sentir como en casa, a Héctor, Rocío, Ana, Jose, Ricardo, Miguel, Elena, Gloria.

Quiero agradecer a Nuria y a Marga haber estado ahí durante todos estos años, a pesar del paso del tiempo, gracias por su diaria amistad. A Sergio y a Bárbara, por esos maravillosos momentos que hemos compartido. Gracias a Quique, Aldara, Sandra, Antonio, Raquel C., Cañi, Jorge, Almudena, Luisma, Inés, y a todos aquellos que habéis estado presentes en mi vida, de una u otra manera, durante este tiempo.

GRACIAS a todos los que, de una u otra forma, habéis formado parte de este trabajo.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Materiales zeolíticos	2
1.1.1. Zeolitas	3
1.1.2. Zeotipos	5
1.1.3. Aplicaciones de los materiales zeolíticos	7
1.1.4. Síntesis hidrotermal de materiales zeolíticos	14
1.1.5. Descripción de las estructuras obtenidas en el presente trabajo	30
1.2. Métodos de computación	32
1.2.1. Modelos de mecánica molecular	33
1.2.2. Modelos de mecánica cuántica	37
1.2.3. Técnicas de simulación	38
1.2.4. Métodos computacionales aplicados al estudio de materiales zeolíticos	43
<i>Bibliografía</i>	44
2. PLANTEAMIENTO DE LOS OBJETIVOS Y METODOLOGÍA DE TRABAJO	51
<i>Bibliografía</i>	54
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL	55
3.1. Procedimientos experimentales	56
3.1.1. Síntesis y caracterización de los agentes directores de estructura	56
3.1.2. Síntesis de los materiales microporosos	62
3.1.3. Reactivos empleados	65
3.1.4. Técnicas de caracterización	67
3.1.5. Calcinación de las muestras	77
3.1.6. Determinación de la acidez de las muestras	78
3.1.7. Medida de la actividad catalítica	80
3.2. Procedimientos computacionales	84
3.2.1. Estudios “ab initio” de las moléculas en vacío	84
3.2.2. Estudio por mecánica molecular del efecto director de estructura	85
<i>Bibliografía</i>	89

**4. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE MOLÉCULAS QUE
CONTIENEN ANILLOS AROMÁTICOS 91**

4.1. Introducción	92
4.2. Sólidos AIPO y SAPO: Resultados experimentales	94
4.2.1. Síntesis de los materiales microporosos	94
4.2.2. Caracterización de los materiales microporosos	95
<i>Bibliografía</i>	105

**5. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA BENCILPIRROLIDINA
Y SUS DERIVADOS FLUORADOS 107**

5.1. Introducción	108
5.2. Sólidos AIPO y SAPO: Resultados experimentales	109
5.2.1. Síntesis de los materiales microporosos	109
5.2.2. Caracterización de los materiales microporosos	110
5.3. Sólidos AIPO y SAPO: Resultados computacionales	125
5.3.1. Estudios “ab initio” de las moléculas en vacío	125
5.3.2. Estudio por mecánica molecular del efecto director de estructura	131
5.4. Estudio del proceso de nucleación y crecimiento cristalino del AIPO-5-bp	149
5.4.1. Estudio por fluorescencia de UV-Visible de la formación de los dímeros de bencilpirrolidinio	149
5.4.2. Estudio por ATG del contenido orgánico en el material amorfo precursor del AIPO-5	152
5.5. Sólidos MgAPO	158
5.5.1. Estudio experimental	159
5.5.2. Estudio computacional	173
5.5.3. Síntesis y caracterización de MgAPO-5-TEA	177
<i>Bibliografía</i>	180

**6. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DEL CATIÓN DIBENCIL-
DIMETILAMONIO Y SUS DERIVADOS DIFLUORADOS 181**

6.1. Introducción	182
6.2. Sólidos AIPO y SAPO: Resultados experimentales	182
6.2.1. Síntesis de los materiales microporosos	183
6.2.2. Caracterización de los materiales microporosos	184

6.3. Sólidos AIPO y SAPO: Resultados computacionales	196
6.3.1. Estudios “ab initio” de las moléculas en vacío	197
6.3.2. Estudio por mecánica molecular del efecto director de estructura	199
6.3.3. Comprobación de la existencia de agua en el canal principal por ATG-masas	218
6.4. Sólidos MgAPO	224
6.4.1. Estudio experimental	224
<i>Bibliografía</i>	238

7. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DEL (S)-1-BENCIL-2-PIRROLIDINMETANOL Y SUS DERIVADOS FLUORADOS **239**

7.1. Introducción	240
7.2. Sólidos AIPO y SAPO: Resultados experimentales	244
7.2.1. Síntesis de los materiales microporosos	244
7.2.2. Caracterización de los materiales microporosos	245
7.3. Sólidos AIPO y SAPO: Resultados computacionales	257
7.3.1. Estudios “ab initio” de las moléculas en vacío	258
7.3.2. Estudio por mecánica molecular del efecto director de estructura y la disposición molecular del (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol	259
7.3.3. Estudio por mecánica molecular del efecto director de estructura y la disposición molecular del (S)-1-ortofluorobencil-2-pirrolidinmetanol	279
7.3.4. Estudio por mecánica molecular del efecto director de estructura y la disposición molecular del (S)-1-metafluorobencil-2-pirrolidinmetanol	288
7.3.5. Inclusión de agua en la estructura	292
7.4. Sólidos MgAPO, CoAPO, ZnAPO y VAPO	294
7.4.1. Estudios experimentales	295
7.4.2. Estudio computacional	324
<i>Bibliografía</i>	330

8. ACIDEZ Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SAPO Y MgAPO **331**

8.1. Introducción	332
8.2. Calcinación en ozono	332
8.3. Caracterización de las muestras calcinadas	333

8.3.1. Muestras obtenidas con bencilpirrolidina y sus derivados fluorados	333
8.3.2. Muestras obtenidas con dibencildimetilamonio y sus derivados difluorados	339
8.3.3. Muestras obtenidas con (S)-1-bencil-2-pirrodidinmetanol y sus derivados fluorados	344
8.3.4. Muestra de MgAPO-5 obtenida con TEA	348
8.4. Acidez y actividad catalítica de los catalizadores tipo SAPO	349
8.5. Acidez y actividad catalítica de los catalizadores tipo MgAPO	360
<i>Bibliografía</i>	369
9. ANEXO: CÁLCULOS COMPUTACIONALES	371
A. Estudio computacional del efecto director de estructura de las moléculas aromáticas	372
A.1. Procedimiento computacional	372
A.2. Resultados y discusión	374
B. Efecto director de estructura cooperativo del fluoruro y orto-fluorobencil-bencil-dimetilamonio	381
10. CONCLUSIONES	389

I. INTRODUCCIÓN

“No tenía miedo a las dificultades: lo que le asustaba era la obligación de tener que escoger un camino. Escoger un camino significaba abandonar otros”

(Paulo Coelho)

1.1. MATERIALES ZEOLÍTICOS.

La publicación inicial del término “zeolita” se debe al químico y mineralogo sueco Axel Fredrick Cronstedt. En un artículo publicado en la revista científica “*Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingen Stockholm*” en el año 1756, publicaba una curiosa propiedad de un mineral procedente de la mina de cobre sueca de Tornea, por la cual ese material desprendía agua cuando se calentaba a la llama. Al enfriarlo de nuevo, el mineral volvía a hidratarse, pudiendo someterse a sucesivos procesos de hidratación y deshidratación. Cronstedt propuso designar a este nuevo tipo de minerales como zeolitas, nombre que deriva de las palabras griegas *λίθος* (*lithos*), que significa piedra, y *ζεω* (*zeos*), que significa hervir, es decir, piedra que hierve¹.

En los dos siglos siguientes, se identificaron sólo unos pocos ejemplos más de esta nueva familia de minerales, pero su interés no abarcaba más allá de la geología. Sin embargo, el descubrimiento en los años 30 del siglo XX de que estos minerales se comportaban como tamices moleculares, así como el hallazgo de depósitos masivos de rocas zeolíticas de origen sedimentario, estimuló enormemente el estudio de sus propiedades, con vistas a posibles aplicaciones industriales.

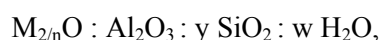
Desde entonces, los materiales zeolíticos han desarrollado un amplio rango de aplicaciones en multitud de procesos, destacando entre ellos su uso como catalizadores y en procesos de tamizado molecular e intercambio iónico selectivo^{2,3}. Esto ha provocado un crecimiento exponencial con el tiempo de la investigación en este tipo de materiales, y así, un incremento de publicaciones, e incluso la aparición de revistas especializadas en los mismos. Además de las zeolitas naturales, se han obtenido análogos sintéticos a algunas de ellas, y también zeolitas sintéticas que no se han observado hasta la fecha en la naturaleza.

Como ya se ha comentado, este tipo de materiales pertenecen al grupo de los llamados “tamices moleculares”. El término tamiz molecular fue creado por McBain⁴ en 1932 para definir aquellos sólidos porosos que tenían la propiedad de actuar como tamices a nivel molecular, es decir, con poros de diámetro comprendido entre 0,3 y 2 nm. La capacidad de intercambio iónico y la adsorción selectiva de moléculas en la zeolita natural chabazita permitió a McBain clasificar a estos materiales como tamices moleculares. Existen dos tipos: tamices con estructura desordenada, como carbones activados, geles inorgánicos, etc, y

tamices con estructura ordenada, como es el caso de las zeolitas y zeotipos. La estructura ordenada de las zeolitas deshidratadas, junto con su elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas, convierte a estos materiales en unos perfectos tamices moleculares. Las zeolitas son las más utilizadas comercialmente, son sólidos cristalinos y presentan distribuciones de tamaño de poro muy estrechas. Por el contrario, los carbones son amorfos y su distribución de tamaños de poro es más ancha.

1.1.1. ZEOLITAS.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos IA y IIA, cuya representación química general es:



donde “y” va desde 2 hasta infinito, “n” es la valencia del catión y “w” representa el agua contenida en los huecos de la zeolita. Su estructura consiste en una red tridimensional compuesta por tetraedros de AlO_4 y SiO_4 , conectados entre sí por átomos de oxígeno compartidos, formando un sistema de poros y cavidades de dimensiones moleculares, que suelen estar ocupados por cationes y moléculas de agua. Esta última propiedad es la que los hace tan interesantes desde el punto de vista de sus aplicaciones, puesto que esas moléculas de agua y cationes pueden ser eliminados de la estructura, generalmente por aplicación de calor, sin que el material zeolítico pierda su estructura, dando lugar a un gran espacio vacío en cuyo interior podrá alojar muchos tipos de compuestos. Los distintos sistemas de poros y cavidades que componen las redes conforman las 165 diferentes redes zeolíticas conocidas en la actualidad⁵. Hay dos tipos de estructuras, unas están formadas por cavidades interconectadas por canales de diferentes tamaños, y otras por sistemas de canales uniformes, interconectados entre sí o no⁶. En la mayoría de las estructuras zeolíticas, las unidades primarias estructurales (los tetraedros de AlO_4 y SiO_4), se ensamblan en unidades secundarias de construcción (SBU, del acrónimo en inglés), que pueden ser simples poliedros, como cubos o prismas hexagonales, o más complejos, como cubo-octaedros. Estas SBUs fueron definidas asumiendo que cualquier estructura zeolítica completa se puede construir a partir de un único tipo de SBU. La estructura final del material consistirá en el ensamblaje de esas unidades secundarias de construcción.

En la Figura 1.1 se presentan las 18 SBU propuestas para describir las estructuras zeolíticas conocidas hasta el año 2001⁵. Un gran número de éstas se pueden construir a partir de una única SBU, como es el caso de la ferrierita, mordenita y ZSM-5, que requieren única y necesariamente la subunidad 5-1. Sin embargo, en ocasiones se pueden construir a partir de diferentes SBU, como es el caso de la faujasita, que se puede construir indistintamente con las SBU 4, 6, 8 ó 6-6.

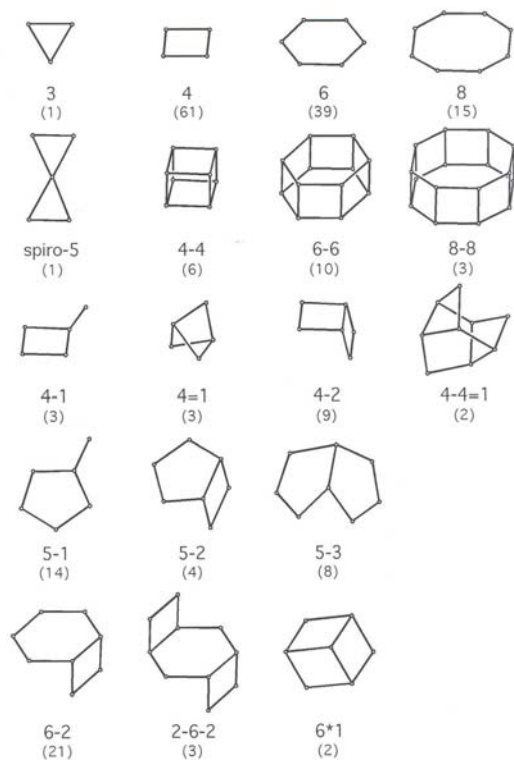


Figura 1.1. Estructura de las subunidades secundarias de construcción (SBU). Cada vértice representa la posición que ocupa un átomo tetraédrico T. Los átomos de oxígeno no se muestran para mayor claridad. El número entre paréntesis indica la frecuencia de aparición en estructuras zeolíticas.

El proceso de complejidad creciente que lleva desde las unidades primarias de construcción, los tetraedros TO_4 (donde T representa cualquier átomo tetraédrico susceptible de formar parte de la red estructural zeolítica), hasta la estructura microporosa final, se representa en la Figura 1.2⁷. La unidad básica primaria para construir un material zeolítico es siempre un tetraedro TO_4 . La unión de un pequeño número de tetraedros genera las subunidades secundarias de construcción (SBU) comentadas previamente. El tercer y último paso que dará lugar a las diferentes estructuras zeolíticas consiste en las distintas maneras en que estas subunidades secundarias se ensamblarán entre sí para construir finalmente la red microporosa. Así, se puede establecer una relación estructural entre distintas redes zeolíticas en función del número de subunidades secundarias de construcción que comparten.

Otra clasificación típica de las estructuras zeolíticas, en base a que su posible aplicación industrial depende fundamentalmente de su capacidad para adsorber y difundir moléculas de diversos tamaños, la cual está condicionada por el diámetro libre de los canales

y por la topología de los mismos, es en función del tamaño de poro que posee. Existen cuatro categorías diferentes: zeolitas de poro muy grande, que son aquellas en las que el volumen vacío es accesible a través de anillos de más de 12 tetraedros, de poro grande si la abertura está formada por anillos de 12 tetraedros, de poro medio si está definida por anillos de 10 tetraedros y de poro pequeño si los anillos son de 8 tetraedros o menores.

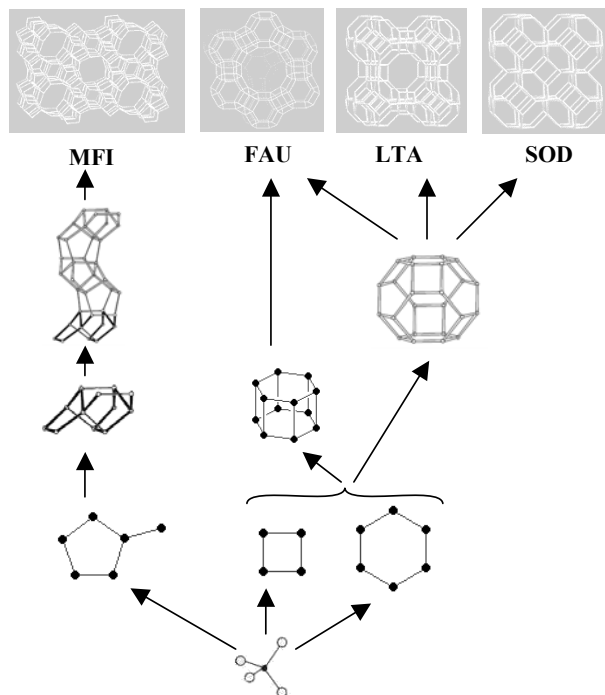


Figura 1.2. Proceso de construcción de materiales zeolíticos a partir de las unidades primarias tetraédricas TO_4 .

Los canales que conforman las estructuras pueden disponerse en una, dos o en las tres direcciones del espacio dando lugar a sistemas de canales mono, bi, o tridireccionales. Además, es posible que existan interconexiones entre los canales y, por tanto, se incrementa el volumen interno. La forma del canal, aún estando delimitado por el mismo número de tetraedros, puede variar, existiendo canales circulares, elípticos, con “cavidades o bolsillos” laterales (en inglés *sidepockets*), etc. Además existen estructuras formadas por combinaciones de canales de diferente tamaño, como por ejemplo canales de 10 y 12 tetraedros⁸.

1.1.2. ZEOTIPOS.

Los materiales zeolíticos pueden ser sintetizados en una amplia variedad de composiciones. Inicialmente, estas redes inorgánicas estaban compuestas sólo por átomos tetraédricos de silicio y aluminio; estos silicoaluminatos son los que se denominan propiamente zeolitas. Sin embargo, tanto el aluminio como el silicio pueden ser sustituidos por muchos otros elementos del sistema periódico, susceptibles de formar redes tetraédricas de óxido. Cuando los elementos tetraédricos de la estructura zeolítica son distintos de silicio

y aluminio, los materiales son denominados zeotipos. Éstos engloban a una gran variedad de materiales, con propiedades similares a las zeolitas pero cuya composición química varía. Así, se ha conseguido introducir en las redes zeolíticas elementos tan variados como galio, germanio, titanio, vanadio, fósforo, magnesio, manganeso, hierro, berilio, cobalto, boro, zinc, cromo y cobre, dando lugar a materiales con estructuras microporosas análogas a las que presentan las zeolitas, pero también a materiales con estructuras nuevas no conocidas. La introducción de todos estos elementos en las estructuras zeolíticas ha permitido no sólo el acceso a nuevas estructuras, sino también al empleo de estos materiales en nuevas aplicaciones, tales como catálisis redox, ácida, bifuncional, etc.

Mención especial merecen los materiales microporosos del tipo aluminofosfato. Wilson y sus colaboradores⁹ consiguieron sintetizar en 1982 el primer tamiz molecular de tipo aluminofosfato (AIPO), que denominaron AIPO-5. Usaron hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como agente director de estructura (ADE) y condiciones de síntesis significativamente diferentes de las empleadas en zeolitas. Seguidamente se descubrieron más de 20 estructuras, usando otras aminas orgánicas y sales de amonio cuaternario, muchas de las cuales no eran conocidas en zeolitas. En estas estructuras tipo aluminofosfato, la red microporosa está formada por tetraedros de aluminio y fósforo en lugar de silicio y aluminio. Las redes de aluminofosfatos poseen algunas propiedades estructurales similares a las de la sílice¹⁰: la red AlPO_4 es isoelectrónica con la sílice (Si_2O_4); además, el radio iónico medio entre el del Al^{3+} (0,39 Å) y el del P^{5+} (0,17 Å) es 0,28 Å, valor muy próximo al radio iónico del Si^{4+} (0,26 Å)¹¹. Por último, óxidos tetraédricos de AlPO_4 , con Al^{3+} y P^{5+} en posiciones alternadas, forman fases densas isomorfas a las fases α - y β -cuarzo, β - y γ -tridimita y α - y β -cristobalita de la sílice. Todas estas analogías presuponen una química estructural comparable entre ambos tipos de redes inorgánicas.

En 1984 Lok y colaboradores^{12,13} descubrieron los denominados silicoaluminofosfatos (SAPO), mediante la incorporación de silicio en la red AIPO. En 1985, Messina y colaboradores¹⁴ obtuvieron una serie de metaloaluminofosfatos que denominaron MeAPO, y contenían en su estructura fósforo, aluminio y un tercer elemento de carácter metálico. Desde entonces se ha conseguido introducir en las redes AIPO multitud de elementos diferentes y obtener a su vez multitud de distintas composiciones y combinaciones, sustituyendo aluminio por metales divalentes o trivalentes, tales como magnesio, cromo, manganeso, cobalto, hierro, níquel, cobre, zinc, galio, etc, o fósforo por

tetravalentes, como germanio, silicio, titanio, vanadio, etc, e incluso combinaciones de ambos, dando lugar a los materiales denominados MeAPSO (con algún metal y silicio). Así se han obtenido multitud de zeotipos con rangos muy amplios de composiciones.

Tabla 1.1. Enlaces en redes AIPO. ^a: dan lugar a redes neutras o cargadas negativamente. ^b: dan lugar a redes cargadas positivamente.

Enlaces observados ^a	Enlaces no probables ^b
Al-O-P	P-OP
Si-O-Si	P-O-Si
Si-O-Al	Al-O-Al
Me-O-P	Me-O-Al
Me-O-P-O-Me	Me-O-Me

Flanigen y colaboradores¹⁵ propusieron una serie de reglas químicas estructurales para estas redes AIPO. Las redes de óxido son electronegativas y, por tanto, capaces de estabilizar cargas negativas, pero no pueden soportar cargas positivas. En la Tabla 1.1 se presentan los enlaces que se pueden establecer en las redes AIPO (enlaces observados, izquierda). Basados en estos conceptos de enlace, propusieron unas reglas para la sustitución de metales y de silicio en las redes AIPO: 1) los metales se incorporarán en

la estructura en un sitio ocupado por aluminio, 2) el silicio se incorporará en un sitio de fósforo, y 3) dos átomos de silicio pueden sustituir a un par fósforo+aluminio. Martens y colaboradores¹⁶ ampliaron estos conceptos, proponiendo tres mecanismos de sustitución isomórfica (MS): elementos monovalentes (MS Ia), divalentes (MS Ib) y trivalentes (MS Ic) sustituyen al aluminio, y por tanto se enlazan al fósforo (a través de átomos de oxígeno). Elementos tetravalentes (MS IIa) y pentavalentes (MS IIb) sustituyen al fósforo. Finalmente existe un tercer tipo de sustitución heterogénea (MS III) en el que dos átomos de silicio sustituyen un par aluminio+fósforo. Estos mecanismos de sustitución aseguran que no se formen redes con carga positiva o con carga negativa excesivamente alta.

1.1.3. APLICACIONES DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS.

Las aplicaciones más importantes de los materiales zeolíticos derivan del tamaño de sus poros, que son de dimensiones moleculares, y de la uniformidad de éstos, debido a su carácter cristalino. Estas características permiten a estos materiales discriminar entre moléculas cuyas diferencias en tamaño son de $\sim 1 \text{ \AA}$ (tamices moleculares). Sus principales aplicaciones se basan en tres propiedades fundamentales, que dependen tanto de su estructura como de su composición química:

a) **Gran capacidad de intercambio iónico**, debido a la presencia de cationes compensadores de la carga negativa de la estructura zeolítica en el interior del sistema de

canales y cavidades. Estos cationes poseen una gran movilidad y es posible intercambiarlos por otros. La capacidad de intercambio iónico aumenta con la carga negativa que soporte la red, pues aumenta la cantidad de cationes presentes, susceptibles de ser intercambiados. En el caso de zeolitas aumenta con el contenido en aluminio de las mismas, mientras que en el caso de zeotipos, esta propiedad depende tanto de su composición como de los mecanismos de sustitución isomórfica que tengan lugar durante la síntesis, siendo nula en el caso de materiales puramente AIPO, pues son neutros.

Una de las aplicaciones industriales más importantes en este campo ha sido el empleo de la zeolita sódica A (NaA), como aditivo en la producción de detergentes, para captar los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , sustituyendo a los polifosfatos, que son mucho más nocivos para el medioambiente. También se han empleado materiales zeolíticos para eliminar NH_4^+ en aguas residuales procedentes de industrias¹⁷ o para eliminar iones radiactivos como Cs^+ o Sr^{2+} ^[18].

b) Elevada superficie específica y capacidad de adsorción, debida a la presencia de canales y cavidades en el interior de las estructuras. Estos canales y cavidades son de tamaño uniforme, permitiendo el acceso únicamente a moléculas del tamaño adecuado. La composición química del material zeolítico también influye en su capacidad de adsorción, ya que de este modo se modifica la polaridad de la red, la cual adsorberá selectivamente moléculas de un tamaño determinado y en función de su polaridad. Las zeolitas son hidrófilas (siempre que posean aluminio), debido a la interacción del dipolo de la molécula de agua con los campos electrostáticos de la red aniónica del aluminosilicato y los cationes compensadores de carga¹⁰. En una zeolita, en general al disminuir el contenido en aluminio, aumenta la hidrofobia de la misma, aunque también la presencia abundante de grupos -Si-OH contribuye a aumentar la hidrofilia del material, sobre todo en zeolitas muy silíceas. Sin embargo, los aluminofosfatos, que son isoelectrónicos con las silicalitas (zeolitas pura sílice), son hidrófilos debido a la diferencia de electronegatividad entre el aluminio (1,5) y el fósforo (2,1).

Las aplicaciones más usuales de estos materiales como adsorbentes incluyen procesos tales como secado y/o extracción de CO_2 del gas natural, separación criogénica del aire, extracción de compuestos sulfurados del gas natural o del petróleo, separación de hidrocarburos lineales y ramificados (xilenos, olefinas, etc), así como eliminación de contaminantes de humos procedentes de combustiones industriales o de automoción^{17,18}.

c) Propiedades ácido-base, que convierten a estos materiales en catalizadores heterogéneos. La actividad de estos materiales microporosos como catalizadores viene determinada por el número de cargas existentes en la red. En el caso de zeolitas, cada átomo de aluminio en la red da lugar a un centro ácido potencial. En el caso de zeotipos, serán centros ácidos potenciales todos aquellos elementos T que den lugar a exceso de carga negativa en la red. En general, la acidez de este tipo de materiales depende tanto del tipo de estructura como de la composición de la red, es decir, de los ángulos y distancias de enlace¹⁹.

En los materiales zeolíticos se pueden generar dos tipos de centros ácidos, de tipo Brönsted y de tipo Lewis. Un centro Brönsted es un centro con capacidad para donar un protón (H^+); este tipo de centros se crean cuando los cationes de compensación de carga de la red aniónica son protones. Un centro Lewis es un centro aceptor de electrones, como por ejemplo un átomo de aluminio tricoordinado.

Existen varias metodologías para generar centros ácidos. Una de ellas consiste en el intercambio directo de los cationes de intercambio con un ácido diluido. El empleo de este intercambio directo con protones está limitado a las zeolitas con alta relación Si/Al, que son más estables al ataque con ácidos. Otro método de generar acidez en un material zeolítico consiste en el intercambio indirecto a través de una sal de amonio, donde se intercambian cationes alcalino y alcalinotérreos del material por iones amonio, y posterior descomposición de este último por calcinación para generar los protones. Por último, otra metodología, que será la que se emplee en el presente trabajo, consiste en la eliminación del catión orgánico empleado como agente director de estructura por calcinación, generando protones que se quedan como cationes compensadores de carga.

Los zeotipos presentan mayor diversidad composicional que las zeolitas. En la Tabla 1.2 se resume la variación de la acidez de estos materiales con diferentes estructuras y composiciones, empleando como medida de acidez el craqueo de n-butano, reacción que es típicamente catalizada por ácidos. Generalizando, se puede decir que los zeotipos muestran menor fortaleza ácida que las zeolitas, las cuales suelen poseer centros ácidos fuertes²⁰. No obstante, el diferente espectro de fortaleza ácida de los zeotipos con respecto a las zeolitas abre nuevas alternativas para determinados procesos catalíticos.

La elevada superficie específica, la facilidad de generar centros ácidos en el interior de sus canales y cavidades y las restricciones que el tamaño de éstos impone a reactivos, productos y estados intermedios (selectividad de forma)²¹ convierte a los materiales

zeolíticos en catalizadores activos y selectivos en multitud de procesos, siendo ésta su principal aplicación.

Tabla 1.2. Actividad en craqueo de n-butano para distintos zeotipos. k_A es la constante de velocidad de pseudo-primer orden ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)^[12].

Material	k_A	Material	k_A	Material	k_A	Material	k_A	Material	k_A
AlPO-5	~0,05	BeAPO-5	3,4	CoAPO-5	0,4	MgAPO-5	0,5	MnAPO-5	1,2
SAPO-5	0,2-1,6	MAPSO-5	2,6	ZAPSO-5	1,5	BeAPO-34	3,7	CoAPO-34	5-15
FAPO-34	0,1-0,6	MgAPO-34	7-29	MnAPO-34	2,5-5,2	ZAPO-34	13	SAPO-34	0,1-7,6
BeAPSO-34	7,6	GAPSO-34	10	MgAPO-36	11-24	CoAPO-36	11	MnAPSO-36	6,8
MAPSO-36	18	MgAPO-39	0,05	CHA	~7	NH ₄ Y	~2	SAPO-11	0,5-3,5

En la Figura 1.3 se presenta un esquema orientativo de los distintos tipos de selectividad de forma que pueden ejercer los materiales zeolíticos como catalizadores. En función de sus características estructurales, pueden limitar el acceso al interior de sus canales a cierto tipo de reactivos, y por tanto condicionar el tipo de reacción que tendrá lugar (Figura 1.3, arriba, selectividad a los reactivos). Por otra parte, en algunas estructuras zeolíticas el tamaño interno de los canales es mayor que el de entrada debido a la presencia de cavidades formadas por cruces de canales o a la forma lobular de los mismos. La presencia o no de estos elementos estructurales, así como su localización en los canales, puede permitir que un determinado estado de transición, de todos los posibles en una determinada reacción, se forme o no, dependiendo de su tamaño, o bien que cuando compiten una reacción unimolecular y otra bimolecular, se favorezca la primera al no poderse formar el intermedio bimolecular, de mayor tamaño. Esta selectividad de forma se denomina selectividad al estado de transición (Figura 1.3, medio). Finalmente, una vez que la reacción tiene lugar en el interior de los canales del material microporoso, es necesario que los productos formados puedan difundir al exterior. Las limitaciones estéricas que las dimensiones y disposición de los canales ejercen en este sentido son también muy importantes. Es posible que, aunque una reacción pueda tener lugar, si el producto obtenido es demasiado voluminoso, no podrá difundir a través de los canales al exterior, obteniéndose finalmente el producto que más rápidamente difunda. Este tipo de selectividad se denomina selectividad al producto (Figura 1.3, abajo).

Aparte de la catálisis ácida, los materiales zeolíticos también se han empleado, aunque en menor medida, como catalizadores básicos. Se han utilizado en reacciones que transcurren a través de un carbanión, encontrando una gran aplicación potencial en procesos de química fina. Un ejemplo es la reacción de Knoevenagel entre el benzaldehído y los

derivados de ésteres malónicos²². Otra aplicación interesante surge al dopar los materiales con titanio²³ o vanadio^{24,25}, obteniendo catalizadores activos en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas. En zeotipos, se ha conseguido introducir otros metales con propiedades redox, como cobalto, manganeso ó hierro. También es posible introducir un elemento metálico en el interior de los materiales zeolíticos, combinando la actividad catalítica de estos elementos metálicos con las propiedades ácidas intrínsecas de los materiales zeolíticos, dando lugar a lo que se conoce como catálisis bifuncional. Así, zeolitas ácidas con paladio o platino soportado han resultado ser catalizadores activos en reacciones de deshidrogenación, aromatización y oxidación²⁶. Otro ejemplo de catalizador bifuncional lo constituyen las zeolitas con titanio y aluminio en la red, que proporcionan sitios activos ácidos y redox^{27,28}.

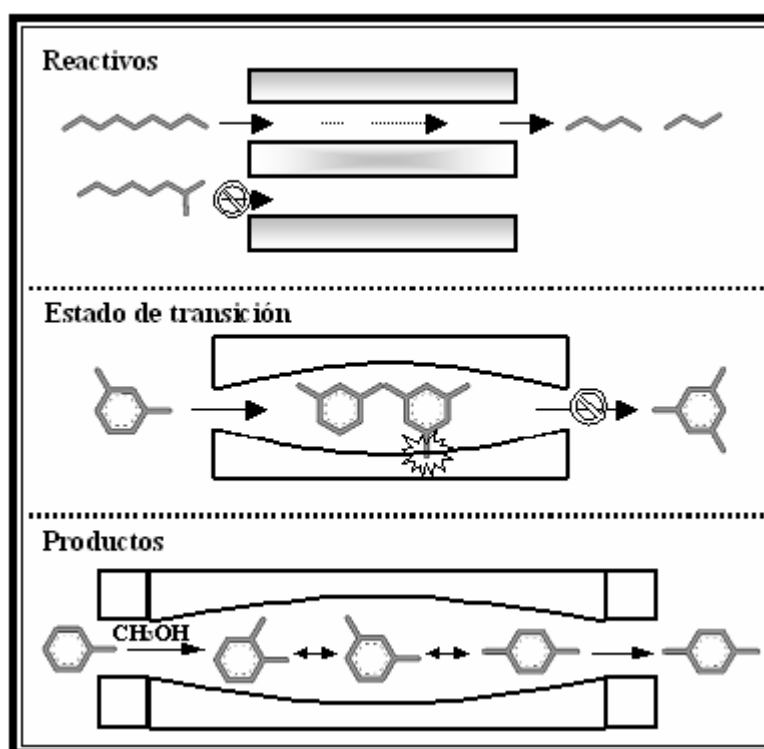


Figura 1.3. Esquemas orientativos de la selectividad de forma de los materiales zeolíticos a los reactivos (arriba), al estado de transición (medio) o a los productos (abajo).

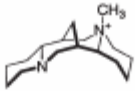


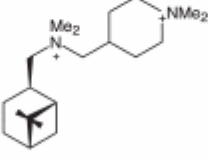
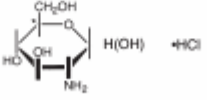
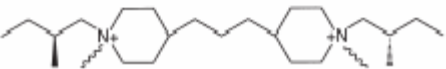
Los materiales zeolíticos también se han empleado en procesos enantioselectivos. El diseño de catalizadores y adsorbentes enantioselectivos, que combinen simultáneamente selectividad de forma y enantioselectividad, representa un objetivo particularmente atractivo.

En este contexto, los materiales microporosos, ambos zeolitas y zeotipos, resultan candidatos adecuados para conseguirlo. Se han intentado diferentes aproximaciones tratando de inducir enantioselectividad en los materiales microporosos²⁹. De todas ellas, la que ha proporcionado mejores resultados hasta el momento es la inmovilización de un catalizador quirral homogéneo en una matriz inorgánica microporosa³⁰. Se ha conseguido también un cierto grado de enantioselectividad al anclar modificadores quirales a las superficies reactivas del material microporoso, próximo a los sitios activos³¹. No obstante, en estos dos tipos de metodologías, el carácter quirral proviene del componente molecular enlazado al sólido, el cual, en su ausencia, es aquiral. Esto plantea problemas respecto al posible desanclaje y desactivación de los sitios activos, bajo las condiciones severas de operación generalmente requeridas en procesos de catálisis heterogénea. Una manera alternativa de conseguir enantioselectividad en un catalizador heterogéneo implica el uso de un material cuya estructura inorgánica sea intrínsecamente quirral. De todas las estructuras zeolíticas, sólo cuatro de ellas son quirales, el polimorfo A de la zeolita beta (BEA), un zincofosfato quirral (CZP), el mineral goosecreekita (GOO) y el berilosilicato OSB-1 (OSO). Se han obtenido también otras estructuras microporosas quirales, formadas por canales helicoidales^{32,33}.

Este tipo de materiales inorgánicos con estructura intrínsecamente quirral se ha empleado en procesos enantioselectivos, tanto de adsorción como de catálisis. El cuarzo puede presentarse en forma d ó l en la naturaleza. Debido a que se pueden encontrar cristales grandes del mismo en una u otra forma enantiomérica, Kavasmaneck y Bonner los emplearon para estudiar la adsorción de ésteres isopropílicos de R- y S-alanina en ambas formas enantioméricas. Observaron que el l-cuarzo adsorbía preferentemente el enantiómero R-alanina, mientras que el d-cuarzo adsorbía preferentemente el S. No obstante, los excesos enantioméricos no excedían del 12 %³⁴. En otro estudio se depositó paladio y platino sobre cristales quirales de cuarzo para llevar a cabo reacciones de hidrogenación enantioselectiva, encontrando ciertos excesos enantioméricos, aunque menores del 10 %³⁵. En todo caso, estos primeros estudios demostraron la posibilidad de que estructuras inorgánicas intrínsecamente quirales puedan llevar a cabo procesos enantioselectivos. La zeolita beta (BEA) es un intercrecimiento de dos polimorfos, A y B, donde uno de ellos es quirral (A), y se obtiene en las dos formas enantioméricas. Se ha intentado enriquecer esta zeolita en el polimorfo A, aunque hasta el momento no se han obtenido resultados destacables. La forma más directa de obtener estructuras zeolíticas quirales implica el uso de agentes directores de estructura

quirales, que puedan transferir su quiralidad a la estructura inorgánica. En la Tabla 1.3 se presentan las estructuras microporosas obtenidas hasta el momento empleando agentes directores de estructura quirales. De ellas, únicamente las estructuras del zincofosfato (CZP) y el polimorfo A de la BEA son quirales, aunque no son enantiomórficamente puras.

Tabla 1.3. Estructuras microporosas obtenidas empleando agentes directores de estructura quirales.

Agente director de estructura	Estructura	Referencia
	SSZ-24 CIT-5 ITQ-21	36, 37 38 39
	SSZ-24 CIT-5	40 40
	CIT-1	41
	ZSM-12	42
	Zincofosfato	43
	Beta sílicea	29

El único resultado publicado hasta el momento con zeolita beta parcialmente enriquecida en polimorfo A lo presentaron Davis y Lobo⁴⁴, aunque no presentaron detalles de su síntesis. Estos autores evaluaron la capacidad enantioselectiva de ese material en la reacción de apertura del óxido de trans-estilbena, así como en la adsorción de la hidrobenczoína, obteniendo ciertos excesos enantioméricos, aunque pequeños (~5 %). No obstante, estos resultados demostraron la viabilidad de este tipo de procesos. Recientemente se ha estudiado experimentalmente la adsorción de hidrobenczoína en zeolita beta comercial, encontrando que ésta adsorbe preferentemente los enantiómeros R,R y S,S⁴⁵. También se han realizado simulaciones de la adsorción de moléculas quirales en las estructuras de UCSB-7K y BEA (polimorfo A), observando que, teóricamente, podrían obtenerse elevados excesos

enantioméricos, siempre que se produzca un buen ajuste entre el adsorbato y el adsorbente⁴⁶. Por tanto, en los últimos años se está trabajando intensamente en la obtención de materiales zeolíticos cuya estructura microporosa sea intrínsecamente quiral. Recientemente se ha publicado una serie de estructuras zeolíticas quirales hipotéticas, algunas de las cuales parecen estables⁴⁷.

Por último, los materiales zeolíticos se han empleado también en otras aplicaciones, tales como la formación de nanopartículas de metales semiconductores en el interior de sus cavidades, generando así propiedades ópticas, magnéticas o electrónicas de interés^{48,49}, o el empleo de sus cavidades para llevar a cabo reacciones fotoquímicas en espacios confinados⁵⁰.

1.1.4. SÍNTESIS HIDROTERMAL DE MATERIALES ZEOLÍTICOS.

En el año 1862, un siglo después del descubrimiento de Cronsted de la primera zeolita natural, H. de St. Claire Deville obtuvo la primera zeolita sintetizada artificialmente, la levinita⁵¹. Estos primeros trabajos de síntesis de este tipo de minerales en laboratorio trataban de imitar las condiciones naturales en las que se formaban, empleando temperaturas próximas a 200 °C y altas presiones. Sin embargo, la síntesis de materiales zeolíticos, tal y como se entiende hoy en día, tuvo su origen en el trabajo de Barrer y de Milton en los años 40 del siglo pasado. Barrer estudiaba la conversión de fases minerales conocidas, bajo la acción de disoluciones concentradas de sales a altas temperaturas (170-270 °C). Entre los productos se encontraron unos materiales que denominaron P y Q, que poseían características únicas y representaron las primeras zeolitas sintéticas no conocidas en la naturaleza^{52,53}. Posteriormente se observó que estos materiales poseían la estructura tipo KFI. Milton fue pionero en el uso de materiales de partida más reactivos, permitiendo el empleo de condiciones más suaves de cristalización, lo que dio lugar al descubrimiento de las zeolitas A⁵⁴ y X⁵⁵.

En los años siguientes se produjeron numerosos avances en las técnicas de síntesis de zeolitas. Los primeros trabajos empleaban únicamente componentes inorgánicos en los geles de síntesis; sin embargo, en el año 1961 se amplió el rango de reactivos a cationes de amonio cuaternario⁵⁶. La introducción de componentes orgánicos tuvo un gran impacto, dando lugar, en 1967, al descubrimiento de la primera fase zeolítica con un alto contenido en

sílice, la zeolita beta (BEA)⁵⁷, obtenida mediante el empleo de tetraetilamonio, y posteriormente, en 1972, la ZSM-5⁵⁸, empleando tetrapropilamonio.

Desde entonces, el número de zeolitas sintéticas obtenidas en laboratorio ha aumentado enormemente, a la vez que se ha producido el descubrimiento de nuevas familias de materiales relacionados con las mismas. En 1982, Wilson y sus colaboradores⁵⁹ consiguieron sintetizar aluminofosfatos (AlPOs) microporosos cristalinos. Poco después se descubrieron los galofosfatos (GaPOs)¹⁶ y los titanosilicatos (ETS-10)⁶⁰. El descubrimiento de todos estos nuevos materiales supuso una enorme ampliación en la diversidad composicional de los materiales zeolíticos, así como el descubrimiento de nuevas estructuras no conocidas anteriormente. Esta gran flexibilidad estructural se debió al amplio espectro de heteroátomos susceptibles de formar redes tetraédricas de óxido, cada cual con su radio iónico, longitudes y ángulos de enlace, así como la aparición de números de coordinación superiores a 4.

La siguiente gran revolución en la síntesis de este tipo de materiales se produjo al emplear surfactantes en los geles de síntesis. En este caso, son las micelas de surfactante las que actúan como agentes “plantilla” para formar la estructura del material. De este modo se obtuvieron los materiales mesoporosos, representados por la familia de materiales tipo M41S⁶¹ y SBA⁶², que poseen estructuras periódicas con tamaños de poro muy grande (de hasta 200 Å), pero cuyas paredes no son cristalinas. En estos materiales, la periodicidad viene dada por la distribución uniforme de los sistemas de poros y cavidades.

Paralelamente a las investigaciones en busca de nuevas estructuras y composiciones, desde los años 60 del siglo XX, se comenzaron a realizar estudios para entender los procesos y mecanismos que tienen lugar durante la síntesis hidrotérmica de estos materiales. Estos estudios han continuado hasta la actualidad, e incluso hoy en día no están del todo claros los mecanismos a través de los cuales se forman estos materiales zeolíticos.

1.1.4.1. Mecanismos de la síntesis hidrotérmica de zeolitas.

Aunque la síntesis de materiales zeolíticos se ha desarrollado ampliamente desde los trabajos pioneros de Milton, la mayor parte de estos materiales se sigue obteniendo en condiciones hidrotérmicas, es decir, usando agua como disolvente, a temperaturas comprendidas entre 50 y 200 °C y a la presión autógena del sistema. No obstante, algunas zeolitas se han obtenido empleando otros disolventes (alcoholes, etilenglicol, piridina, ...) o

añadiendo agua en cantidades muy pequeñas⁶³⁻⁶⁵; incluso, se han obtenido zeolitas usando microondas^{66,67}.

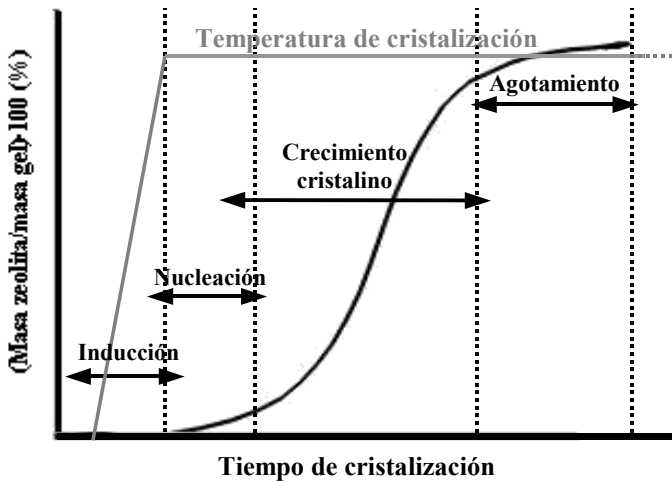


Figura 1.4. Curva típica de cristalización en la síntesis hidrotérmica de materiales zeolíticos, con sus diversas etapas. La línea gris indica la temperatura de cristalización.

Durante la síntesis de una zeolita, en un periodo de tiempo inicial determinado, se forman varios núcleos y se disuelven y aparecen otros. Este proceso continúa hasta que el tamaño de dichos núcleos es lo suficientemente grande como para ser estables en la disolución y empezar a crecer. Las curvas típicas de cristalización de materiales zeolíticos tienen forma sigmoide, como se puede observar en la Figura 1.4. Se distinguen cuatro etapas

diferenciadas: inducción (reorganización del gel, también llamado prenucleación), nucleación (formación de los núcleos cristalinos viables), crecimiento cristalino y agotamiento de los nutrientes (final del proceso). A continuación se explica cada uno de estos procesos, así como los mecanismos que se cree que están involucrados en la formación de los materiales zeolíticos.

La mayoría de los estudios mecanísticos de la síntesis de materiales zeolíticos que se ha llevado a cabo se han realizado en zeolitas (aluminosilicatos) propiamente dichas, y por tanto las siguientes secciones se referirán a este tipo de materiales. No obstante, es lógico pensar que los mecanismos de síntesis a través de los que tendrá lugar la cristalización de los zeotipos han de ser similares a los de las zeolitas.

a) Inducción:

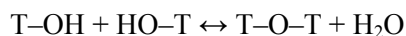
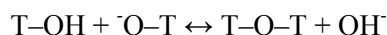
Este primer periodo en la síntesis de los materiales zeolíticos comprende el tiempo entre la mezcla física de los reactivos y la aparición de los primeros núcleos cristalinos

observables. En la teoría clásica de nucleación, este periodo (τ) se divide en varios subperiodos⁶⁸:

$$\tau = t_r + t_n + t_g$$

El término t_r se refiere al tiempo de relajación, entendido como el tiempo necesario para que el sistema alcance un estado cuasi-estacionario en la distribución de especies tras el mezclado de los reactivos. En la síntesis de zeolitas, este periodo se refiere a las reacciones de equilibrado que tienen lugar tras mezclar los reactivos (formación del gel: agitación de los componentes) y llevarlos hasta la temperatura de cristalización. El término t_n se refiere al tiempo hasta la formación de un núcleo estable, y t_g al tiempo necesario para que un núcleo crezca hasta alcanzar un tamaño observable por alguna técnica analítica.

En el momento en que se mezclan y comienzan a agitar los reactivos, que generalmente son una fuente de átomos tetraédricos (T), una de cationes y agua, se suele formar un gel visible. Este primer estadio se le denomina *fase amorfa primaria*⁶⁹, y representa el producto inicial e inmediato a partir de la adición de los reactivos, que no ha alcanzado el equilibrio. Es una fase heterogénea que contendrá, probablemente, aluminosilicatos amorfos precipitados, sílice y alúmina precipitada a partir de los materiales de partida, desestabilizados por cambios en el pH y el alto contenido en sales, y reactivos sin modificar. Pasado un cierto tiempo, ya sea a la temperatura de gelificación (formación del gel), o al incrementar la temperatura, esa fase primaria comienza a sufrir cambios debido a las reacciones de equilibrado que ocurren, convirtiéndose en un intermedio pseudo-estacionario, denominado *fase amorfa secundaria*. Las fases sólida y líquida alcanzan el equilibrio y así, se establece una distribución característica de aniones silicato y aluminosilicato. Las reacciones de equilibrado que ocurren son reacciones de ruptura y reorganización de los enlaces T–O–T, catalizados por el ión hidroxilo, donde las reacciones de condensación juegan un papel fundamental:



La existencia de esta fase amorfa secundaria, diferenciada de la fase amorfa primaria, fue demostrada en un trabajo del grupo de MontPellier en 1993⁷⁰. Estos autores consiguieron aislar diversos productos intermedios y los analizaron por diversas técnicas, llegando a la conclusión de que las muestras equilibradas (fase amorfa secundaria) eran diferentes de los geles inicialmente precipitados a temperatura ambiente (fase amorfa

primaria), y se habían formado por disolución y reprecipitación. Esta fase secundaria presentaba orden local, pero seguía siendo amorfa a largo alcance, aunque compartía varias propiedades con el producto zeolítico final. En ambos casos, los *clusters* de sílice y alúmina se organizaron alrededor de una molécula voluminosa, cuya combustión generaba un sistema microporoso. Sin embargo, la diferencia esencial entre esta fase amorfa secundaria y el producto final (la zeolita) era la distribución de las geometrías de los *clusters*, donde las zeolitas poseen geometrías perfectamente repetibles (periódicas) mientras que los productos amorfos presentaban un orden local pero aperiódico.

La formación de esta fase amorfa secundaria supone la redistribución y partición de las especies entre las fases sólidas y líquidas, al tiempo que alcanzan el equilibrio. En este contexto, los cationes juegan un papel estructurador en la organización de la fase sólida para dar lugar a la fase amorfa secundaria. Ésta se genera como un material nuevo o reconstruido a partir de la fase amorfa primaria, y posee una composición química similar a la del eventual producto zeolítico que se formará, pero no posee orden a largo alcance, es decir, organización periódica. Sin embargo, se pueden encontrar elementos de orden local que inducen en el intermedio amorfo algunas de las propiedades químicas y físicas asociadas con el producto zeolítico final. No obstante, esta diferenciación entre fase amorfa primaria y secundaria en ocasiones no está tan clara, debido a que ambos procesos pueden estar solapados entre sí, incluso también con el proceso de nucleación.

b) Nucleación:

Los cambios inducidos en la fase amorfa suponen un aumento del orden local pero sin el establecimiento de la periodicidad zeolítica. Para esto, se ha de producir el fenómeno de *nucleación*. En este proceso, una determinada área del material anterior (fase amorfa secundaria) alcanza un tamaño y un grado de ordenamiento tales que puede empezar a propagarse una estructura periódica, a partir de la cual podrá tener lugar el crecimiento cristalino. No obstante, los núcleos cristalinos también se pueden formar a partir del seno de la disolución.

La aparición de un núcleo viable que pueda crecer dando lugar a los cristales de zeolita depende del tamaño que pueda alcanzar un pequeño agregado de las especies precursoras, denominado *radio crítico*. A partir de este valor, el núcleo es estable y comienza a crecer, si bien la formación de nuevos núcleos no cesa necesariamente.

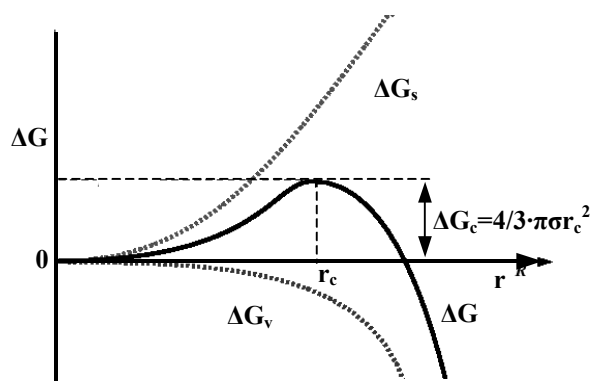


Figura 1.5. Variación de la energía libre del proceso de nucleación en función del tamaño del núcleo.

En la Figura 1.5 se presenta el concepto de radio crítico en la teoría clásica de nucleación. A partir del punto donde el radio del núcleo en formación es mayor que el radio crítico (r_c), se ha unido suficiente cantidad de material como para que la energía cohesiva del núcleo cristalino en formación (ΔG_v) compense el gasto energético que supone la creación de una superficie

(interfase) que separe el núcleo del continuo, es decir, del resto del material amorfo (ΔG_s). Este balance energético permite la aparición de un núcleo suficientemente estable como para comenzar a crecer. Para sistemas zeolíticos, a pesar de que se ha estimado un tamaño crítico de los núcleos de 1 a 8 celdas unidad⁷¹, los procesos químicos y físicos que dan lugar a la formación de estos núcleos viables dependen de la estructura que se esté formando y de las condiciones experimentales de la síntesis. Dependiendo de estas condiciones, el radio crítico también puede variar, según se puede deducir de la expresión del mismo:

$$r = \frac{2\sigma v}{kT \ln S}$$

donde σ es la tensión superficial (energía superficial por unidad de área), v es el volumen molecular y S es el radio de supersaturación. Así, la velocidad de producción de unidades con un tamaño de radio mayor que el crítico ($r \geq r_c$) puede considerarse como una estimación de la velocidad de nucleación del proceso⁶⁹.

Parece razonable pensar que la formación de un núcleo de un cristal zeolítico pueda implicar un proceso de ensamblaje más complejo que el necesario en materiales más simples, cuyas celdas unidad son menores e involucran a menos átomos, como por ejemplo, la formación de cloruro sódico. No obstante, los principios básicos han de ser los mismos, aunque la energética asociada al proceso de nucleación en sistemas zeolíticos podría variar respecto al de las fases densas por la presencia de elevadas áreas superficiales internas⁷².

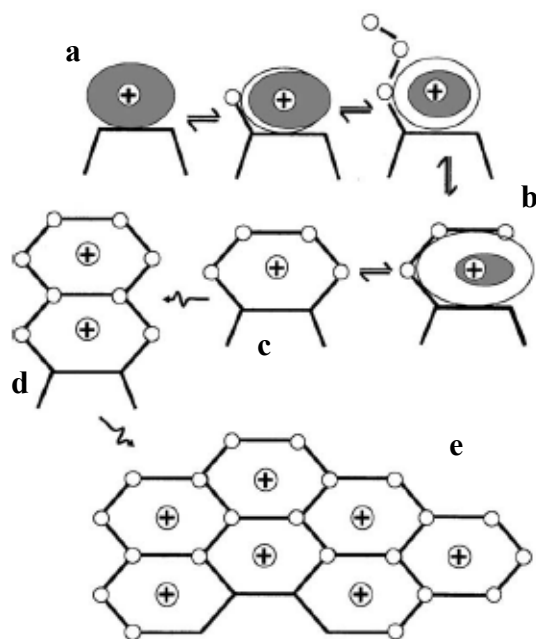


Figura 1.6. Mecanismo básico para la evolución del orden a través del ensamblaje asistido por cationes de regiones ordenadas.

El procedimiento químico a través del cual se produce esa evolución progresiva del orden ocurre a través de la formación y ruptura de los enlaces T–O–T. En este proceso de “ordenamiento” del material amorfo, los cationes presentes en los sistemas juegan un papel crucial. Éstos atraerán alrededor de ellos, en su esfera de coordinación, a las especies de óxido en la orientación más favorable energéticamente, generando por tanto ciertas geometrías preferentes. De esta forma, estos elementos estructurales ligados a los cationes, probablemente similares a los que eventualmente aparecerán en el

producto zeolítico, se irán ensamblando. Este proceso se representa esquemáticamente en la Figura 1.6, donde la evolución del ordenamiento sucede a través de la asistencia de los cationes⁶⁹. En un primer momento los cationes se encuentran hidratados (a, el área gris representa la esfera de hidratación). Las moléculas de agua que rodean al catión van siendo progresivamente reemplazadas por unidades de silicato, que se coordinan al catión a través de los átomos de oxígeno donadores de electrones, en una topología particular definida por la geometría del catión (b). Sucesivas unidades de silicato se van condensando a la cadena en formación alrededor del catión hasta sustituir por completo a las moléculas de agua que lo hidrataban, definiéndose una topología preferente, establecida por la máxima interacción entre esta cadena de silicato y el catión estructurante (c). De esta forma, se genera una unidad suficientemente estable y con la geometría adecuada como para ensamblarse a otra estructura similar, promoviendo un cierto ordenamiento (d). Estadísticamente, existirán zonas en el seno del material donde el ordenamiento será mayor que en otras, generando de este modo “islas de orden” que constituirán los “proto-núcleos” (e).

Todo el sistema se encuentra en un régimen dinámico en el cual, en cada instante, estas islas están siendo creadas, ensambladas o destruidas por redisolución. Sin embargo, la

tendencia global llevaría al sistema hacia un grado creciente de ordenamiento del material hasta que, eventualmente, algunas de estas islas llegan a ser lo suficientemente estables como para que se propague una red periódica, y comience así el crecimiento cristalino. En este sentido, se podría definir la nucleación zeolítica como una transición de fase donde un volumen crítico de un arreglamiento semiordenado del material se transforma en una estructura lo suficientemente ordenada como para actuar como un centro viable de crecimiento a partir del cual la red cristalina pueda propagarse.

Se han realizado varios estudios con sistemas de síntesis concretos, tratando de demostrar estas hipótesis. Chang y Bell estudiaron los mecanismos implicados en la síntesis de la ZSM-5 con tetrapropilamonio (TPA), usando difracción de rayos X, RMN de estado sólido e intercambio iónico⁷³. Llegaron a la conclusión de que se formaba en primer lugar una estructura semiordenada del agua tipo clatrato alrededor de la molécula orgánica; esta estructura iba sustituyendo a las moléculas de agua por silicato, generando unidades estructurales tipo clatrato pero de silicatos. Estas unidades se agregaban al principio sin orden aparente pero, con el tiempo, se ordenaban a través de la ruptura y formación de los enlaces de siloxano, catalizado por la presencia de los iones hidroxilo, y dando así lugar a los núcleos cristalinos.

El papel de los cationes orgánicos en el mecanismo de síntesis de materiales zeolíticos fue estudiado en profundidad por Burket y Davis⁷⁴⁻⁷⁶. Estos autores trabajaron en el mismo sistema de ZSM-5-TPA, determinando los procesos que tenían lugar a través del estudio de diversos núcleos activos en RMN de estado sólido. Sus resultados de ^1H - ^{29}Si CP-MAS-RMN demostraban la existencia de unidades preorganizadas organo-inorgánicas (unidades primarias), en las cuales las moléculas de TPA adquirirían una conformación similar a la que adoptan en la estructura zeolítica final.

Inicialmente, los componentes orgánicos (TPA) e inorgánicos (silicatos) se encuentran rodeados de su esfera de hidratación hidrofóbica. La formación de las unidades estructurales preorganizadas mencionadas previamente comienza por el solapamiento de las esferas de hidratación de los componentes orgánicos e inorgánicos (Figura 1.7). Al aproximarse entre sí, se van liberando moléculas de agua, permitiendo el establecimiento de interacciones de Van der Waals entre las moléculas orgánicas de TPA y las especies de silicato, generando esas unidades preorganizadas. De este modo, el proceso de nucleación tiene lugar por la agregación y reorganización de los enlaces de estas unidades organo-

inorgánicas. Posteriormente se irán uniendo más unidades primarias al núcleo formado en el proceso de crecimiento cristalino, dando lugar en último término al cristal de zeolita.

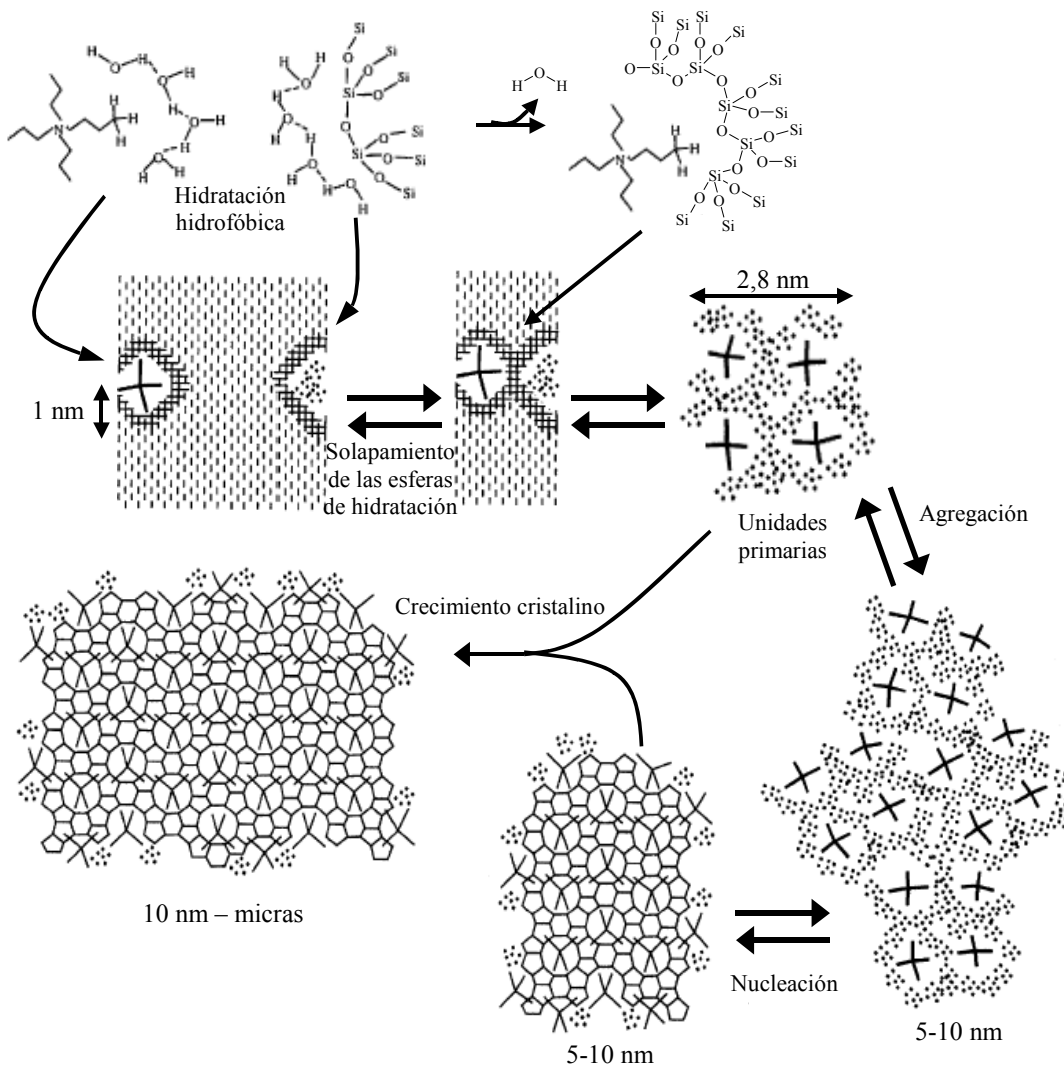


Figura 1.7. Dibujo esquemático del mecanismo de síntesis del sistema TPA-ZSM-5 propuesto por Davis y Burkett (adaptado de referencias 74-76).

Finalmente, el grupo de Martens trabajó en profundidad en la caracterización de los materiales precursores en la síntesis de la estructura MFI (también empleando TPA como ADE), materiales que fueron originalmente descritos por Schoeman⁷⁷.

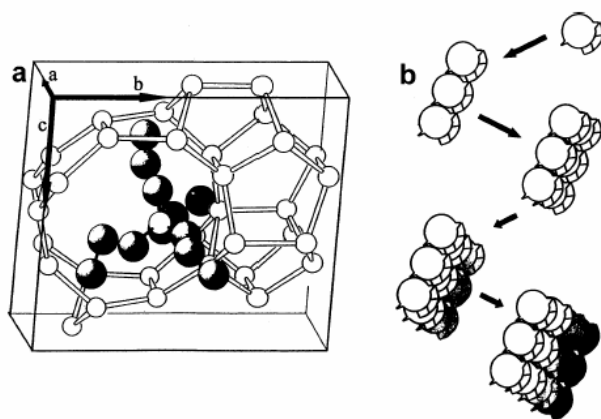


Figura 1.8. Formación de los “nanoslabs”; a: unidad precursora que contiene una molécula de TPA; b: formación del “nanoslab” por agregación de las unidades precursoras.

A partir de una elaborada interpretación de sus resultados, Martens y colaboradores propusieron la existencia de “nanoslabs” (Figura 1.8) de dimensiones $1,3 \times 4,0 \times 4,0$ nm, con 9 intersecciones por partícula, cada una de las cuales contenía un catión de TPA⁷⁸⁻⁸². La agregación de dichas unidades daba lugar a partículas mayores, de hasta $15,6 \times 8,0 \times 8,0$ nm, y finalmente a las partículas coloidales de la estructura MFI. No obstante, las interpreta-

ciones realizadas por estos autores están siendo ahora objeto de debate⁸³⁻⁸⁵.

c) Crecimiento cristalino:

Una vez que existen núcleos de tamaño adecuado como para ser estables y no disolverse, pueden empezar a crecer. Comienza entonces la etapa de crecimiento cristalino. Como se observa en la Figura 1.4, la velocidad de crecimiento cristalino suele ser constante. Este proceso puede tener lugar de dos formas, por adición de unidades de crecimiento o por agregación. Este último es un caso especial del primero, donde las unidades que se adicionan son de tamaño comparable al del núcleo en crecimiento. A pesar de que existe evidencia de la agregación de cristales zeolíticos⁸⁶, parece ser que el mecanismo preferente de crecimiento cristalino en sistemas zeolíticos implica la adición paso a paso de unidades más pequeñas que el núcleo en crecimiento.

Parece ser que el mecanismo cristalquímico más probable de crecimiento cristalinos en zeolitas es del tipo de adsorción por capas (Figura 1.9)⁶⁸. En este sentido, una unidad de crecimiento se adsorbe en la cara cristalina en crecimiento y emigra a una zona donde el número de lados enlazados sea máxima (máxima coordinación) (a). Tras el completado de una capa (b), el crecimiento sucesivo sólo puede tener lugar a través de la formación de un “núcleo” o “isla” en la nueva monocapa (c), a la cual se irán uniendo sucesivamente más unidades hasta completar la capa, y así sucesivamente. Recientes

estudios por microscopía de fuerza atómica (AFM)^{87,88} apoyan estas hipótesis mecánicas del crecimiento cristalino en zeolitas.

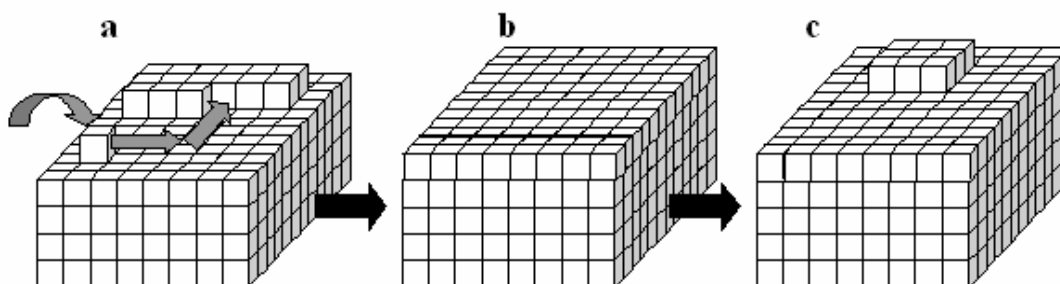


Figura 1.9. Crecimiento cristalino de zeolitas a través del mecanismo capa-a-capita.

No obstante, estudios por AFM de la cristalización de la zeolita A han demostrado que también, en ocasiones, tiene lugar el crecimiento cristalino de los materiales zeolíticos en espiral (Figura 1.10), especialmente al final del proceso de crecimiento, proceso que va asociado a la formación de dislocaciones⁸⁹.

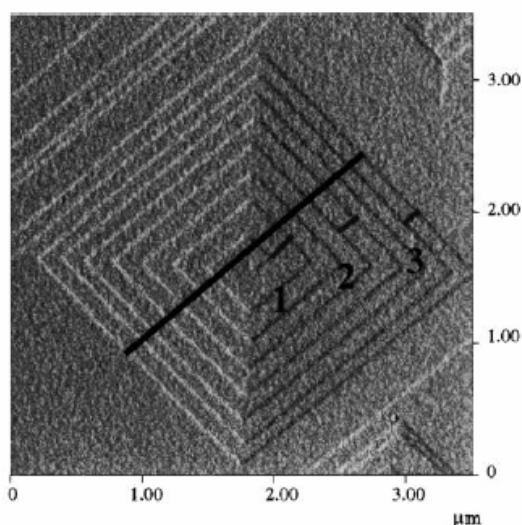


Figura 1.10. Imagen AFM de una muestra de zeolita A mostrando el crecimiento en espiral.

Una posible forma de entender este crecimiento implica la asistencia de los cationes formando esas unidades estructurales, del mismo modo que se explica en la Figura 1.6. Así, parece que tanto el equilibrado del gel (inducción), la nucleación, como el crecimiento cristalino sucederían a través de mecanismos mecanoquímicos similares.

Este mecanismo de crecimiento cristalino de zeolitas implica la adhesión sucesiva de unidades de crecimiento “prefabricadas”. No obstante, estas unidades que pasarán a formar parte del cristal final no tienen por qué proceder siempre del transporte a través de la disolución. La fase amorfa mencionada anteriormente actuaría como

reserva de nutrientes para el crecimiento. Sin embargo, también podría tener lugar una reorganización local de una parte de este material amorfo que podría acabar ensamblándose en el cristal final.

Conviene destacar que las reacciones a través de las cuales tendrá lugar el crecimiento han de ser reversibles para que los “errores”, que inevitablemente se irán cometiendo en el proceso de ensamblaje, y a partir de los cuales el sistema no sería capaz de evolucionar hacia la zeolita, pudieran corregirse, permitiendo así la propagación de la estructura en formación.

De esta manera, los núcleos cristalinos van creciendo progresivamente, dando lugar a los cristales de zeolita, hasta que llega un momento en que se agotan los nutrientes. La distribución de tamaños de los cristales finales y el tamaño medio de los mismos dependen de la competencia entre la velocidad de nucleación y de crecimiento. La distribución final será tanto más estrecha cuanto mayor sea la velocidad de nucleación con respecto a la de crecimiento, y el tamaño de cristal medio será menor cuantos más núcleos se formen.

En la Figura 1.11 se presenta un esquema de todos los procesos que tienen lugar en la cristalización de los materiales zeolíticos. A partir de una fase amorfa primaria (a) se van generando entornos con orden local (b, fase amorfa secundaria), algunos de los cuales son capaces de evolucionar para dar lugar a los núcleos cristalinos (c); no obstante, los núcleos cristalinos también pueden eventualmente proceder de la disolución. Estos núcleos van creciendo por adhesión de unidades de construcción a partir de la disolución (transporte asistido por los cationes) o bien por propagación del orden a través del material amorfo, dando lugar finalmente a los cristales de zeolita.

La mayoría de estudios mecanísticos en la síntesis de materiales zeolíticos se ha llevado a cabo con zeolitas (aluminosilicatos) propiamente dichas. No obstante, los mismos conceptos se han empleado para explicar la formación de los zeotipos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las condiciones de síntesis pueden llegar a ser muy diferentes. Por ejemplo, la síntesis de aluminofosfatos suele tener lugar a pH ácido debido a la presencia de ácido ortofosfórico, y por tanto la concentración de iones OH^- va a ser pequeña. Los zeotipos suelen tener un mayor carácter iónico, lo cual hará más fácil el proceso de ensamblaje de las unidades. De hecho, se han sintetizado zincofosfatos cristalinos microporosos en condiciones de síntesis muy suaves, incluso a temperatura ambiente⁹⁰⁻⁹³, lo que evidencia la mayor facilidad de síntesis de estos materiales. En cualquier caso, no parece probable que se

requieran nuevos conceptos, diferentes de los empleados para las zeolitas, para explicar los mecanismos de síntesis de estos materiales.

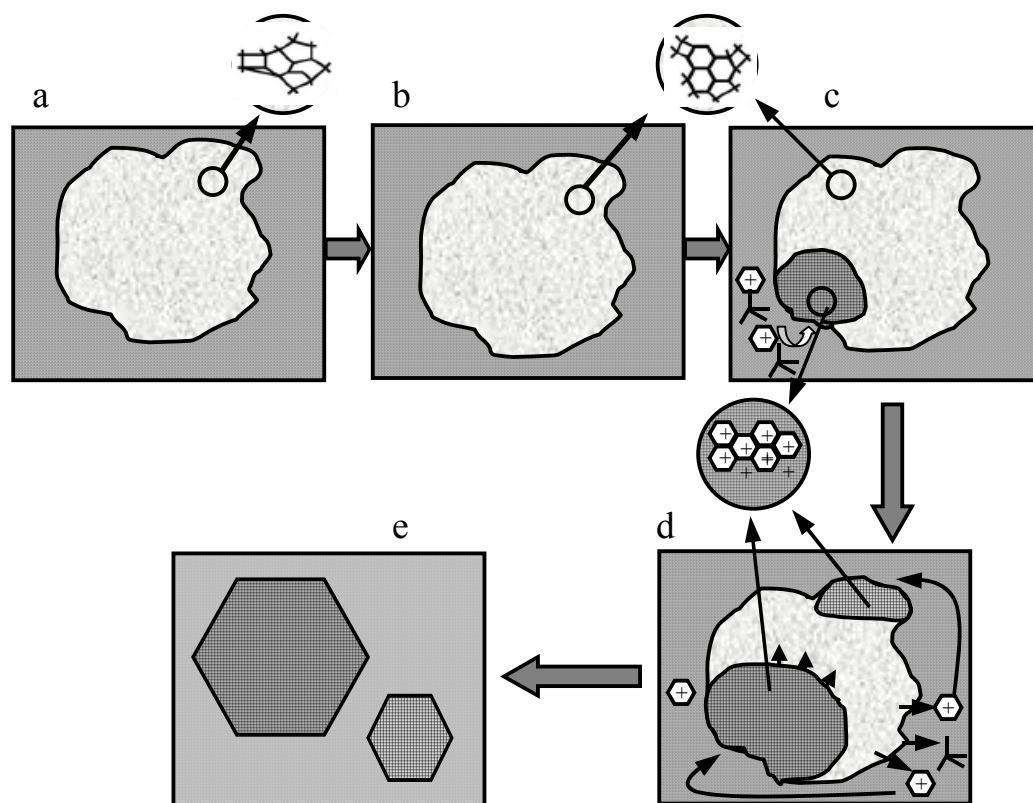


Figura 1.11. Esquema del mecanismo de cristalización de zeolitas propuesto; a: fase amorfa primaria; b: fase amorfa secundaria; c: nucleación; d: crecimiento cristalino; e: terminación: cristales de zeolita (adaptado de referencia 68).

1.1.4.2. Dirección de estructura en la síntesis de materiales zeolíticos.

Como ya se comentó anteriormente, un gran avance en la síntesis de los materiales zeolíticos se debió al trabajo de Barrer y Denny⁵⁶, y consistió en la adición de moléculas orgánicas a los geles de síntesis. Este nuevo concepto dio lugar a la aparición de multitud de nuevas estructuras⁶. El uso de moléculas orgánicas solubles en medios acuosos, en especial aminas y sales de amonio cuaternario, ha permitido el descubrimiento no sólo de un gran número de nuevas topologías zeolíticas, sino también la obtención de nuevas composiciones en estructuras previamente conocidas.

El papel que juegan estas moléculas orgánicas (llamadas agentes directores de estructura, ADEs, o “*templates*” en inglés) en la síntesis de los materiales zeolíticos se

describió inicialmente con el nombre de “*efecto template o plantilla*”, entendiéndolo como tal la estrecha relación que existe en los procesos de nucleación y crecimiento cristalino entre estos agentes directores de estructura y las redes inorgánicas a las que van a dar lugar. Se ha definido como el fenómeno que ocurre en los primeros procesos de cristalización, por el cual las especies orgánicas organizan a su alrededor las unidades tetraédricas, definiendo una geometría particular, y proporcionando así los bloques iniciales de construcción de un tipo de estructura dada, necesarios para los procesos de nucleación y crecimiento cristalino. Estas moléculas orgánicas también ejercen una función termodinámica, pues disminuyen el potencial químico de la red zeolítica formada, gracias a la inclusión final de las mismas en el material microporoso. Esta inclusión de las moléculas de ADE contribuye a la estabilidad del conjunto debido al establecimiento de interacciones intermoleculares (enlaces de hidrógeno, interacciones de Van der Waals y electrostáticas) entre éstas y la red microporosa. Los ADEs también ejercen una función de control del pH de síntesis, determinado por la basicidad (pK_b) y la solubilidad de las moléculas orgánicas. El pH de síntesis va a influir de manera definitiva en la solubilidad y condensación de las unidades de óxido tetraédrico entre sí. Además, los grupos OH^- influyen decisivamente en la movilidad de esas unidades, como ya se comentó. Así pues, los ADEs van a influir determinadamente en el tipo de estructura microporosa que cristalice.

Una clasificación de estos cationes se basa en el efecto que ejercen sobre los enlaces entre las moléculas de agua que constituyen el medio de reacción. Así, estos cationes son del tipo *estructurante I* si, aunque rompen los enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua, generan otra estructura a su alrededor más ordenada, ya que las fuerzas que unen a las moléculas de agua con estos cationes, que suelen ser pequeños y cargados, son fuertes; a estos cationes se les denomina *estructurantes*. Si la relación carga/radio de los cationes es pequeña, no tendrán gran poder polarizante, y por tanto romperán la estructura de las moléculas de agua pero sin formar otra estructura fuertemente enlazada a su alrededor, por lo que se les conoce como *desestructurantes*. Finalmente existe un tercer tipo de cationes denominados *estructurantes tipo II*, del que forman parte los cationes orgánicos grandes y poco cargados, con un carácter poco hidrófilo, que no sólo no rompen la estructura del agua, sino que refuerzan los enlaces de hidrógeno en su vecindad, la cual se organiza a su alrededor formando *clusters* en cuyo interior se alojan estos cationes, aumentando por tanto el orden local^{94,95}. Como ya se mencionó anteriormente, parece que el reemplazamiento

parcial de estas moléculas de agua por aniones de óxido tetraédrico presentes en la disolución, en un ordenamiento similar al que presentaban las moléculas de agua por formación de enlaces de hidrógeno (ahora del tipo $-\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{O}-\text{Si}-$, $-\text{Si}-\text{O}^-\cdots\text{O}-\text{Si}-$ ó $-\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{HO}-\text{Si}-$), dará lugar a la estructura microporosa. Así, de la fortaleza de la interacción de estas especies con el catión presente en el interior depende la formación de estructuras estables a partir de las cuales puede tener lugar la nucleación y posterior crecimiento cristalino que dará lugar al material zeolítico⁹⁶.

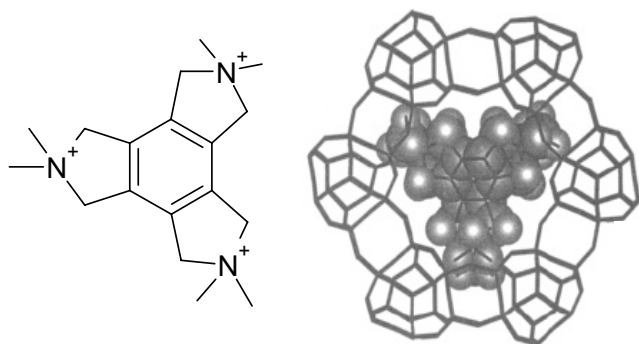


Figura 1.12. Estructura molecular (izquierda) y posición del catión $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_3^{3+}$ en la zeolita ZSM-18 (derecha).

El efecto que estas moléculas orgánicas ejercen en la formación de las estructuras zeolíticas puede ser de varios tipos⁶⁹. Pueden ejercer un verdadero efecto de plantilla (“*template*”), cuando la geometría de la molécula orgánica y la de la estructura zeolítica a la que da lugar estén estrechamente relacionadas. Tal sería el caso de la síntesis de la ZSM-18 obtenida con

el catión tricuaternario $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_3^{3+}$, donde la geometría e incluso simetría del ADE y la zeolita son muy similares (Figura 1.12)⁹⁷. Otras moléculas orgánicas ejercen un efecto director de estructura, y dirigen la cristalización de una fase zeolítica por formación de pequeñas agrupaciones estructurales a su alrededor. Éste sería el caso por ejemplo del tetrametilamonio (TMA) en la síntesis de la fase SOD, donde el TMA dirige la formación de la unidad estructural de la caja sodalita, o del TPA en la síntesis de la ZSM-5, como se comentó previamente (Figura 1.8). Por último, existen casos en los que las moléculas orgánicas únicamente contribuyen a estabilizar la estructura zeolítica por llenado de los poros, sin que la adición al gel de síntesis de una molécula orgánica determinada conduzca a la formación de una estructura zeolítica específica. Este efecto es el más común, ya que son numerosas las estructuras zeolíticas que se pueden sintetizar añadiendo al gel moléculas orgánicas muy diferentes en forma y tamaño, como por ejemplo ocurre en la síntesis de la ZSM-5⁹⁸ o del AIPO-5⁹. En cualquier caso, la distinción entre estos dos últimos efectos a veces no está muy clara.

El principal factor que determina la capacidad de una molécula orgánica para dirigir la síntesis de una determinada estructura son las interacciones intermoleculares que establezca con la red zeolítica a la que va a dar lugar, tanto interacciones de Van der Waals como electrostáticas. Es importante que se produzca un buen ajuste entre la geometría de la molécula y la de la red para maximizar esas interacciones. Así, el estudio de las interacciones entre los ADE y las redes zeolíticas tiene una gran importancia en la ciencia de estos materiales.

Uno de los factores que influye decisivamente en la capacidad de las moléculas para actuar como ADEs es su tamaño, que determinará a su vez el tamaño de los sistemas de poros y/o cavidades que cristalizarán a su alrededor, pues las moléculas orgánicas quedan ocluidas en su interior durante la síntesis. Estudios recientes tratan de diseñar moléculas cada vez mayores con el fin de obtener sistemas con poros lo más grandes posible^{99,100}. Otro factor que determina la dirección de estructura de las moléculas orgánicas es su flexibilidad. La rigidez ha sido evaluada teniendo en cuenta la conectividad de los átomos de la molécula (C y N): una molécula con muchos átomos terciarios es más rígida que si los tiene secundarios. Kubota y colaboradores trabajaron con este concepto¹⁰¹, y encontraron que si la molécula es muy flexible, podrá adoptar varias conformaciones diferentes, y por tanto podrá estabilizar varias estructuras zeolíticas; sin embargo, si entre esas estructuras existe alguna muy estable, será ésta la que determine la conformación de la molécula. Por otra parte, si la molécula es muy rígida y no presenta forma globular, puede ser difícil encontrar las condiciones de cristalización en las que una estructura zeolítica sea capaz de ser estabilizada por esa molécula aunque, si se encuentran, la estructura puede presentar características geométricas muy relacionadas con la del ADE empleado (efecto plantilla). Por último, otro factor que influye determinantemente en la dirección de estructuras de las moléculas orgánicas es la polaridad de la molécula, y más concretamente, su distribución de carga. El ADE ha de ser soluble pero no debe formar asociaciones fuertes con el disolvente, ya que esto impediría que pase a formar parte de la estructura inorgánica.

1.1.5. DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS OBTENIDAS EN EL PRESENTE TRABAJO.

La fase que principalmente se ha obtenido en este trabajo posee el tipo estructural AFI⁵. Esta estructura, que se presenta en la Figura 1.13, está clasificada como de poro grande, y está formada por canales rectos y cilíndricos unidireccionales, formados por anillos de 12 tetraedros, cuyo diámetro es de 7,3 Å. Las paredes de los canales de la estructura están formados por anillos de 6 tetraedros fusionados. A su vez, estos canales de 12 tetraedros están unidos entre sí por canales menores de 6 y de 4 tetraedros, tal y como se observa en la figura.

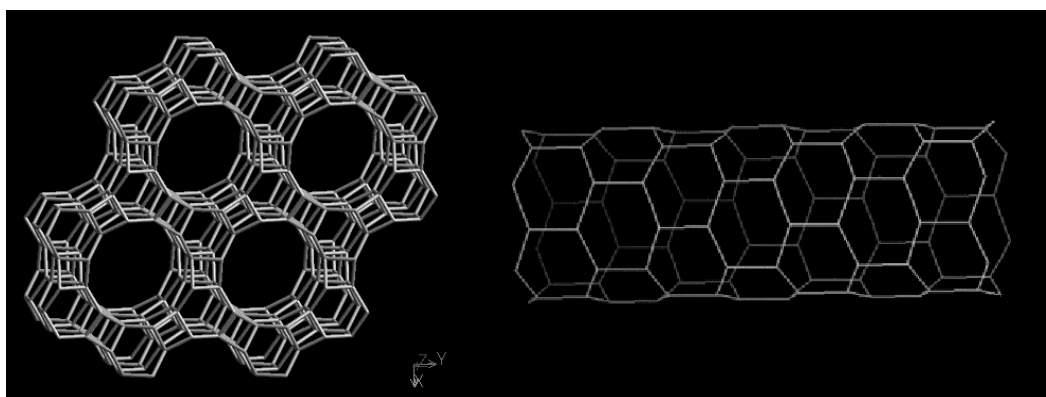


Figura 1.13. Estructura AFI, con el eje c perpendicular al plano del papel (izquierda), y vista el canal de 12 miembros que compone la estructura (derecha).

Cuando el material no posee ningún heteroátomo se denomina AIPO-5. No obstante, esta estructura se ha obtenido en multitud de composiciones diferentes, SAPO-5, CoAPO-5, VAPO-5, CrAPO-5, ZnAPO-5, MgAPO-5, FeAPO-5, etc. Incluso se ha obtenido también el análogo silíceo de esta estructura, la SSZ-24¹⁰². La estructura AFI es muy poco específica a la molécula orgánica que se emplee como agente director de estructura, pues se ha obtenido con una gran diversidad de ellas, desde moléculas globulares como la pirrolidina, a otras completamente diferentes en forma y tamaño, como la trietilamina, metil-esparteína, o bencildimetilamina (Tabla 1.4). Esta diversidad de agentes directores demuestra además la elevada estabilidad de esta estructura microporosa.

Tabla 1.4. Agentes directores de estructura que se han empleado en la síntesis de la estructura AFI.

TEAOH	Ciclohexilamina	Metiletanolamina	N-metilpiperidina
TPAOH	N,N-dimetilbenzilamina	2-picolina	3-metilpiperidina
Hidróxido de colina	Dietanolamina	3-picolina	N-metilciclohexilamina
Trietilamina	Aminodietanolamina	4-picolina	Diciclohexilamina
Tripropilamina	Dimetiletanolamina	Dietilpiperazina	Etil-n-butilamina
Trietanolamina	N-metil-hexametilenimina	DABCO	N-bencilpirrolidina
N-metilpiperidina		Metildietanolamina	N-metil-esparteína

También se obtuvo en determinadas condiciones la fase ATS (AIPO-36), en los geles que contenían magnesio. Esta estructura está formada por canales unidireccionales de 12 tetraedros, pero elípticos en lugar de cilíndricos como eran los de la estructura AFI. Por este motivo, el tamaño de poro varía entre 6,5 y 7,5 Å (Figura 1.14-izquierda). Esta estructura se obtiene generalmente empleando tripropilamina como ADE. La estructura ATS también se ha obtenido introduciendo zinc en la red aluminofosfato (ZnAPO-36), empleando *n*-dipropilamina como ADE¹⁰³, y como borosilicato (SSZ-55), empleando el catión [(1-(fluorofenil)-ciclopentil)-metil]-trimetilamonio¹⁰⁴.

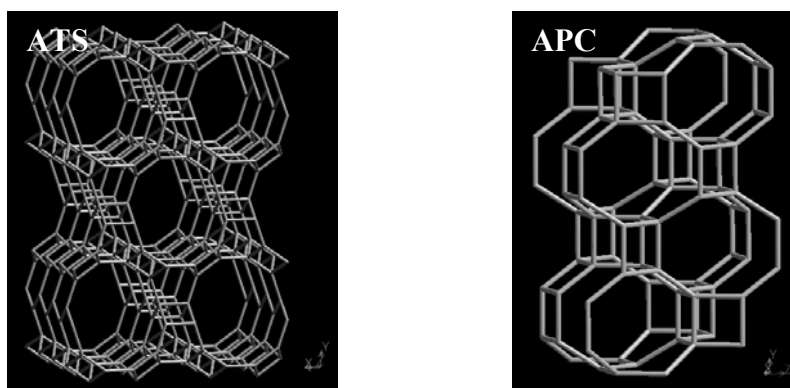


Figura 1.14. . Izquierda: estructura ATS. Derecha: estructura APC. Nótese que la escala de tamaños no es la misma.

Finalmente, también se obtuvo la estructura APC (se suele denominar AIPO-C cuando está deshidratado y AIPO-H3 cuando está hidratado). Es un aluminofosfato denso hidratado, formado por dos sistemas de canales de 8 tetraedros, uno de ellos distorsionado, con diámetros de poro de 3,4–3,7 y 2,0–4,7 Å, que lo clasifica como estructura de poro pequeño (Figura 1.14-derecha). Esta estructura posee no sólo aluminio tetraédrico sino también octaédrico, por coordinación de dos moléculas de agua. El sistema de poros de esta

estructura es demasiado pequeño como para alojar moléculas orgánicas del tamaño de las que se han empleado en este trabajo. Incluso moléculas más pequeñas, como la pirrolidina, que pudiera formarse en procesos de degradación de los ADEs durante la síntesis hidrotermal (concretamente de la bencilpirrolidina), no cabría tampoco en el interior de esta estructura (Figura 1.15). El AlPO-C sólo incluye moléculas de agua en el interior de su sistema de canales. Por tanto, este material cristalizará cuando el ADE empleado en el gel de síntesis no sea lo suficientemente eficaz como para dar lugar a una estructura de poro grande. Así, la aparición de esta fase sugerirá una baja eficacia de la molécula orgánica en cuestión para dirigir síntesis de estructuras zeolíticas.

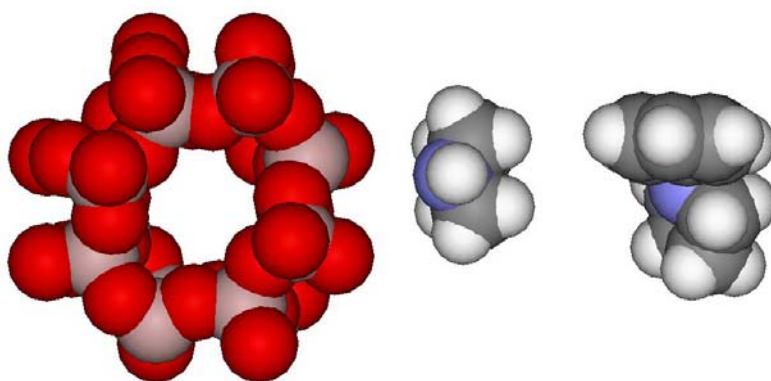


Figura 1.15. Dimensiones relativas de los canales del AlPO-C (izquierda: canal en dirección perpendicular al plano del papel), pirrolidina (medio) y bencilpirrolidina (derecha).

1.2. MÉTODOS DE COMPUTACIÓN.

El enorme progreso que han experimentado los ordenadores de computación en los últimos tiempos ha permitido un gran avance en el desarrollo de métodos teóricos de cálculo aplicados al estudio de sistemas químicos sólidos.

Existen dos tipos de modelos moleculares, basados en la mecánica molecular o en la mecánica cuántica. Los primeros se fundamentan en el uso de los llamados campos de fuerza (*“forcefields”*) para tratar de simular la estructura y propiedades de la materia. Proponen un tratamiento de los átomos como núcleos, cuyo comportamiento está regido por una función

de potencial dada. Son métodos empíricos basados en una serie de observaciones experimentales. Tienen una gran ventaja, que es su bajo coste computacional; sin embargo, por su definición, no dan información electrónica del sistema. Los modelos de mecánica cuántica están basados en la resolución de la ecuación de Schrödinger, y conllevan por tanto un tratamiento electrónico de los sistemas. Estos métodos aplican una serie de aproximaciones para resolver la ecuación de Schrödinger, que varían en función del método aplicado en cuestión. Tienen la principal desventaja del elevado coste computacional asociado a este tipo de cálculos; sin embargo, estos métodos sí permiten el estudio de propiedades asociadas a la densidad electrónica de los sistemas. Hay diversos métodos para resolver esta ecuación y distintos modelos en función de los términos que incluyen en el cálculo de la energía.

A continuación se explican más detalladamente cada uno de estos modelos, así como las principales técnicas de simulación que se emplean en este tipo de estudios.

1.2.1. MODELOS DE MECÁNICA MOLECULAR.

Los métodos de mecánica molecular son métodos empíricos que están regidos por la mecánica clásica. Se basan en el uso de una serie de funciones analíticas, que poseen parámetros ajustables, para representar las propiedades moleculares de los sistemas, tales como la geometría, energías conformacionales, etc. A diferencia de los métodos cuánticos, éstos no tratan explícitamente los electrones y calculan la energía como una función tan sólo de las posiciones nucleares, asumiendo la aproximación de Born-Oppenheimer. Las principales ventajas de estos métodos son el tratamiento de un mayor número de átomos y mayor rapidez en los cálculos, aunque entre las desventajas hay que destacar que no es posible estudiar propiedades asociadas a la densidad electrónica de los sistemas, así como la obtención de resultados, en principio, menos aproximados. No obstante, pueden dar lugar a resultados bastante buenos, si las funciones y parámetros utilizados son adecuados. Las técnicas de mecánica molecular permiten reproducir propiedades estructurales de los sistemas moleculares, aunque también pueden usarse para predecir otras propiedades, como las relacionadas con la espectroscopía vibracional.

Estos modelos se basan en que los enlaces poseen una serie de longitudes y ángulos de enlace óptimos a los que las moléculas tratan de ajustarse. Una desviación supone un

aumento en la energía del sistema. Las moléculas se representan como un conjunto de esferas de diferente tamaño y masa, conectadas entre sí por muelles de diferente longitud, comportándose el sistema de una manera elástica (siguiendo la ley de Hooke). De este modo, interactúan entre sí una serie de masas mediante fuerzas armónicas (a las que a veces se añaden términos anarmónicos) (tensión de enlace, ángulo de enlace y ángulo diedro), y mediante interacciones entre átomos no enlazados (interacciones de Van der Waals y electrostáticas). En ocasiones, se utilizan funciones más sofisticadas que incluyen términos de otro tipo, como torsiones impropias, enlaces de hidrógeno, polarizabilidad y términos cruzados. De la suma de las diferentes contribuciones a la energía total resulta la función de potencial (Figura 1.16). La energía total no tiene sentido físico, sino que se entiende como la medida de tensión intramolecular, en comparación con una hipotética molécula de geometría ideal. Las energías que tienen sentido físico son aquellas que involucran diferencias de energías, como energías de interacción, o energías asociadas a ciclos químicos.

$$\begin{aligned}
 V = E_{total} &= \sum E_{enlaces} + E_{ángulos} + E_{diedros} + E_{vdW} + E_{elect} + \dots \\
 &= \sum_{enlaces} \frac{1}{2} K_r (r - r_{eq})^2 \\
 &+ \sum_{ángulos} \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \\
 &+ \sum_{diedros} \frac{1}{2} K_\omega [1 - \cos(n\omega - \delta)] \\
 &+ \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \right] \\
 &+ \dots
 \end{aligned}$$

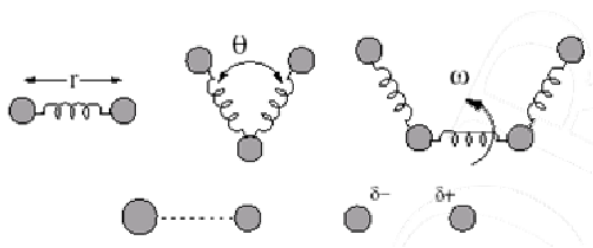


Figura 1.16. Términos energéticos en la función de potencial de un campo de fuerza y representación esquemática del significado de esos términos.

Los métodos de mecánica molecular están basados en los campos de fuerza (en inglés “*forcefields*”), que son el conjunto de las funciones de potencial y sus parámetros ajustables que definirán las propiedades del sistema en estudio. Estos parámetros engloban valores óptimos de equilibrio, como las distancias o los ángulos de enlace, así como otra serie de parámetros, como las constantes de fuerza. La transferencia de parámetros y funciones entre diferentes campos de fuerza no es posible en general, pues el proceso de parametrización es específico para cada campo de fuerza.

a) Principales funciones de potencial.

Los diferentes términos de la ecuación del potencial (Figura 1.16) adquieren diversas formas según la complejidad del modelo que se use. Así, la energía de enlace se puede definir según un potencial de Morse, donde $E_{\text{enlace}} = D_e [1 - e^{-a(r-r_0)}]^2$, aunque, dada su complejidad, normalmente se recurre a otras funciones más sencillas que la simulen de manera aceptable, como es el potencial armónico simple ($E_{\text{enlace}} = \frac{1}{2} k_r (r-r_0)^2$). El potencial que describe el ángulo de enlace suele ser también una función armónica ($E_{\text{enlace}} = \frac{1}{2} k_r (\theta - \theta_0)^2$). El término del ángulo diedro se incluyó para tener en cuenta en la función del potencial las barreras energéticas rotacionales asociadas a los enlaces con libertad de giro (enlaces sencillos), y se expresa como una expansión de cosenos ($E_{\text{diedro}} = \sum V_n/2 [1 + \cos(n\omega - \gamma)]$).

El término de las interacciones de Van der Waals es el que tiene en cuenta los efectos estéricos resultantes de la interacción entre átomos no enlazados, y es la suma de la contribución de dos fuerzas, una repulsiva (a corta distancia) y una atractiva (a larga distancia). El origen de la fuerza repulsiva es de naturaleza cuántica, debido al principio de exclusión de Pauli, que prohíbe que dos electrones cualquiera de un sistema posean los mismos números cuánticos, mientras que la fuerza atractiva debe su origen a los dipolos instantáneos originados durante las fluctuaciones de las nubes electrónicas, es decir, las fuerzas de dispersión de London. Una de las expresiones más utilizadas para este término es el potencial de Lennard-Jones ($E_{\text{vdw}} = A \cdot r^{-12} - B \cdot r^{-6}$), debido a sus ventajas computacionales. También se emplean con frecuencia los potenciales de Buckingham.

Por último, las interacciones electrostáticas se suelen calcular como el sumatorio de todas las interacciones de tipo coulombicas entre cargas parciales atómicas centradas en los núcleos. Para hallar los valores de estas cargas parciales se han desarrollado diferentes metodologías, que generalmente intentan reproducir alguna propiedad de la molécula asociada a la distribución electrostática de la misma, como momentos eléctricos o el potencial electrostático. En ocasiones, estas cargas se basan en resultados obtenidos en cálculos de mecánica cuántica. En el presente trabajo se han calculado las cargas atómicas parciales de las moléculas usando el método de equilibrado de carga (*“charge equilibration method”*)¹⁰⁵, que tiene en cuenta las electronegatividades así como la geometría de los átomos que forman parte de las moléculas. Este método usa datos experimentales de potenciales de ionización atómica, afinidades electrónicas y radios atómicos para calcular la

distribución de carga. A diferencia de otros, se atiende no sólo a la conectividad de los átomos sino también a la conformación molecular.

Tanto el término de Van der Waals como el electrostático son difíciles de calcular correctamente debido a que estas interacciones entre dos átomos son nulas únicamente cuando la distancia que los separa es infinita. Por tanto, todos los átomos de un sistema finito interactúan entre sí, lo cual supone un gasto computacional enorme. El procedimiento más sencillo para solucionar este problema en las interacciones a corto alcance (Van der Waals) consiste en ignorar las interacciones a partir de una determinada distancia entre un par de átomos (“*cut-off*”). Las interacciones electrostáticas en sistemas periódicos suelen calcularse usando el método de la suma de Ewald¹⁰⁶. Esta metodología fue introducida en 1921 como una técnica para sumar las interacciones de largo alcance entre partículas y sus imágenes periódicas infinitas. Ewald redefinió la energía potencial de estas interacciones electrostáticas, que era una serie lenta y condicionalmente convergente, en la suma de dos series rápidamente convergentes, una en el espacio directo y otra en el espacio recíproco, más un término constante.

En los modelos descritos hasta el momento cada átomo se representa por una carga puntual, sin ningún tipo de momento dipolar. Sin embargo, esta aproximación no tiene en cuenta la polarizabilidad de los átomos, que en ocasiones juega un papel crucial en los sistemas. Este inconveniente fue solucionado por Dick y Overhauser¹⁰⁷, quienes desarrollaron el modelo “*core-shell*”, en el cual los iones polarizables son representados como un par de cargas, el *core* y el *shell*. Toda la masa del ión se encuentra en el *core*, que es una carga positiva de valor “*x*”. Alrededor del mismo se encuentra el *shell*, entidad que no posee masa y tiene carga negativa de valor “*y*”, de manera que la suma de las cargas “*x*” e “*y*” corresponde al valor de la carga del ión. Estas dos cargas interactúan entre sí no por un potencial de Coulomb, sino que están enlazados a través de un potencial armónico ($V_{\text{core-shell}} = \frac{1}{2} K r^2$). De este modo se consigue representar la polarizabilidad de los átomos.

Por último, en ocasiones es necesario añadir también a las funciones de potencial términos cruzados, que representan el acoplamiento entre varios de los términos, como tensión-tensión, tensión-ángulo, tensión-torsión, etc.

b) Campos de fuerza (forcefields).

Como ya se comentó previamente, los campos de fuerza son el conjunto de las funciones de potencial y sus parámetros ajustables, que definirán las propiedades de los sistemas.

En los diferentes campos de fuerza, cada uno de los átomos están definidos como tipos atómicos (“*atom types*”), los cuales dependen no sólo del tipo de elemento del que se trate, sino también de su entorno químico (hibridación, enlaces adyacentes, carga atómica). Así, un átomo de carbono puede definirse con varios tipos atómicos, según el entorno en que se encuentre, dependiendo, por ejemplo, de si está enlazado con un doble o triple enlace, de a qué átomos esté enlazado, si forma parte de un ciclo, etc.

Los parámetros que definen un campo de fuerza son, por una parte, los valores óptimos de equilibrio, que aparecen en las distintas funciones de potencial (Figura 1.16), y por otra, las distintas constantes que aparecen en las mismas. Estos parámetros están definidos para cada uno de los tipos atómicos existente en ese campo de fuerza y para cada término energético. De este modo, las interacciones se calculan entre tipos atómicos, y no entre elementos.

Mediante estos métodos de mecánica molecular se pueden estudiar propiedades como la geometría molecular, energía conformacional, las barreras torsionales entre distintos rotámeros, energías de interacción, frecuencias vibracionales, etc. Para que el uso de la mecánica molecular sea efectivo, se debe hacer un balance entre la mayor o menor complejidad de la forma analítica del campo de fuerza, de tal forma que la energía y sus derivadas puedan ser evaluadas rápidamente, y la exactitud para describir las características de la superficie de energía potencial.

Existe una gran variedad de campos de fuerza, que han sido parametrizados para estudiar específicamente determinados sistemas. Así, hay campos de fuerza para el estudio de moléculas orgánicas, de biomoléculas, de sólidos iónicos, de zeolitas, etc.

1.2.2. MODELOS DE MECÁNICA CUÁNTICA.

Estos métodos tratan de resolver la ecuación de Schrödinger ($H\Psi = E\Psi$), la cual incluye toda la información necesaria para una completa descripción cuántica de un sistema físico independiente del tiempo. El método de Hartree-Fock proporciona una solución

aproximada de la ecuación, pero no tiene en cuenta la correlación electrónica. Los métodos post-Hartree-Fock, como la teoría de perturbaciones de Moller-Plesset o la interacción de configuraciones, incluyen los efectos de la correlación, pero requieren un elevado coste computacional, y por tanto sólo son aplicables a sistemas relativamente pequeños.

En los años 60 del siglo pasado, Hohenberg y Kohn¹⁰⁸ presentaron una nueva metodología para resolver la ecuación de Schrödinger, la Teoría del Funcional de la Densidad (en inglés "*Density Functional Theory*", DFT). Estos autores demostraron la existencia de un solo funcional que determina exactamente la energía del estado fundamental y la densidad electrónica. Un funcional es una entidad matemática que asocia un número (la energía en este caso) a una función ($\rho(r)$). Por tanto, todas las propiedades de un sistema físico se pueden calcular si se conoce la forma del funcional de la densidad electrónica ($\rho(r)$). Hohenberg y Kohn extendieron el principio variacional a esta metodología, demostrando que la energía $E[\rho(r)]$ calculada para una densidad electrónica dada, $\rho(r)$, es siempre mayor que la densidad electrónica real del sistema. De este modo, la minimización de la energía permite el cálculo de la densidad electrónica del estado fundamental del sistema, y por tanto todas sus propiedades.

Se han desarrollado diferentes funcionales de la densidad para describir los sistemas: a) funcionales de intercambio local y funcionales de correlación, que sólo involucran los valores de las densidades electrónicas; b) funcionales de gradiente corregido (GGA), que involucran no sólo los valores de la densidad sino también sus gradientes; y c) funcionales híbridos, que se definen como una combinación lineal de términos de intercambio HF, local y de gradiente-correcto.

En los últimos años los métodos basados en esta teoría (DFT) han aumentado enormemente su aplicabilidad, debido a que sus resultados presentan mucha mayor exactitud que la teoría de Hartree-Fock, a la vez que presentan un menor coste computacional.

1.2.3. TÉCNICAS DE SIMULACIÓN.

Existen tres técnicas de simulación principales, que pueden ser utilizadas con ambos modelos de mecánica molecular o cuántica: optimización geométrica, dinámica molecular y simulaciones de Monte Carlo.

a) Optimización geométrica (minimización energética, ME):

La superficie de energía potencial describe la energía de la molécula en función de su geometría. Las geometrías de equilibrio corresponden a mínimos locales en la superficie de energía potencial de la molécula, y los estados de transición equivalen a máximos de esa función. La optimización geométrica es el proceso de buscar esos puntos críticos dentro de la superficie de energía potencial. La minimización de la energía es un problema de optimización no lineal donde, dada una función $V=V(x)$, que depende de una o más variables independientes x_1, x_2, \dots, x_n , hay que encontrar los valores de esas variables que hagan que la función tenga un valor mínimo, esto es, que su primera derivada sea cero y la segunda tenga un valor positivo. La primera derivada de la superficie de energía potencial se conoce como gradiente energético. El valor negativo del gradiente corresponde a la fuerza ejercida sobre cada átomo. Por tanto, la energía del sistema se puede disminuir moviendo los átomos según la fuerza neta que actúa sobre cada uno de ellos. Además, la segunda derivada indica la curvatura de la función y permite predecir la dirección de ésta.

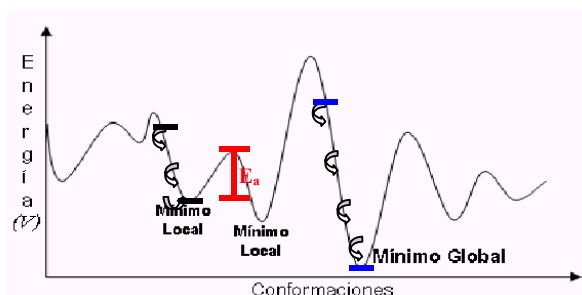


Figura 1.17. Superficie de energía potencial, donde se representan el problema de los métodos de optimización: llegan al mínimo más próximo al punto de partida, en sentido de gradiente negativo.

Los métodos de minimización energética (ME) calculan la energía de una conformación, después promueven un pequeño cambio en la geometría de la misma en la dirección de gradiente negativo, y vuelven a calcular la energía correspondiente a la nueva conformación. Así se continúa sucesivamente, recorriendo una trayectoria hacia energías menores (Figura 1.17) hasta que se alcanza la condición de convergencia. Hay diversos métodos

que usan distintos algoritmos matemáticos de minimización, algunos usan sólo la energía, otros también el gradiente, otros calculan además la segunda derivada, etc. La elección del procedimiento dependerá del tamaño del sistema y el estado actual de optimización.

El problema de estos métodos de optimización es que sólo son capaces de encontrar mínimos locales de la superficie de energía potencial. Debido a que siempre van hacia energías menores, no pueden sobrepasar energías de activación con el fin de encontrar el

mínimo global (Figura 1.17). Sin embargo, las técnicas explicadas a continuación de dinámica molecular y simulaciones de Monte Carlo sí son capaces de atravesar esas barreras de activación, pudiendo llegar así a mínimos globales.

b) Dinámica molecular (DM).

Esta técnica trata de reproducir el comportamiento del sistema a lo largo del tiempo. Si el modelo está basado en la mecánica molecular, cada átomo se considera como una masa puntual cuyo movimiento viene determinado por las ecuaciones de la mecánica clásica de Newton. Así, se simula el movimiento del sistema mediante la resolución de las ecuaciones de movimiento de Newton para el sistema en estudio, en instantes de tiempo determinados.

Las fuerzas que actúan sobre un átomo “*i*” se hallan derivando la función de la energía potencial con respecto a sus posiciones (ecuación a). Conociendo la fuerza que el entorno ejerce sobre cada átomo, se puede determinar la aceleración de dicho átomo (ecuación b) y, en consecuencia, la posición (r_i) del mismo, realizando la integral segunda de la aceleración en un momento determinado (ecuación c). Si se averigua la posición del átomo para el instante “*t*”, entonces su posición en un intervalo de tiempo corto (Δt) vendrá dada por el desarrollo de una serie de Taylor que, truncándola a la segunda derivada, da como resultado la ecuación de cinemática clásica (ecuación d).

$$F_i = -\frac{dV}{dr_i}; (ec.a); \quad a_i(t) = \frac{F_i(t)}{m_i}; (ec.b); \quad \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i(t)}{m_i}; (ec.c)$$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i}{dt} \Delta t + \frac{d^2 r_i}{dt^2} \frac{(\Delta t)^2}{2} + \dots; (ec.d)$$

Obviamente, la simulación del movimiento es un proceso discontinuo, es decir, se resuelven las ecuaciones del movimiento en determinados instantes ($t + \Delta t$), pero no de manera continua. Estos intervalos de tiempo han de ser lo suficientemente pequeños como para asegurar que el sistema no cambia significativamente entre “*t*” y “ $t + \Delta t$ ” (Δt generalmente es del orden de femtosegundos, 10^{-15} seg). En este caso, las soluciones a las que se llegan son muy similares a las que se hubieran obtenido resolviendo analíticamente las ecuaciones de Newton. De este modo, repitiendo los ciclos de cálculo de integración de las ecuaciones de movimiento para todos los átomos del sistema molecular en intervalos de tiempo (Δt), se va generando un conjunto de conformaciones con respecto al tiempo que definen la trayectoria del sistema. De nuevo, las distintas metodologías de dinámica

molecular (DM) que hay difieren en los algoritmos que usan para resolver esas integrales de las ecuaciones de movimiento. Las simulaciones de dinámica molecular se pueden realizar a la temperatura que se requiera.

Existen distintos tipos de condiciones en la simulación de la trayectoria de un sistema. Para poder examinar adecuadamente las propiedades termodinámicas y estructurales de cualquier sistema, es necesario conocer el estado termodinámico del mismo. Se reconocen diferentes colectivos estadísticos (en inglés “ensembles”) que permiten llevar a cabo cálculos a valores constantes de cualquier variable termodinámica de control. Los más utilizados son el de Gibbs (NPT), donde el número de partículas (N), la presión externa (P) y la temperatura del sistema (T) permanecen constantes, y el canónico (NVT) donde permanecen fijos N, T y el volumen del sistema (V). Hay distintos artilugios matemáticos para mantener constantes cada una de estas propiedades, como son el acoplamiento del sistema a termostatos, reescalado de las velocidades atómicas, etc.

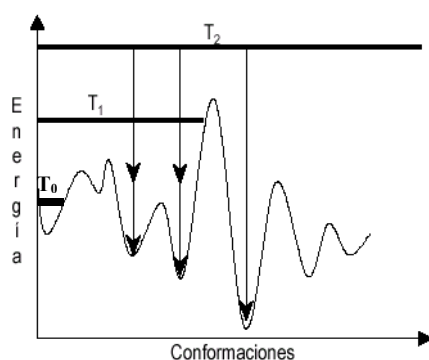


Figura 1.18. Superación de barreras de activación en DM: a temperaturas altas, se puede superar esas barreras.

Las técnicas de dinámica molecular permiten superar barreras de activación siempre y cuando se realice la simulación a una temperatura tal que aporte suficiente energía al sistema como para superar esas barreras, como se indica en la Figura 1.18. Permiten por tanto la búsqueda del mínimo global energético de un sistema.

Dentro de las técnicas de dinámica molecular, se pueden distinguir tres variantes: “*quench dynamics*”, en las que la simulación del sistema se interrumpe en ocasiones por una optimización geométrica (se emplea generalmente para la búsqueda de distintas conformaciones moleculares), “*impulse dynamics*”, donde se aportan unas velocidades iniciales no nulas al sistema, y “*simulated annealing*”¹⁰⁹, donde el sistema se enfría progresivamente a la vez que se simula el movimiento.

El “*simulated annealing*” es un método que simula un proceso físico en el cual una sustancia fundida es lentamente enfriada hasta formar finalmente un cristal. Mediante el

control cuidadoso de la temperatura en la fase de transición líquido-sólido, se consigue que este cristal tenga una conformación tal que corresponda al mínimo global de energía libre. La aplicación de este método computacional a moléculas que, por sus características, es presumible que presenten un alto número de mínimos locales, facilita la localización del mínimo global, con un gasto de recursos computacionales razonable. El procedimiento computacional consiste en simular durante un determinado intervalo de tiempo la dinámica del sistema a temperaturas progresivamente menores, de modo que al llegar al final el sistema tiene una mayor probabilidad de encontrarse en el mínimo global de energía (Figura 1.19).

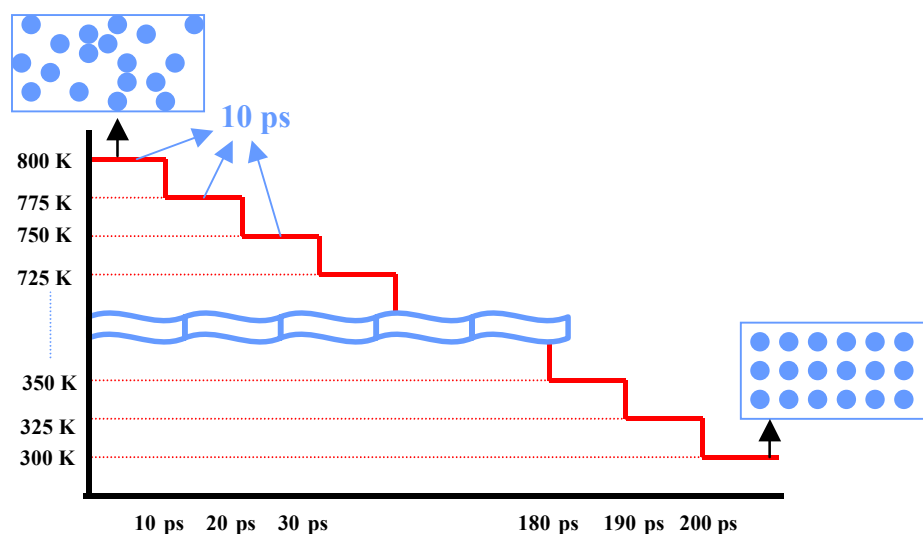


Figura 1.19. Representación esquemática de una simulación de “*simulated annealing*”, partiendo de una disposición desordenada, y llegando a un mínimo energético global.

c) Simulaciones de Monte Carlo (MC).

Las simulaciones de Monte Carlo emplean técnicas estadísticas de muestreo, y consisten en escoger una conformación inicial al azar, e ir generando también al azar nuevas conformaciones, aceptándolas o no según la probabilidad de que en realidad ocurran. Esta probabilidad se evalúa generalmente a través del algoritmo de Metropolis¹¹⁰: la probabilidad de cambiar de una conformación a otra diferente viene dada por la aplicación de dos pasos. El primero consiste en generar un movimiento de prueba. El segundo es la aceptación o no de ese movimiento utilizando el algoritmo de Metropolis: si la energía de la nueva

conformación es menor, se acepta el movimiento y la conformación se suma al colectivo estadístico; si la energía es mayor, entonces el movimiento es aceptado o no en función de la siguiente probabilidad:

$$(0,1) < e^{-\Delta E(r_N)/kT}$$

donde (0, 1) se refiere a un número escogido al azar entre 0 y 1. Este algoritmo implica que, cuanto mayor sea la energía de la nueva conformación (menos estable), la probabilidad de aceptarla será menor, y viceversa. Así, esta metodología de Monte Carlo permite que, aunque la energía de la nueva conformación sea mayor, haya una cierta probabilidad no nula de aceptarla, la cual es una condición necesaria para superar energías de activación en la búsqueda del mínimo global.

1.2.4. MÉTODOS COMPUTACIONALES APLICADOS AL ESTUDIO DE MATERIALES ZEOLÍTICOS.

Los métodos computacionales, tanto de mecánica molecular como de mecánica cuántica, han sido ampliamente utilizados en el estudio de los materiales zeolíticos, aportando conocimientos a los cuales no se ha podido llegar a través de estudios experimentales.

Los estudios experimentales de la posición y las conformaciones adoptadas por las moléculas orgánicas en el interior de las estructuras zeolíticas requieren disponer de monocristales y, además, que exista un orden periódico definido de estas moléculas en el interior de las estructuras. Ambas condiciones los hacen muy difíciles de llevar a cabo, ya que no es frecuente que ocurran, aunque algunos sistemas han sido estudiados con éxito¹¹¹⁻¹¹³. Los métodos computacionales basados en modelos de mecánica molecular constituyen una herramienta fundamental y complementaria para estudiar este tipo de problemas, cuyo enorme crecimiento en los últimos años ha hecho posible el cálculo preciso de estructuras moleculares, energías, dinámicas y reactividades. Se han desarrollado distintos modelos para estudiar la localización y orientación adoptadas por las moléculas orgánicas en el seno de las estructuras zeolíticas, así como de las energías de interacción. Se han empleado con éxito procedimientos de anclaje de los ADEs en las redes inorgánicas basados en técnicas de Monte Carlo, minimizaciones energéticas y de “*simulated annealing*” para predecir la posición y la capacidad de las moléculas para dirigir la síntesis de estructuras

microporosas¹¹⁴⁻¹¹⁶. Este tipo de cálculos se llevan a cabo generalmente con técnicas de mecánica molecular, debido al elevado coste computacional asociado a los modelos de mecánica cuántica, y a la imposibilidad de las técnicas basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en describir las fuerzas de Van der Waals.

Además del estudio de las posiciones adoptadas por las moléculas de ADE en el interior de las estructuras zeolíticas, se han llevado a cabo una gran diversidad de trabajos, destacando los estudios realizados sobre el efecto de los ADEs en la cristalización de estos materiales¹¹⁷⁻¹²⁰, las geometrías de los centros activos¹²¹, las sustituciones isomórficas^{122,123}, los mecanismos de síntesis¹²⁴ y condensaciones de las unidades tetraédricas en el proceso de cristalización¹²⁵. También se han empleado estas metodologías para encontrar ADEs específicos para una determinada estructura¹²⁶, se han propuesto nuevas estructuras hipotéticas no obtenidas experimentalmente hasta ahora^{47,127}, e incluso se ha desarrollado un método de diseño “*de novo*” para predecir nuevos ADEs para estructuras dadas^{128,129}.

Bibliografía

-
- ¹ J. L. Schlenker y G. H. Köhl, *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference*, 1, (1993), 3.
 - ² M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.*, 26, (1993), 111.
 - ³ J. E. Naber, K. P. de Jong, W. H. J. Stork, H. P. C. E. Kuipers, y M. F. M. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84C, (1994), 2197.
 - ⁴ J. W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Rutledge and Sons, Londres, (1932), Cap. 5.
 - ⁵ Atlas of zeolite framework types. Ch. Baerlocher, W. M. Meier y D. H. Olson (Eds), Elsevier, (2001).
 - ⁶ Introduction to zeolite science and practice. H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs y J. C. Jansen (Eds), Elsevier, (2001).
 - ⁷ Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. J. García y J. Pérez-Pariente (Eds), Publicaciones de la Universidad de Alicante, (2002).
 - ⁸ P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. S. Chen, M. B. Hursthouse y J. M. Thomas, *Chem. Commun.*, 633, (1993).

-
- ⁹ S. T. Wilson, B. M. Lok y E. M. Flanigen, Patente EEUU, 4310440, (1982).
- ¹⁰ S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan y E. M. Flanigen, *Intrazeolite Chemistry*, G. D. Stucky y F. G. Dwyer (Eds), *ACS Symp. Series*, 218, (1983), 79.
- ¹¹ R. D. Shannon, *Acta Cryst. A*, 32, (1976), 751.
- ¹² B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan y E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, (1984), 6092.
- ¹³ B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan y E. M. Flanigen, Patente EEUU, 4440871, (1984).
- ¹⁴ C. A. Messina, B. M. Lok y E. M. Flanigen, Patente EEUU, 4544143, (1985).
- ¹⁵ E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton y S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28, (1986), 103.
- ¹⁶ J. A. Martens y P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85, (1994), 653.
- ¹⁷ D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley and Sons (Eds), New York, (1974).
- ¹⁸ E. M. Flanigen, *Zeolites: Science and Technology*, F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccache (Eds), *NATO ASI Series E*, 80, (1984), 3.
- ¹⁹ E. M. Flanigen, R. L. Patton y S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37, (1988), 13.
- ²⁰ R. J. Pellet y J. A. Rabo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28, (1986), 843.
- ²¹ E. G. Derouane, *Intercalation Chemistry*, M. S. Whitthigham y A. J. Jacobsen (Eds), Academic Press, New York, (1982), 101.
- ²² M. A. Cambor, A. Corma, R. M. Martín-Aranda y J. Pérez-Pariante, *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference*, R. von Ballmoos, J. B. Higgins y M. M. J. Treacy (Eds), Butterworth-Heinemann, Boston, (1993), 647.
- ²³ B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 60, (1991), 343.
- ²⁴ P. Fejes, I. Marsi, I. Kiricsi, J. Halasz, I. Hannus, A. Rockenbauer, G. Tasi, L. Korecz y G. Schöbel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69, (1991), L1.
- ²⁵ P. R. Hari, A. A. Belhekar, S. H. Edge, A. V. Ramaswamy y P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 141, (1993), 595.
- ²⁶ J. Weitkamp y S. Ernst, *Catal. Today*, 19, (1994), 107.
- ²⁷ G. Bellusi, A. Carati, M. G. Clerici y A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 63, (1991), 421.
- ²⁸ A. Thangaraj, R. Kumar y S. Sivasanker, *Zeolites*, 12, (1992), 135.
- ²⁹ M. E. Davis, *Topics Catal.*, 25, (2003), 3.

-
- ³⁰ P. Mc Morn y G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, 33, (2004), 108.
- ³¹ M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 21, (1998), 173.
- ³² T. E. Gier, X. Bu, P. Feng y G. D. Stucky, *Nature*, 395, (1998), 154.
- ³³ R. G. Xiong, X. Z. You, B. F. Abrahams, Z. Xue y C. M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, (2001), 4422.
- ³⁴ P. R. Kavasmaneck y W. A. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, (1977), 44.
- ³⁵ G. M. Schwab y L. Rudolph, *Naturwiss*, 20, (1932), 362.
- ³⁶ Y. Nakagawa, Patente de EEUU, 5271922.
- ³⁷ R. F. Lobo y M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 3, (1994), 61.
- ³⁸ M. Yoshikawa, P. Wagner, M. Lovallo, K. Tsuji, T. Takewaki, C. Y. Chen, L. W. Beck, C. W. Jones, M. Tsapatsis, S. I. Zones y M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B*, 102, (1998), 7139.
- ³⁹ A. Corma, M. J. Díaz-Cabanas, J. Martínez-Triguero, F. Rey y J. Rius, *Nature*, 418, (2002), 514.
- ⁴⁰ K. Tsuji, P. Wagner y M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 28, (1999), 46.
- ⁴¹ R. F. Lobo y M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995), 3766.
- ⁴² Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones y M. E. Davis, *Microporous Mater.*, 6, (1996), 213.
- ⁴³ T. M. Nenoff, S. G. Thoma, P. Provencio y R. S. Maxwell, *Chem. Mater.*, 10, (1998), 3077.
- ⁴⁴ M. E. Davis y R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, 4, (1992), 756.
- ⁴⁵ M. P. Manning, J. Warzywoda, O. Karahan y A. Sacco, Jr, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154, (2004), 1957.
- ⁴⁶ L. A. Clark, S. Chempath y R. Q. Snurr, *Langmuir*, 21, (2005), 2267.
- ⁴⁷ Y. J. Yu, Z. Wang, J. Zhang, M. Guo y R. Xu, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 4399.
- ⁴⁸ G. A. Ozin, A. Kuperman y A. Stein, *Advanced Materials*, 28, (1989), 359.
- ⁴⁹ D. H. Olson, G. D. Stucky y J. C. Vartuli, Patente de EEUU, 5354797, (1994).
- ⁵⁰ V. Ramamurthy, D. R. Corbin y D. F. Eaton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1989), 1213.
- ⁵¹ H. de St. Claire Deville, *Compt. Rend. Séances Acad. Sci.*, 54, (1862), 324.
- ⁵² R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, (1948), 127.
- ⁵³ R. M. Barrer, L. Hinds y E. A. White, *J. Chem. Soc.*, (1953), 1466.
- ⁵⁴ R. M. Milton, Patente de EEUU, 2882243, (1959).

-
- ⁵⁵ R. M. Milton, Patente de EEUU, 2882244, (1959).
- ⁵⁶ R. M. Barrer y P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, (1961), 971.
- ⁵⁷ R. L. Wadlinger, G. T. Kerr y E. J. Rosinski, Patente de EEUU, 3308069, (1967).
- ⁵⁸ R. J. Argauer y G. R. Landolt, Patente de EEUU, 3702886, (1972).
- ⁵⁹ S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan y E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, (1982), 1146.
- ⁶⁰ S. M. Kuznicki, Patentes de EEUU, 4853202, (1989) y 4938939, (1990).
- ⁶¹ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli y J. S. Beck, *Nature*, 359, (1992), 710.
- ⁶² D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka y G. D. Stucky, *Science*, 279, (1998), 548.
- ⁶³ J. C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, (1991), 77.
- ⁶⁴ Q. Huo y R. J. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1992), 1391.
- ⁶⁵ A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garcés y M. M. Olken, *Nature*, 365, (1993), 239.
- ⁶⁶ R. Althoff, K. K. Unger y F. Schüth, *Microporous Mater.*, 2, (1994), 557.
- ⁶⁷ U. Deforth, K. K. Unger y F. Schüth, *Microporous Mater.*, 9, (1997), 287.
- ⁶⁸ J. W. Mullin, *Crystallisation*, 4^a edición, Butterworth Heinemann, Oxford, (2001).
- ⁶⁹ C. S. Cundy y P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.*, 82, (2005), 1.
- ⁷⁰ M. A. Nicolle, F. Di Renzo, F. Fajula, P. Espiau y T. Des Courieres, *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference*, R. von Ballmoos, J.B. Higgins y M.M.J. Treacy (Eds), Butterworth-Heinemann, Boston, (1993), 313.
- ⁷¹ R. W. Thompson y A. Dyer, *Zeolites*, 5, (1985), 292.
- ⁷² C. G. Pope, *Microporous Mesoporous Mater.*, 21, (1998), 333.
- ⁷³ C. D. Chang y A. T. Bell, *Catal. Lett.*, 8, (1991), 305.
- ⁷⁴ S. L. Burkett y M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), 4647.
- ⁷⁵ S. L. Burkett y M. E. Davis, *Chem. Mater.*, 7, (1995), 920.
- ⁷⁶ S. L. Burkett y M. E. Davis, *Chem. Mater.*, 7, (1995), 1453.
- ⁷⁷ B. J. Schoeman, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105, (1997), 647.
- ⁷⁸ R. Ravishankar, C. Kirschhock, B. J. Schoeman, P. Vanoppen, P. J. Grobet, S. Storck, W. F. Maier, J. A. Martens, F. C. De Schryver y P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B*, 102, (1998), 2633.

-
- ⁷⁹ R. Ravishankar, C. E. A. Kirschhock, P.-P. Knops-Gerrits, E. J. P. Feijen, P. J. Grobet, P. Vanoppen, F. C. De Schryver, G. Miehe, H. Fuess, B. J. Schoeman, P. A. Jacobs y J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 4960.
- ⁸⁰ C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, P. J. Grobet, P. A. Jacobs y J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 4965.
- ⁸¹ C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. Van Looveren, P. A. Jacobs y J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 4972.
- ⁸² C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, P. A. Jacobs y J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 11021.
- ⁸³ C. T. G. Knight y S. D. Kinrade, *J. Phys. Chem. B*, 106, (2002), 3329.
- ⁸⁴ C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, P. J. Grobet, P. A. Jacobs y J. Martens, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 3333.
- ⁸⁵ D. D. Kragten, J. M. Fedeyko, K. R. Sawant, J. D. Rimer, D. G. Vlachos, R. L. Lobo y M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003), 10006.
- ⁸⁶ S. Gonthier y R. W. Thompson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85, (1994), 43.
- ⁸⁷ J. R. Agger, N. Hanif y M. W. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, (2001), 4065.
- ⁸⁸ M. W. Anderson, J. R. Agger, N. Hanif, O. Terasaki y T. Ohsuna, *Solid State Sci.*, 3, (2001), 809.
- ⁸⁹ S. Dumrul, S. Bazzana, J. Warzywoda, R. R. Biederman y A. Sacco, Jr, *Microporous Mesoporous Mater.*, 54, (2002), 79.
- ⁹⁰ T. E. Gier y G. D. Stucky, *Nature*, 349, (1991), 508.
- ⁹¹ T. M. Neno., W. T. A. Harrison, T. E. Gier y G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, (1991), 378.
- ⁹² N. Z. Logar, N. Rajič, V. Kaučič y Lj. Golič, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995), 1681.
- ⁹³ M. Wallau, J. Patarin, I. Widmer, P. Caullet, J. L. Guth y L. Huve, *Zeolites*, 14, (1994), 402.
- ⁹⁴ C. V. Krishnan y H. L. Friedman, *J. Phys. Chem.*, 73, (1969), 3934.
- ⁹⁵ J. L. Guth y P. Caullet, *J. Chimie Physique*, 83, (1986), 157.
- ⁹⁶ R. M. Barrer, *Hidrotermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, (1982).
- ⁹⁷ S. L. Lawton y W. J. Rohrbaugh, *Science*, 247, (1990), 1319.
- ⁹⁸ R. A. van Nosrdstand, D. S. Santilli y S. I. Zones, *ACS Symp. Ser.*, 368, (1988), 236.

- ⁹⁹ S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen y T. V. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, (1996), 7558.
- ¹⁰⁰ A. Corma, I. Jiménez, S. Leiva, F. Rey, M. J. Sabater, G. Sastre y S. Valencia, *Proceedings of the 14th International Zeolite Conference*, E. van Steel (Eds), 265.
- ¹⁰¹ Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones y M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 6, (1996), 213.
- ¹⁰² R. Bialek, W. M. Meier, M. Davis y M. J. Annen, *Zeolites*, 11, (1991), 438.
- ¹⁰³ A. N. Christensen, P. Norby y J. C. Hanson, *Microporous Mesoporous Mater.*, 20, (1998), 349.
- ¹⁰⁴ M. G. Wu, M. W. Deem, S. A. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones, T. Maesen, C. Kivi, C.-Y. Chen y I. Y. Chen, *J. Phys. Chem. B*, 106, (2002), 264.
- ¹⁰⁵ A. K. Rappe y W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 95, (1991), 3358.
- ¹⁰⁶ P. Ewald, *Ann. Phys.*, 64, (1921), 253.
- ¹⁰⁷ B. G. Dick y A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, 112, (1958), 90.
- ¹⁰⁸ P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964), 864.
- ¹⁰⁹ S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, Jr y M. P. Vecchi, *Science*, 220, (1983), 671.
- ¹¹⁰ N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y E. Teller, *J. Phys. Chem.*, 21, (1953), 1087.
- ¹¹¹ M. van Koningsveld, H. van Bekkum y J. C. Jansen, *Acta Crystallogr. B*, 43, (1987), 127.
- ¹¹² G. Muncaster, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, R. G. Bell, P. A. Wright, S. Coles, S. J. Teat, W. Clegg y W. Reeve, *Chem. Mater.*, 11, (1999), 158.
- ¹¹³ G. Sankar, J. K. Wyles, R. H. Jones, J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, D. W. Lewis, W. Clegg, S. J. Coles y S. J. Teat, *Chem. Commun.*, (1998), 117.
- ¹¹⁴ D. W. Lewis, C. M. Freeman y C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 11194.
- ¹¹⁵ A. P. Stevens, A. M. Gorman, C. M. Freeman y P. A. Cox, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(12), (1996), 2065.
- ¹¹⁶ S. I. Zones, C.-Y. Chen, L. W. Finger, R. C. Medrud, C. L. Kivi, P. A. Crozier, I. Y. Chan, T. V. Harris y L. W. Beck, *Chem. Eur. J.*, 4, (1998), 1312.
- ¹¹⁷ D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, y J. M. Thomas, *Chem. Mater.*, 8, (1996), 1112.
- ¹¹⁸ G. Sastre, S. Leiva, M. J. Sabater, I. Jiménez, F. Rey, S. Valencia y A. Corma, *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003), 5432.
- ¹¹⁹ P. A. Cox, J. L. Casci y A. P. Stevens, *Faraday Discuss.*, 106, (1997), 473.

-
- ¹²⁰ Y. Nakagawa, G. S. Lee, T. V. Harris, L. T. Yuen y S. I. Zones, *Microporous Mesoporous Mater.*, 22, (1998), 69.
- ¹²¹ F. Corà, M. Alfredsson, C. M. Barker, R. G. Bell, M. D. Foster, I. Saadoune, A. Simperler y C. R. A. Catlow, *J. Solid State Chem.*, 176, (2003), 496.
- ¹²² G. Sastre, D. W. Lewis y C. R. A. Catlow, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 119, (1997), 349.
- ¹²³ M. A. Zwijnenburg, S. T. Bromley, J. C. Jansen y T. Maschmeyer, *Microporous Mesoporous Mater.*, 73, (2004), 171.
- ¹²⁴ C. R. A. Catlow, D. S. Coombes, D. W. Lewis y J. G. Pereira, *Chem. Mater.*, 10, (1998), 3249.
- ¹²⁵ D. W. Lewis, C. R. A. Catlow y J. M. Thomas, *Faraday Discuss.*, 106, (1997), 451.
- ¹²⁶ G. Sastre, A. Cantin, M. J. Díaz-Cabañas y A. Corma, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 545.
- ¹²⁷ M. D. Foster, O. D. Friedrichs, R. G. Bell, F. A. Paz y J. Klinowski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 42, (2003), 3896.
- ¹²⁸ D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, G. J. Hutchings y J. M. Thomas, *Nature*, 382, (1996), 604.
- ¹²⁹ D. W. Lewis, G. Sankar, J. K. Wyles, J. M. Thomas, C. R. A. Catlow y D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, (1997), 2675.

II. PLANTEAMIENTO DE LOS OBJETIVOS Y METODOLOGÍA DE TRABAJO

"Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar lo que nadie más ha pensado"
(Albert Szent-Gyargi)

El objetivo general de esta tesis doctoral consiste en realizar un estudio sobre el efecto de las moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura (ADEs) en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos.

Puesto que no existe enlace entre ellos, la capacidad de una molécula orgánica para dirigir la síntesis de una determinada estructura zeolítica depende fundamentalmente de las interacciones intermoleculares que se establezcan entre ambas. El llenado de los poros y cavidades de la zeolita por parte de estos agentes orgánicos, así como el estrecho ajuste que se establece entre ellos, implica que las interacciones químicas intermoleculares que se establecen entre estas moléculas orgánicas y las estructuras zeolíticas tienen lugar, fundamentalmente, a través de los átomos de hidrógeno terminales de las moléculas orgánicas. El tipo de moléculas más utilizado como agentes directores de estructuras zeolíticas han sido aminas terciarias y sales de amonio cuaternario. En este tipo de moléculas, todos los átomos de hidrógeno están enlazados a átomos de carbono; de este modo, las interacciones que se establezcan siempre serán a través de esos átomos de hidrógenos enlazados a átomos de carbono. Por tanto, la aparentemente amplia diversidad de agentes directores de estructura que se ha usado hasta hoy en la síntesis de materiales zeolíticos se refiere sólo a la forma y al tamaño de las moléculas. Sin embargo, el carácter químico de esas interacciones ha permanecido inalterado, pues éstas siempre han tenido lugar a través de esos átomos de hidrógeno enlazados a átomos de carbono. Por ello, el objetivo principal de este trabajo consiste en tratar de modificar el carácter químico de esas interacciones intermoleculares, en un intento por obtener nuevos materiales zeolíticos, tanto nuevas estructuras como nuevas composiciones, así como por entender el significado y función de las moléculas orgánicas en la síntesis de estas estructuras.

Se sabe que la sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de flúor en moléculas orgánicas conlleva un cambio notable en las propiedades electrónicas, químicas y superficiales de las mismas¹, mientras que propiedades físicas tales como la forma y el tamaño no se modifican prácticamente. Los derivados fluorados de moléculas orgánicas son

más hidrófobos que sus análogos hidrogenados². Además, los enlaces C-F son estables en las condiciones de síntesis hidrotermal, siempre que el pH y la temperatura no sean excesivamente altos. Así pues, sería posible pensar en este tipo de moléculas fluoradas como agentes directores de estructura en la síntesis de materiales zeolíticos, donde se habría modificado parcialmente el carácter químico de las interacciones intermoleculares de éstos con las redes zeolíticas debido a la introducción de esos átomos de flúor (Figura 2.1). Hasta el momento, únicamente el grupo de Zones ha publicado recientemente el empleo de moléculas orgánicas fluoradas como agentes directores de estructura, obteniendo diferentes estructuras dependiendo de la posición del flúor en la molécula^{3,4}.

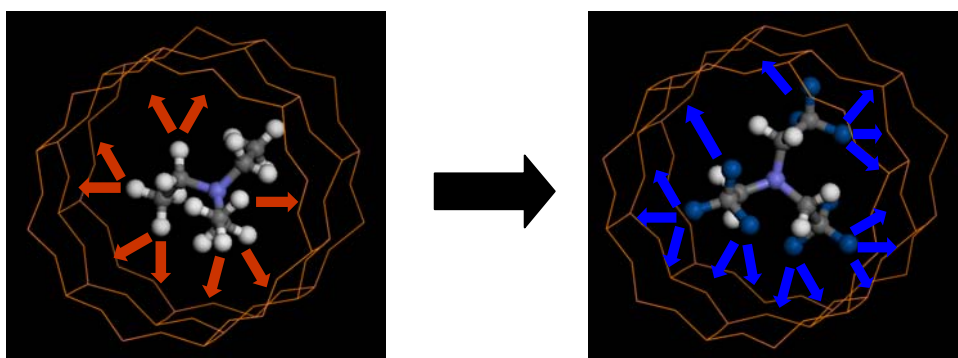


Figura 2.1. Modificación del carácter químico de las interacciones por la sustitución de átomos de flúor (azul) por hidrógeno (blanco) en las moléculas de ADE.

Así, el objetivo concreto de este trabajo de investigación consistió en el diseño de un nuevo tipo de agentes directores de estructura que poseen átomos de flúor enlazados a átomos de carbono en su estructura, para estudiar su influencia en la dirección de estructuras microporosas de materiales basados en redes aluminofosfato. El procedimiento de trabajo consistió, primero, en diseñar y sintetizar tanto las moléculas orgánicas fluoradas como sus derivados análogos no fluorados, para a continuación estudiar desde un punto de vista experimental la capacidad de las mismas para dirigir síntesis de aluminofosfatos microporosos. Se compararon siempre los resultados obtenidos en las moléculas fluoradas con los del derivado no fluorado, tratando así de evaluar el efecto de la presencia del flúor en las moléculas. Los sólidos se caracterizaron por diversas técnicas físico-químicas. Una vez obtenidos y caracterizados los materiales, y determinado así experimentalmente el efecto de la presencia del flúor en el ADE, se realizó un estudio, por métodos teóricos de computación,

de la localización y las energías de interacción de las distintas moléculas con la estructura a la que dieron lugar, tratando de entender, desde un punto de vista químico, los resultados experimentales previos y, así, el efecto del flúor sobre la capacidad de las moléculas para dirigir síntesis de estructuras microporosas. Seguidamente se estudió la sustitución isomórfica de aluminio o fósforo por otros elementos en los materiales microporosos, con el fin de introducir en la red cristalina centros catalíticamente activos, en particular en reacciones que requieren catálisis ácida. En estos casos, también se estudió el efecto del flúor sobre la incorporación y distribución de esos elementos en la estructura zeolítica. Finalmente, se determinó la actividad catalítica de los materiales resultantes y, en la medida de lo posible, se intentó relacionar a ésta con la influencia del flúor sobre la distribución de los elementos dopantes en las estructuras microporosas.

Bibliografía

¹ K. Shinoda, M. Hato y T. Hayashi, T., *J. Phys. Chem.*, 72, (1972), 909.

² S. Milioto, R. Crisantino, R. De Lisi R. y A. Inglese, *Langmuir*, 11, (1995), 718.

³ S. Elomari y S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135, (2001), 479.

⁴ A. Burton, S. A. Elomari, C.-Y. Chen, R. C. Medrud, I. Y. Chan, S. I. Zones, L. M. Bull, C. Kibby, T. V. Harris y E. S. Vittoratos, *Chem.-Eur. J.*, 9, (2003), 5737.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL

"No debe haber barreras para la libertad de preguntar.

No hay sitio para el dogma en la ciencia.

*El científico es libre y debe ser libre para hacer cualquier pregunta,
para dudar de cualquier aseveración, para buscar cualquier evidencia,
para corregir cualquier error"*

(Oppenheimer)

3.1. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.

3.1.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA.

a) Bencilpirrolidina, bencilpiperidina, bencilhexametenimina y dibencilpiperazina (capítulo IV):

La síntesis de las aminas monobencílicas (bencilpirrolidina, bencilpiperidina y bencilhexametenimina) se llevó a cabo por alquilación de la amina secundaria cíclica correspondiente (pirrolidina, piperidina y hexametenimina, respectivamente) con cloruro de bencilo, usando etanol como disolvente, a 90 °C (reflujo) durante 24 horas, y en presencia de carbonato potásico (K_2CO_3) para desplazar el equilibrio por eliminación del HCl que se forma (Figura 3.1). La composición molar de la mezcla de reacción fue de 1,5 pirrolidina : 1,0 cloruro de bencilo : 1,5 carbonato potásico. En general se obtuvieron rendimientos altos, en torno al 80 %, y no se observó la formación de subproductos por una segunda alquilación de la amina secundaria para formar la sal de amonio dibencilada. Las aminas terciarias formadas se extrajeron con cloroformo ($CHCl_3$), se eliminó el disolvente y se purificaron por destilación a vacío.

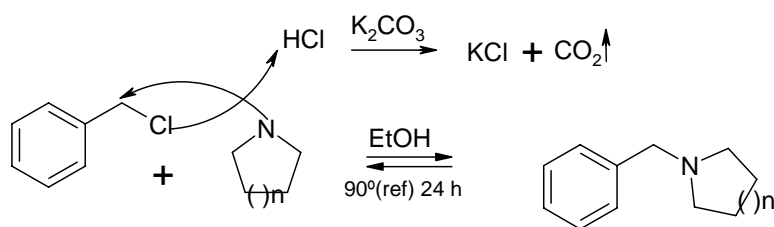


Figura 3.1. Reacción de síntesis de las aminas terciarias: alquilación de la amina secundaria con cloruro de bencilo en medio etanol, en presencia de carbonato potásico; $n = 0$ (bencilpirrolidina), 1 (bencilpiperidina), 2 (bencilhexametenimina).

La síntesis de la dibencilpiperazina se realizó por doble alquilación de la piperazina con cloruro de bencilo, en las mismas condiciones que antes, en etanol a 90 °C durante 24 horas y en presencia de carbonato potásico. La composición molar de la mezcla fue de 1,0 piperazina : 2,5 cloruro de bencilo : 3,0 carbonato potásico. Se obtuvieron también

rendimientos altos (en torno al 70 %). La dibencilpiperazina se extrajo con cloroformo y se eliminó el disolvente, obteniendo así un sólido blanquecino. Este sólido se purificó por recristalización en etanol.

A continuación se detalla una síntesis de bencilpirrolidina a modo de ejemplo. Se añaden, poco a poco, 34,18 g de cloruro de bencilo (0,27 moles), sobre una disolución de 28,15 g de pirrolidina (0,40 moles) en 350 ml de etanol, en un matraz de 1 l. A continuación se añaden 55,28 g de carbonato potásico (0,40 moles), y se agita magnéticamente calentando la mezcla de reacción a 90 °C (a reflujo de etanol) durante 24 horas, proceso durante el cual tiene lugar la reacción de alquilación. Entonces se extrae la amina terciaria con cloroformo (CHCl₃) en un embudo de decantación (300 ml agua : 300 ml cloroformo). Se recoge la fase orgánica, se seca con carbonato potásico, y el disolvente (cloroformo) se elimina por evaporación a vacío. Se obtiene así un aceite naranja, del cual se extrae la bencilpirrolidina por destilación a vacío (fracción que destila alrededor de 110 °C a 16 mm de Hg.) (32,19 g, 0,20 moles) ($\rho = 74\%$).

La pureza de las moléculas obtenidas se determinó por cromatografía en capa fina (CCF) (daban una única mancha al eluir las placas en una mezcla equimolar de hexano: acetato de etilo), análisis elemental y ¹H-RMN (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Resultados de caracterización de las aminas terciarias; *: valor teórico en negrita.

Amina	Temperatura destilación (°C) (P = mm Hg)	Análisis químico (% en peso)*			Desplazamiento químico ¹ H-RMN (ppm)
		C	H	N	
Bencil- pirrolidina	109 °C (16 mm Hg)	81,29 81,99	9,88 9,32	8,72 8,70	1,7-1,8; 2,4-2,6 (pirrolidina); 3,7 (NCH ₂ Ph); 7,1-7,3 (Ph)
Bencil- piperidina	117 °C (17 mm Hg)	81,42 82,29	10,01 9,71	8,00 8,00	1,3-1,6; 2,2-2,4 (piperidina); 3,4(NCH ₂ Ph); 7,1-7,3(Ph)
Bencilhexa- metilenimina	145 °C (30 mm Hg)	81,98 82,54	11,22 10,05	7,46 7,41	1,6; 2,6; (hexametenimina); 3,6 (NCH ₂ Ph); 7,3-7,4 (Ph)
Dibencil- piperazina	Recristalizada	80,74 81,20	10,76 8,27	10,67 10,53	2,5 (piperazina); 3,5 (NCH ₂ Ph); 7,2-7,3 (Ph)

b) Derivados monofluorados de la bencilpirrolidina (2-fluorobencil-pirrolidina, 3-fluorobencil-pirrolidina y 4-fluorobencil-pirrolidina (capítulo V):

La síntesis de los derivados monofluorados de la bencilpirrolidina en posiciones orto, meta ó para del anillo aromático se llevó a cabo del mismo modo que la bencilpirrolidina, por alquilación de la pirrolidina con el cloruro de bencilo correspondiente

(cloruro de 2-fluorobencilo, de 3-fluorobencilo o de 4-fluorobencilo), en etanol a 90 °C durante 24 horas, en presencia de carbonato potásico. La relación molar de los reactivos fue de 1,5 pirrolidina : 1,0 cloruro de fluorobencilo : 1,5 carbonato potásico. Se obtuvieron rendimientos en torno al 75 %, sin observar subproductos de doble alquilación.

Estas aminas fluoradas fueron caracterizadas también por CCF, análisis químico y ¹H-RMN (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Resultados de caracterización de las aminas; *: valor teórico en negrita.

Amina	Temperatura de destilación (°C) (P = mm Hg)	Análisis químico (% en peso)*			Desplazamiento químico ¹ H-RMN (ppm)
		C	H	N	
2Fluorobencilpirrolidina	110 °C (17 mm Hg)	74,40 73,74	9,65 7,82	8,66 7,82	
3Fluorobencilpirrolidina	104 °C (16 mm Hg)	72,61 73,74	7,99 7,82	7,83 7,82	1,8, 2,5 (CH ₂); 3,7 (NCH ₂ Ph); 6,9-7,3 (Ph)
4Fluorobencilpirrolidina	115 °C (20 mm Hg)	74,41 73,74	8,24 7,82	8,93 7,82	

c) Hidróxido de dibencildimetilamonio y sus derivados difluorados bis(ortofluorobencil)-dimetilamonio, bis(metafluorobencil)-dimetilamonio y bis(parafluorobencil)-dimetilamonio (capítulo VI).

La síntesis de estos agentes orgánicos tuvo lugar en dos pasos: primero se obtuvo por alquilación de la amina correspondiente el cloruro de dibencildimetilamonio, y a continuación se intercambió el contraión cloruro por OH⁻, para convertirlo en el hidróxido de dibencildimetilamonio (Figura 3.2).

La síntesis del cloruro de dibencildimetilamonio se llevó a cabo por alquilación de la bencildimetilamina, añadiendo (en frío) el cloruro de bencilo sobre una disolución de bencildimetilamina en etanol. Tras unos minutos, se calentó la mezcla de reacción a 70 °C durante 5 días (la composición de la mezcla de reacción fue de 1,0 bencildimetilamina : 1,2 cloruro de bencilo). La síntesis de los cationes difluorados se realizó de manera similar a la del no-fluorado, pero partiendo en este caso del hidrocloreuro de dimetilamina, haciéndolo reaccionar con dos equivalentes del cloruro de monofluorobencilo correspondiente (Figura 3.2). Se usó esta vez como disolvente cloroformo (a 70 °C), también en presencia de carbonato potásico, obteniendo el derivado difluorado por doble alquilación de la dimetilamina. La relación molar de los reactivos fue de 1,0 hidrocloreuro de dimetilamina : 2,2 cloruro de fluorobencilo : 2,5 carbonato potásico). De este modo se obtuvieron los

cloruros de bis(fluorobencil)-dimetilamonio correspondientes, con rendimientos altos, en torno al 90 %.

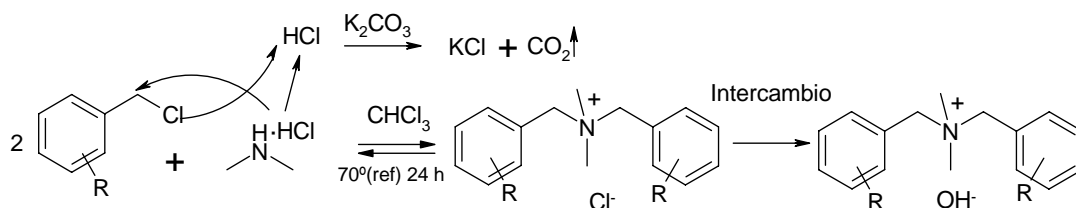


Figura 3.2. Reacción de síntesis de los hidróxidos de dibencildimetilamonio difluorados: alquilación de la dimetilamina con el cloruro de bencilo correspondiente en medio etanol, en presencia de carbonato potásico. R = flúor en posición orto, meta o para del anillo aromático.

A continuación se realizó el intercambio iónico para cambiar el contraión cloruro (Cl^-) por hidróxido (OH^-). Este intercambio iónico se realizó empleando una resina Amberlyst IRN78 (capacidad de intercambio: 4 meq/g), obteniendo finalmente una disolución acuosa de hidróxido de dibencildimetilamonio o de bis(fluorobencil)dimetilamonio. Estas disoluciones se concentraron por eliminación de agua (en un rotavapor), hasta concentraciones en torno al 50 %. La concentración final de las disoluciones se determinó por valoración con ácido clorhídrico.

En una síntesis típica, se introducen 51,22 g de cloruro de orto-, meta-, o parafluorobencilo (0,35 moles), 55,63 g de K_2CO_3 (0,40 moles) y 100 ml de cloroformo (CHCl_3) en un matraz de 250 ml. A continuación se añade poco a poco 13,14 g de hidrocloreuro de dimetilamina (0,16 moles). Se deja reaccionar la mezcla durante 5 días a reflujo a 70 °C con agitación magnética. A continuación, se deja enfriar, se filtra la disolución y se elimina el disolvente por evaporación a vacío, obteniendo un sólido amarillento que se lava bien con éter etílico para arrastrar posibles restos de amina. El sólido así obtenido, cloruro de bis(orto-, meta-, para-fluorobencil)dimetilamonio (36,81 g, ~90 % de rendimiento) se caracteriza por CCF (una única mancha), análisis químico (Tabla 3.3) y ^{13}C MAS-RMN.

Los resultados presentados en la Tabla 3.3 indican que la doble alquilación de la dimetilamina ha sido completa.

El siguiente paso consiste en intercambiar el ión cloruro por ión hidróxido mediante la resina de intercambio aniónico. Se disuelven 12,30 g de cloruro de bis(orto-, meta-, para-fluorobencil)dimetilamonio en 200 ml de agua en un bote de propileno,

equipado con una tapa provista de un agujero para introducir una pala agitadora. Se añaden a continuación 45,00 g de la resina (previamente lavada con agua hasta que el pH de las aguas de lavado era neutro), y se agita con motor a temperatura ambiente durante 7 días. Finalmente, se filtra la resina, y se concentra la disolución acuosa por eliminación del agua a vacío, hasta llegar a concentraciones finales en torno al 50 % en peso (valoración con ácido clorhídrico).

Tabla 3.3. Resultados de caracterización de los cloruros de dibencildimetilamonio. *: valor teórico en negrita.

Cloruro de	Análisis químico (% peso)*			Desplazamiento químico ¹³ C-CP-MAS-RMN (ppm)
	C	H	N	
dibencil- dimetilamonio	71,99 73,41	8,77 7,70	5,36 5,35	120-135 (Ph); 62-72: (CH ₂); 46, 50 (CH ₃)
bis(2-fluorobencil)- dimetilamonio	64,50 64,54	6,00 6,09	4,74 4,70	
bis(3-fluorobencil)- dimetilamonio	62,64 64,54	6,22 6,09	4,55 4,70	
bis(4-fluorobencil)- dimetilamonio	64,50 64,54	6,00 6,09	4,74 4,70	

d) (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol y sus derivados fluorados (S)-1-ortofluorobencil-2-pirrolidinmetanol y (S)-1-metafluorobencil-2-pirrolidinmetanol (capítulo VII).

La síntesis del (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol y de sus derivados monofluorados tuvo lugar en dos pasos, obtención del L-prolinol y posterior alquilación con el cloruro de bencilo correspondiente (Figura 3.3).

Reducción del grupo ácido a alcohol: síntesis de L-prolinol:

Se llevó a cabo partiendo del L-aminoácido (L-prolina), por reducción del grupo ácido a alcohol, usando como agente reductor el hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄) en tetrahidrofurano (THF) (80 °C, 48 horas).

En una síntesis típica, se añade con cuidado, bajo atmósfera inerte de nitrógeno, el LiAlH₄ (1,5 moles: 12,33 g, pesado en bolsa seca), sobre un matraz que contiene 250 ml de THF. A continuación se añade muy poco a poco, pues es una reacción violenta, la cantidad correspondiente de L-prolina (1,0 mol: 25 g), enfriando la mezcla de reacción en un baño de hielo, y se deja reaccionar hasta que alcanza la temperatura ambiente, para a continuación mantener la mezcla a reflujo a 80 °C durante 48 horas (siempre bajo atmósfera de nitrógeno). A continuación se añade éter etílico (200 ml), y la cantidad correspondiente de agua (5 ml,

muy poco a poco) para eliminar el hidruro remanente. Se deja agitando dos horas más, y finalmente se filtra. Se recoge la disolución de éter etílico, y el sólido que queda, que posee parte del prolinol adsorbido sobre su superficie, se extrae en un *soxhlet* durante 7 días con éter etílico. Se obtiene así un aceite verdoso que contiene el L-prolinol. Al ser un producto intermedio, no se purificó; la purificación se realizará en el producto final.

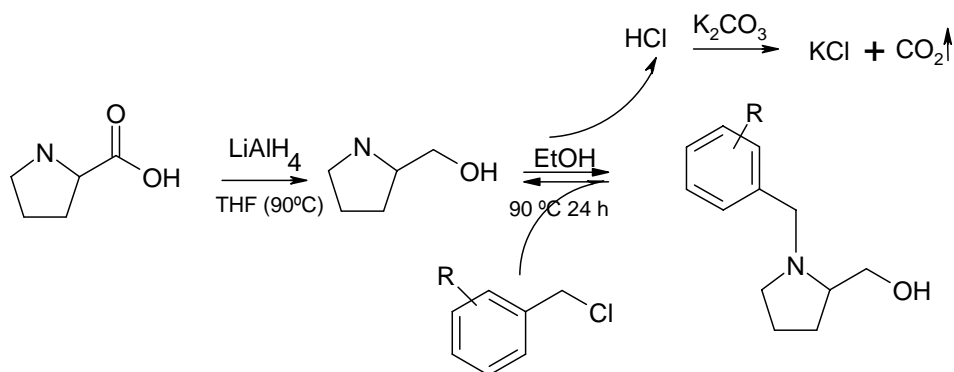


Figura 3.3. Reacción de síntesis de (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol y sus derivados fluorados; 1) reducción de la prolina a prolinol; 2) alquilación del grupo amino con cloruro de bencilo. R = hidrógeno o flúor en posición orto o meta del anillo aromático.

Alquilación del prolinol con el cloruro de bencilo correspondiente:

El segundo paso de la síntesis consiste en alquilar el grupo amino del prolinol con el cloruro de bencilo correspondiente, en presencia de carbonato potásico para desplazar el equilibrio por eliminación del HCl que se forma.

Se añade la cantidad correspondiente de cloruro de bencilo (o cloruro de fluorobencilo en el caso de las moléculas fluoradas) sobre una disolución de prolinol en etanol, a continuación el carbonato potásico, y se deja reaccionar durante 48 horas (90°C : reflujo). La composición de la mezcla de reacción fue de 1,0 prolinol : 1,0 cloruro de bencilo (o fluorobencilo) : 2,0 carbonato potásico. A continuación se extrae el producto con cloroformo y se purifica por destilación a vacío. Las aminas obtenidas se caracterizaron por CCF y análisis elemental.

En una síntesis típica, se añaden 13,82 g de cloruro de bencilo (0,11 moles) sobre un matraz que contiene una disolución de 11,03 g de prolinol (0,11 moles) en 200 ml de etanol, y a continuación 30,14 g de carbonato potásico (0,22 moles). Se agita la mezcla de reacción durante 48 horas a 90°C , tras lo cual se extrae la amina terciaria con cloroformo (CHCl_3) en

un embudo de decantación (300 ml agua : 300 ml cloroformo). Se recoge la fase orgánica, se seca con carbonato potásico, y el disolvente (cloroformo) se elimina por evaporación a vacío en un rotavapor. Se obtiene así un aceite naranja, del que se extrae el producto, (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol (bencilprolinol), por destilación a vacío. El producto se caracterizó por CCF (daba una única mancha al eluir con etanol) y análisis elemental (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Resultados de caracterización del bencilprolinol y sus derivados fluorados; *: valor teórico en negrita.

Amina	Temperatura de destilación (°C) (P = mm Hg)	Análisis químico (% en peso)*		
		C	H	N
Bencilprolinol	157 °C	74,47	9,18	7,24
	(17 mm Hg)	75,39	8,90	7,33
3-Fluorobencil-prolinol	165 °C	68,83	7,81	6,79
	(15 mm Hg)	68,90	7,66	6,70
2-Fluorobencil-prolinol	145 °C	68,28	7,94	6,79
	(11 mm Hg)	68,90	7,66	6,70

La quiralidad de la molécula obtenida (bencilprolinol) va a ser la misma que la del precursor, la L-prolina, puesto que las reacciones llevadas a cabo no implican ninguna conversión del centro quiral de la misma. Por tanto, el producto que se obtiene es el enantiómero S puro, (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol.

Los productos obtenidos fueron almacenados en frascos de color topacio a temperatura ambiente hasta su uso como agentes directores de estructura.

3.1.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS.

a) Sólidos AIPO:

La composición de los geles AIPO fue en todos los casos de 1,00 R : 1,00 Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 40,00 H₂O, donde R se refiere al ADE utilizado.

El recipiente de síntesis consistió en un bote de polietileno que poseía un agujero en la tapa, por el que se introduce la varilla agitadora, la cual va acoplada a un motor. Todas las preparaciones de los geles de síntesis se llevaron a cabo a temperatura ambiente; los recipientes de síntesis se encontraban termostatizados con un baño de agua para evitar cambios bruscos de temperatura. La preparación de los geles se realizó de manera similar en

todos los casos. Se añade la fuente de aluminio (pseudoboehmita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sobre una disolución de la fuente de fósforo (ácido ortofosfórico: H_3PO_4 85%) en agua, y se agita durante 1 hora ($\text{pH} \sim 1$). A continuación se añade la cantidad correspondiente de ADE y se deja agitando dos horas más, observando que el gel quede homogéneo. El pH final de los geles de síntesis osciló entre 2,8 y 4,0.

En una preparación típica de un gel AIPO, se añaden 4,81 g de pseudoboehmita sobre una disolución de 8,19 g de ácido ortofosfórico en 21,24 g de agua (en el bote de polietileno). Se agita la mezcla con un motor durante 1 hora y, a continuación, se le añade 5,79 g de bencilpirrolidina, dejándolo agitar durante 2 horas más.

De la misma manera se prepararon los geles AIPO con la bencilpiperidina, bencilhexametenilamina, dibencilpiperazina, con los derivados fluorados de la bencilpirrolidina y con (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol y sus derivados fluorados.

La preparación de los geles con dibencildimetilamonio es igual que la de los anteriores, pero hay que tener en cuenta que los ADEs se obtienen como disolución acuosa. Por tanto, el agua incluida con la adición de los mismos tendrá que ser restada de la cantidad total de agua a añadir.

b) Sólidos SAPO:

La composición general de los geles SAPO fue de 1,00 R : 1,00 Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,50 SiO_2 : 40,00 H_2O .

La fuente de silicio empleada fue el tetraetilortosilicato (TEOS). Es necesario hidrolizar este precursor previamente a su adición al gel de síntesis. La reacción de hidrólisis del TEOS (Figura 3.4) está favorecida por la presencia de bases. Por tanto, se añadirá parte del ADE (~15 % en peso de la masa total del ADE a añadir), que tiene siempre carácter básico, a la mezcla de reacción de hidrólisis (TEOS y agua). En la reacción se va a desprender etanol, que se irá evaporando. Por tanto, el final del proceso de hidrólisis del TEOS lo marcará la pérdida de peso que se produzca, calculando la masa total de etanol que se ha de desprender, según la estequiometría de la reacción (4 etanol : 1 TEOS). A partir del momento en que se pierde la masa correspondiente de etanol, se dejará un poco más de tiempo la reacción de hidrólisis, ya que siempre se evaporará también algo de agua a la vez que el etanol. Finalmente, se añadirá la cantidad de agua que se haya evaporado. De este modo se obtiene la disolución 1.

Por otra parte, se añade sobre una disolución de ácido ortofosfórico en agua (el resto del agua a añadir restando el agua empleada en la reacción de hidrólisis del TEOS) la alúmina (pseudoboehmita), y se agita durante una hora (pH ~ 1). A continuación se añade la cantidad correspondiente de ADE (restando también lo añadido en la reacción de hidrólisis), y se agita durante otra hora, obteniendo la disolución 2.

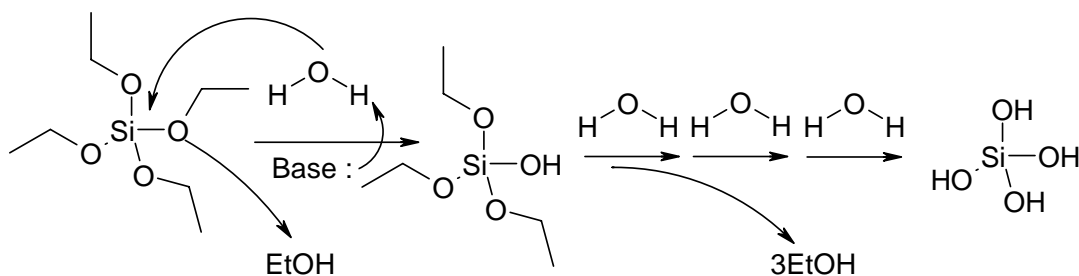


Figura 3.4. Reacción de hidrólisis del TEOS en presencia de una base.

Finalmente, se añade la disolución 1 sobre la 2, y se agita durante 2 horas más hasta que el gel quede completamente homogéneo. El pH final de los geles obtenidos osciló entre 2,8 y 4,0.

En una preparación típica, se añaden 4,34 g de pseudoboehmita sobre una disolución de 7,39 g de ácido ortofosfórico en 10,01 g de agua en el bote de polietileno, y se agita durante 1 hora. Entonces, se le añaden 3,00 g de bencilpirrolidina, y se continúa agitando la mezcla durante 1 hora (disolución 2).

Por otra parte, se añaden en un vaso de polietileno (sin tapar para permitir la evaporación del etanol) 3,41 g de TEOS sobre una disolución de 2,22 g de bencilpirrolidina en 9,67 g de agua, y se agita hasta que finaliza la hidrólisis del TEOS (el final de la hidrólisis lo marca la cantidad de etanol que se va perdiendo por evaporación: 2,95 g) (disolución 1).

Finalmente se adiciona la disolución 1 sobre la 2, y se agita la mezcla durante 1 hora más, hasta que el gel queda completamente homogéneo.

Al igual que antes, al preparar los geles con dibencildimetilamonio, hay que tener en cuenta que los ADEs han sido obtenidos en forma de disolución acuosa, y por tanto habrá que considerar también el agua añadida con la adición del ADE, restándola del total de agua a adicionar.

c) Sólidos MgAPO, CoAPO, ZnAPO y VAPO:

Las fuentes de cationes de magnesio (Mg^{2+}), cobalto (Co^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) fueron, respectivamente, acetato de magnesio ($Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), acetato de cobalto ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) y acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), y la de vanadio (V^{4+}) fue sulfato de vanadilo ($VOSO_4 \cdot 4H_2O$). Los geles se prepararon del mismo modo que los materiales AlPO, añadiendo al principio, tras la adición de la alúmina, del ácido ortofosfórico y del agua, la cantidad de acetato del metal correspondiente. Se agita durante una hora, y a continuación se añade el ADE correspondiente, agitando finalmente dos horas más. El pH de los geles fue ligeramente superior al de los materiales AlPO, oscilando entre 3,0 y 4,0.

La composición general de los geles MeAPO (Me = Mg, Co o Zn) fue de 1,00 R : 0,89 Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,22 MeO : 40,00 H_2O . En este caso se disminuyó la composición de óxido de aluminio proporcionalmente a la cantidad de MeO añadido, pues es el aluminio el que va a ser sustituido por el metal divalente. En el caso de los materiales VAPO, la composición fue de 1,00 R : 1,00 Al_2O_3 : 0,89 P_2O_5 : 0,22 VO : 40,00 H_2O , pues en estos materiales el vanadio en principio sustituirá al fósforo y no al aluminio.

En una preparación típica, se añaden, sucesivamente, 5,79 g de pseudoboehmita y 2,24 g de acetato de magnesio sobre una disolución de 11,07 g de ácido ortofosfórico en 28,15 g de agua, agitando durante una hora (pH ~ 1). Entonces se añaden 7,37 g de bencilpirrolidina y se agita durante dos horas más, hasta que el gel quede completamente homogéneo. Del mismo modo se prepararon geles con los diferentes ADEs y metales.

Todos los geles así preparados se introdujeron en autoclaves de acero inoxidable de 60 ml con fundas de PTFE, y se calentaron en una estufa a 150 °C durante 24 ó 72 horas en régimen estático (sin agitación). Tras esto, los sólidos se recogieron por filtración, se lavaron con etanol (y acetona en los casos que el etanol no disuelva bien el orgánico) y agua, y se secaron durante la noche en una estufa a 60 °C.

3.1.3. REACTIVOS EMPLEADOS.

- Etanol (PANREAC, 99,5 %).
- Carbonato potásico (ALDRICH, 99 %).

- Cloroformo (PANREAC, 99 %).
- Pirrolidina (ALDRICH, 99 %).
- Piperidina (ALDRICH, 99 %).
- Hexametenimina (ALDRICH, 99 %).
- Piperazina (ALDRICH, 99 %).
- Bencildimetilamina (ALDRICH, 99 %).
- Hidrocloruro de dimetilamina (AVOCADO, 98 %).
- L-prolina (ALDRICH, +99 %).
- Hidruro de litio y aluminio (ALDRICH, 95 %).
- Tetrahidrofurano (ALDRICH, +99 %).
- Éter etílico (PANREAC, 99,5 %).
- Cloruro de bencilo (ALDRICH, 99 %).
- Cloruro de 2-fluorobencilo (AVOCADO, 97 %).
- Cloruro de 3-fluorobencilo (AVOCADO, 97 %).
- Cloruro de 4-fluorobencilo (AVOCADO, 95 %).
- Acetato de etilo (ALDRICH, +99,5 %).
- Hexano (PANREAC, 95 %).
- Acetona (SCHARLAU, 99,5 %).
- Disolución de ácido clorhídrico 0,05 N (PANREAC).
- Resina Amberlyst IRN78 (capacidad de intercambio: 4 meq/g) (SUPELCO).
- Pseudoboehmita (CONDEA, Al₂O₃ 75,3 %).
- Ácido ortofosfórico (RIEDEL-DE HÄEN, 85 %).
- Agua (miliQ).
- Tetraetilortosilicato (TEOS) (MERCK, +98 %).
- Acetato de magnesio tetrahidratado (SIGMA-ALDRICH, 99 %).
- Acetato de cobalto tetrahidratado (CARLO ERBA, 99 %).
- Acetato de zinc dihidratado (ALDRICH, +98 %).
- Sulfato de vanadilo tetrahidratado (ALDRICH).
- Trietilamina (ALDRICH, 99 %).
- m-Xileno (FLUKA, +99 %).
- Piridina (FLUKA, grado analítico).
- Óxido de ciclohexeno (ALDRICH, 98 %).

- 1-Tetradecano (SIGMA, 99 %).

3.1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Los materiales microporosos obtenidos fueron caracterizados por diversas técnicas físico-químicas: difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectrometría de masas, análisis elemental de C, H, N, espectroscopía de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo, resonancia magnética nuclear de estado sólido, microscopía electrónica de barrido (análisis por energía dispersiva de rayos X) y espectroscopía infrarroja. El estado de agregación de las especies orgánicas en disolución se determinó por espectroscopía de fotoluminiscencia.

3.1.4.1. Difracción de Rayos X en polvo (DRX).

Al incidir una radiación de rayos X sobre un cristal se producen interacciones por adsorción, emisión, fluorescencia, refracción, reflexión y difracción. La difracción de rayos X tiene lugar cuando las ondas difractadas interaccionan entre sí cumpliendo la condición de interferencia constructiva. Esta técnica se basa en la relación establecida por Bragg entre el ángulo de incidencia de la radiación, su longitud de onda y la distancia entre planos cristalinos.

Debido a que los aluminofosfatos microporosos se obtienen en forma de polvo cristalino, la técnica usada en esta memoria para identificar fases cristalinas ha sido la difracción de rayos X en polvo. Como cada material cristalino posee un patrón de difracción característico, esta técnica permite no sólo identificar una fase concreta, sino también determinar mezclas de fases.

La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación con los patrones característicos de esas fases, obtenidas de la base de datos de la “*International Zeolite Association*” (IZA)¹ (Figura 3.5).

Las medidas de DRX, además de proporcionar información acerca de la estructura cristalina de la muestra, permiten determinar los valores de cristalinidad relativa, en referencia a una muestra patrón, a partir del área bajo los picos de difracción. Los valores de cristalinidad de la fase AFI a las que nos referiremos en la presente memoria fueron

calculados midiendo el área bajo los picos del triplete en el intervalo de 2θ entre 19 y 23° , usando una línea de base.

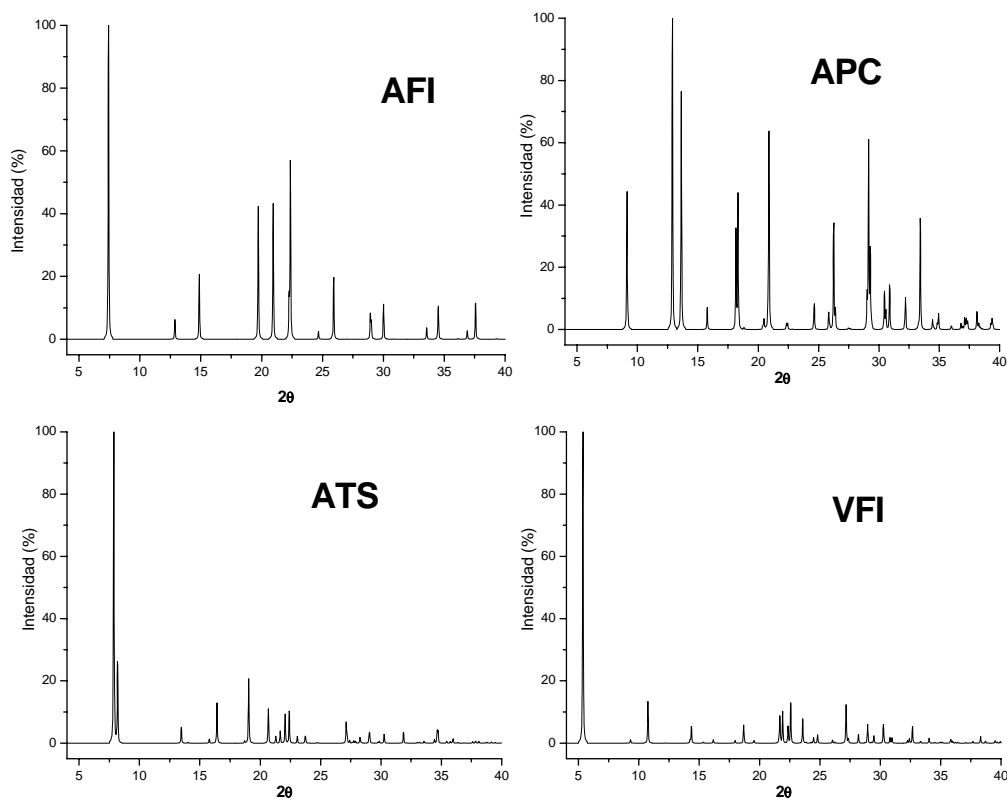


Figura 3.5. Patrones de difracción teóricos de las distintas fases que aparecerán en la memoria, de acuerdo a la referencia 1.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de los capítulos VI y VII fueron registrados usando un difractómetro SEIFERT XRD 3000P, empleando radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), en el intervalo de 2θ entre 4 y 40° . Se usó un tamaño de paso de $0,02^\circ/\text{min}$ y un tiempo de acumulación de 2 segundos por paso, con rendija variable. Los patrones DRX de las muestras de los capítulos IV y V fueron registrados en un difractómetro Philips X'Pert MDP, empleando también radiación $K\alpha$ del cobre y en las mismas condiciones de registro que los anteriores.

El refinamiento de los parámetros de la celda unidad de la estructura AFI en los diferentes materiales se realizó por un ajuste de mínimos cuadrados, empleando el programa CELREF². Se incluyeron en el ajuste todos los picos de difracción de la fase AFI en el

intervalo 2θ entre 4 y 40° siempre que el máximo del pico estuviera bien definido; en los casos en los que no lo estaba, no se incluyó dicho pico en el refinamiento.

3.1.4.2. Análisis termogravimétrico (ATG).

El análisis termogravimétrico consiste en la medida de la variación de peso de un material al modificar la temperatura. Estos análisis aportan información sobre la cantidad de sustancias adsorbidas en el interior de materiales sólidos (en nuestro caso agua y moléculas orgánicas), así como de los procesos de descomposición y eliminación de los mismos. Además, los ATG también se usarán para verificar la eliminación completa del orgánico tras los procesos de calcinación. Los empaquetamientos (E: en moléculas por celda unidad (c.u.)) se calcularon mediante la siguiente expresión:

$$E = \frac{\frac{\% \text{orgánico}}{Pm(ADE)}}{\frac{\% \text{sólido}}{Pm(c.u.)}}$$

donde el % orgánico se obtuvo a partir de los análisis elementales C, H, N o del ATG. El % de orgánico real a partir de ATG se calculó restando al % de orgánico aparente (obtenida del ATG de la muestra inicial) la pérdida correspondiente a grupos hidroxilos, la cual se obtuvo a partir de la pérdida de peso a temperaturas superiores a 200°C en las muestras calcinadas. Pm se refiere al peso molecular del ADE o de la celda unidad de AlPO. Este último se tomará siempre como 1464 g/mol , es decir, el peso molecular de la fórmula $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$, independientemente de la presencia o no de dopantes, pues la variación en el peso molecular por la presencia de éstos es despreciable.

Por otro lado, la derivada del análisis termogravimétrico (DTG) nos permitirá establecer la temperatura a la cual la velocidad de pérdida de peso es máxima.

En algunos casos se realizaron ensayos con un espectrómetro de masas acoplado al equipo de análisis termogravimétrico (ATG-MS) para determinar la naturaleza de los compuestos desorbidos durante el análisis.

El equipo empleado fue un Perkin-Elmer TGA7. Los análisis termogravimétricos se registraron de 30 a 1000°C , usando una rampa de temperatura de $10^\circ/\text{min}$, con un flujo de aire de 40 ml/min , y empleando una masa aproximada de 5–10 mg del material en los análisis. En los experimentos ATG-MS se usó un espectrómetro de masas Fisons MD-800,

conectado al analizador termogravimétrico a través de una interfase proporcionada por Perkin-Elmer, que permite optimizar la cantidad de muestra que pasa a la cámara de ionización del espectrómetro. En estos experimentos se empleó un flujo de helio de aproximadamente 100 ml/min, en el intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C, y la rampa de temperatura fue de 20 °/min. Los gases generados en el ATG se analizaron en el espectrómetro de masas, operando con un potencial de ionización de 70 eV, con una frecuencia de 6 barridos por minuto y un intervalo de masas atómicas entre 2-450.

3.1.4.3. Análisis elemental C, H, N (AE).

Las moléculas orgánicas empleadas en el presente trabajo están compuestas principalmente por carbono, hidrógeno y nitrógeno. El método principal de determinación y cuantificación de estos elementos es el microanálisis, que se basa en la oxidación total de la muestra, por una combustión instantánea y completa, que transforma el material orgánico que contiene la muestra en productos de combustión (CO₂, H₂O, N₂ y SO₂). Éstos son arrastrados, mediante un gas portador (helio), hasta unos sensores individuales y selectivos para CO₂, H₂O y SO₂ por celdas de infrarrojos. Estos gases son posteriormente eliminados para poder medir el nitrógeno por termoconductividad diferencial, permitiendo la determinación en % de carbono, hidrógeno y nitrógeno de la muestra.

En este trabajo se ha empleado el análisis elemental tanto para caracterizar las moléculas orgánicas (ADEs) sintetizadas en el laboratorio, comparando los valores obtenidos de % con los valores teóricos, como para comprobar la integridad de las moléculas orgánicas en el interior de las estructuras microporosas, calculando la relación C/N:

$$\left(C / N = \frac{\% (C) / 12}{\% (N) / 14} \right)$$

y comparándola con la relación teórica de la molécula. El contenido en orgánico (%) total se calculó a partir del % de carbono mediante la siguiente expresión:

$$\% (\text{orgánico}) = \% (C) \cdot \frac{Pm(ADE)}{Pm(C)}$$

Hay que tener en cuenta que cristales demasiado grandes pueden dar lugar a una combustión incompleta del material orgánico, generando resultados irreales, como se comprobará a lo largo de esta memoria.

Para la realización de estas medidas se empleó un analizador elemental LECO CHNS-932, equipado con una autobalanza AD-4 Perkin-Elmer, que permite una resolución de 0,1 μg y un rango de pesada de hasta 1000 mg.

3.1.4.4. Análisis elemental Si, P, Al, Mg, Co: espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-AES).

La espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-AES, de su acrónimo en inglés) es una técnica de análisis multielemental, capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones que van desde % hasta ppm ($\mu\text{g}/\text{ml}$). Se basa en la emisión de radiación por parte de átomos o iones libres en estado excitado. La longitud de onda de la radiación emitida es específica para cada elemento, lo que permite su identificación.

Las muestras son previamente disgregadas e introducidas en el equipo en estado líquido, transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador, con una red Echelle combinado con detectores SCD, obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento.

Las muestras analizadas fueron medidas en un espectrómetro ICP Winlab Optima 3300 DV Perkin-Elmer. Estas muestras se sometieron previamente a un secado a 110 °C. La disgregación de las muestras se realizó por fusión, en un equipo de fusión automático Claisse, modelo Fluxy-30, usando una mezcla fundente con una composición en peso de 50 % de metaborato de litio y 50 % de tetraborato de litio. El fundido se recoge en una disolución de ácido nítrico al 10 %, y se analiza finalmente su composición en el espectrómetro de emisión atómica.

3.1.4.5. Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico en estado sólido: ^{13}C , ^{31}P , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{19}F (MAS-RMN).

La resonancia magnética nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos con espín diferente de cero bajo la influencia de un campo magnético externo. El fenómeno de resonancia magnética nuclear se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos de los átomos (μ_n) con un campo magnético externo (B_0). El campo magnético aplicado produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía

del espín nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos, como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética determinada, siempre que se cumpla la condición de resonancia: $2\pi\nu_0 = \gamma H_0$, donde ν_0 es la frecuencia de resonancia (frecuencia de Larmor), H_0 es la intensidad del campo magnético externo y γ la constante giromagnética del núcleo en estudio. El desplazamiento químico (δ) es la variación de la frecuencia de resonancia característica de un átomo en un determinado entorno químico debida al apantallamiento producido por los electrones que lo rodean con respecto a un compuesto de referencia, y se expresa en partes por millón (ppm). La determinación de los desplazamientos químicos permite obtener información sobre el entorno local de los núcleos que se analizan.

La disposición de los niveles de energía es una propiedad tanto de los núcleos de una molécula como de su entorno electrónico y de las interacciones entre ambos. Así, la intensidad, forma y posición de las señales en el espectro de un núcleo determinado están íntimamente relacionadas con su estructura molecular. Cada núcleo se ve afectado por el campo magnético, así como por los campos creados en su entorno por los núcleos cercanos y por la distribución electrónica. Estas interacciones nucleares van a depender de la orientación relativa de las moléculas. En los espectros registrados en disolución, las interacciones se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas, dando lugar a señales estrechas. En estado sólido la movilidad está muy restringida, y se obtienen por tanto señales anchas, resultado de la suma de señales de todas las posibles orientaciones. Estos espectros, sin embargo, contienen información única sobre la estructura y la dinámica de los materiales.

Las interacciones responsables del ensanchamiento de las señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamiento dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar. Se han desarrollado técnicas que permiten obtener espectros de alta resolución, conservando en lo posible la información que aportan estas interacciones: giro con ángulo mágico (MAS, "*Magic Angle Spinning*"), polarización cruzada (CP, "*Cross Polarization*") o secuencias multipulso específicas para sólidos (CRAMPS, "*Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy*"). Las interacciones dipolares y cuadrupolares entre núcleos varían con la orientación de los enlaces con respecto al campo magnético externo. Este efecto disminuye considerablemente cuando la muestra es girada en torno a un eje inclinado $54^\circ 44'$ con respecto al campo magnético B_0 , puesto que se eliminan completamente las interacciones dipolares y, parcialmente, las cuadrupolares de primer orden, aunque no se eliminan las cuadrupolares de segundo orden. Este método se conoce

como rotación al ángulo mágico “*Magic Angle Spinning*” (MAS), y será empleado en todos los espectros en estado sólido realizados en el presente trabajo. En los espectros de MAS-RMN aparecen bandas laterales (bandas de rotación) cuya separación depende de la velocidad de rotación de la muestra; estas bandas serán denotadas con * en los espectros presentados en esta memoria. En la espectroscopía de ^{13}C se usó además la técnica de polarización cruzada con ^1H , en el que se transmite la polarización de los protones (^1H) a los átomos de carbono (^{13}C) para aumentar así la intensidad de las señales de estos últimos.

Los espectros de MAS-RMN fueron registrados con un espectrómetro Bruker AV 400 WB, usando una sonda BL7 para los núcleos de ^{29}Si y ^{13}C , una BL4 para los de ^{31}P y ^{27}Al y una BL2,5 para el ^{19}F . Los espectros de ^{29}Si fueron adquiridos usando pulsos de $3\pi/8$ rad de 3,3 μs , y un tiempo de reciclo de 240 s. Los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C se registraron usando pulsos de $\pi/2$ rad de 4,5 μs para ^1H , un tiempo de contacto de 5 ms y un tiempo de reciclo de 3 s. En la adquisición de los espectros de ^{13}C y ^{29}Si las muestras fueron giradas en el ángulo mágico a una velocidad de 5,0-5,5 kHz. En los espectros de ^{31}P se usaron pulsos de $\pi/2$ rad de 4,25 μs y tiempos de reciclo de 80 s. Los espectros de ^{27}Al fueron registrados usando pulsos de $\pi/12$ rad de 1 μs y tiempos de 1 s entre dos pulsos consecutivos. Ambos espectros de ^{31}P y ^{27}Al se registraron girando las muestras a una velocidad de ~ 11 kHz. Finalmente, para los espectros de ^{19}F se usaron pulsos de $\pi/2$ rad de 4,5 μs y tiempos de reciclo de 80 s, mientras se rotaban las muestras a 20 kHz.

Espectroscopía de ^{13}C -CP-MAS-RMN.

La espectroscopía de ^{13}C con polarización cruzada se empleó para comprobar la integridad de las moléculas de ADE en el interior de los materiales microporosos, verificando de este modo la resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotérmal al que fueron sometidas durante el proceso de síntesis de la estructura microporosa.

Espectroscopía de ^{31}P -MAS-RMN.

El estudio de este núcleo nos permitió, por una parte, identificar diferentes fases cristalinas, pues este átomo presenta frecuencias de resonancia diferentes si se encuentra en diferentes estructuras microporosas (en la estructura AFI o en la estructura APC, por ejemplo).

También se ha empleado esta técnica para confirmar la incorporación de los metales dopantes en la estructura, ya que la presencia de éstos en la segunda esfera de coordinación

de los átomos de fósforo (la primera son los átomos de oxígeno puente) provoca un desplazamiento de la señal de fósforo a mayores δ . Del mismo modo, la deconvolución de las señales correspondientes a los distintos entornos del fósforo nos ha permitido cuantificar la incorporación de dichos metales dopantes en la estructura. El contenido en magnesio se calculó mediante la siguiente expresión (donde las áreas están expresadas en %):

$$\frac{Mg}{P} = \frac{1}{4} \cdot (\text{Área } P(3Al,1Mg)) + \frac{1}{2} \cdot (\text{Área } P(2Al,2Mg)) + \frac{3}{4} \cdot (\text{Área } P(1Al,3Mg)) + 1 \cdot (\text{Área } P(4Mg))$$

Las distribuciones al azar del magnesio en la estructura AFI se calcularon mediante una distribución binomial:

$$P(x) = \binom{n}{x} \cdot p^x \cdot (1-p)^{n-x} \quad \text{donde} \quad \binom{n}{x} = \frac{n!}{x! \cdot (n-x)!}$$

donde x es el número de vecinos del fósforo que son magnesio ($x=0, 1, 2, 3, 4$), n es el número total de vecinos del fósforo, es decir, 4, y p es la relación Mg/P, calculada experimentalmente. Con esta expresión se pueden determinar las intensidades (áreas) relativas de las cuatro señales del fósforo de una distribución al azar, para un contenido en magnesio dado. Estas intensidades serán comparadas con las distribuciones obtenidas experimentalmente.

Espectroscopía de ^{27}Al -MAS-RMN.

El estudio por resonancia magnética nuclear de los núcleos de aluminio nos permitirá, por una parte, identificar la presencia de aluminio en distintos estados de coordinación, pues los desplazamientos químicos del aluminio, según se encuentre tetracoordinado (tetraédrico), pentacoordinado o hexacoordinado (octaédrico), son muy diferentes. Además, permite identificar mezclas de fases debido a la diferente frecuencia de resonancia del aluminio presente en distintas estructuras.

Espectroscopía de ^{29}Si -MAS-RMN.

La espectroscopía de ^{29}Si se usó para estudiar la incorporación del silicio en los materiales SAPO. Como se comentó en la introducción, el silicio se puede incorporar en la red AIPO a través de dos mecanismos posibles: MS2, donde un átomo de fósforo es reemplazado por un átomo de silicio, generando una carga negativa en la red, o MS3, donde dos átomos de silicio sustituyen a una pareja de átomos de aluminio y fósforo.

Generalmente, la incorporación de silicio en la red AIPO tiene lugar a través de una combinación de los dos mecanismos, dando lugar a los distintos entornos de silicio.

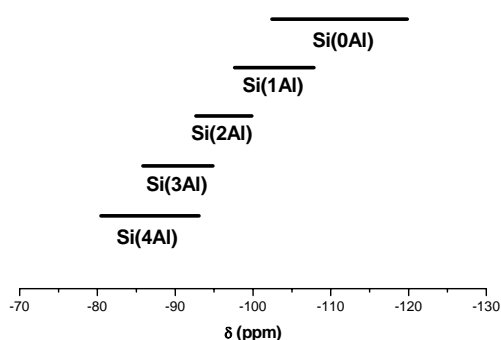


Figura 3.6. Desplazamientos químicos de los diferentes entornos de silicio: Si(4Al,0Si), Si(3Al,1Si), Si(2Al,2Si), Si(1Al,3Si) y Si(0Al,4Si).

entre las dos anteriores. En la Figura 3.6 se resumen los desplazamientos químicos del silicio en los diferentes entornos posibles en un material SAPO⁴.

Espectroscopía de ¹⁹F-MAS-RMN.

La espectroscopía de ¹⁹F nos permitió verificar la incorporación de las moléculas fluoradas en los canales de las estructuras microporosas. Debido a la elevada densidad electrónica del flúor en la capa de valencia (posee 7 electrones) este átomo es muy sensible al entorno químico en el que se encuentre, no sólo a los átomos a los que esté enlazado, sino a los que no lo está pero se encuentran próximos espacialmente. Así, esta técnica permite distinguir al átomo de flúor en diferentes tipos de poros y cavidades, así como distintas orientaciones de las moléculas fluoradas en el interior de esas estructuras.

3.1.4.6. Microscopía electrónica de barrido-análisis de la energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX).

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de su acrónimo en inglés) es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales inorgánicos y orgánicos para el estudio de superficies. En el caso de materiales microporosos, permite determinar la morfología de los cristales y la distribución de tamaño del cristal.

El microscopio electrónico de barrido se basa en un haz de electrones, focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas que, al interactuar con la muestra, da lugar a la emisión de electrones Auger, electrones secundarios y electrones retrodispersados, entre otras radiaciones. La señal de los electrones secundarios y retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada. La resolución de la microscopía electrónica de barrido es de unos 5-15 nm.

En el analizador por dispersión de energía de rayos X (EDX) se analiza la radiación de rayos X característicos que emite la muestra como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de esta radiación proporciona una información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro.

El microscopio electrónico de barrido que se ha empleado en este trabajo es un JEOL JM-6400, operando a 20 kV. Las muestras se sometieron a un pretratamiento de evacuación a vacío y a un posterior recubrimiento con oro para proporcionarles conductividad.

3.1.4.7. Espectroscopía infrarroja (FTIR).

La espectroscopía infrarroja permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro infrarrojo.

En este trabajo se ha empleado la espectroscopía infrarroja para comprobar la incorporación de las moléculas orgánicas en el interior de los materiales microporosos y verificar la combustión completa de las mismas tras el proceso de calcinación. También se usó esta técnica en la determinación de la acidez de los materiales por adsorción de piridina (ver sección 3.1.6).

El equipo que se ha empleado es un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 5ZDX, provisto con un detector MCT. Las muestras se prepararon en forma de pastillas que contenían ~10 mg de muestra y ~200 mg de KBr. Se registraron los espectros en el intervalo de número de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , promediando 250 barridos y usando una función de apodización de Happ-Genzel. En el cálculo de la transformada de Fourier del interferograma se ha realizado una interpolación por llenado de los ceros de nivel 1, dando lugar a un espaciado final de 1 cm^{-1} en los espectros FTIR.

3.1.4.8. Espectroscopía de luminiscencia de UV.

La luminiscencia es la luz de color emitida por cuerpos radiantes negros. El proceso de luminiscencia consiste en la absorción y posterior emisión de radiaciones electromagnéticas por parte de átomos o moléculas electrónicamente excitables. Por tanto, el analito debe tener capacidad de absorber y emitir fotones.

Los anillos aromáticos son capaces de emitir luz en el rango de UV-visible. La longitud de onda de emisión depende del estado de agregación en el que se encuentren estas moléculas aromáticas. Así, la emisión se producirá a longitudes de onda diferentes dependiendo de si las moléculas se encuentran aisladas, en forma monomérica, o con los anillos aromáticos acoplados entre sí, formando dímeros, debido a que la interacción π - π entre estos anillos aromáticos produce un reorganizamiento de los niveles energéticos. Por tanto, esta técnica nos permitirá determinar el estado de agregación de las moléculas de ADE.

Las medidas de luminiscencia de las disoluciones acuosas de las moléculas de ADE (cloruro de bencilpirrolidinio y cloruro de (S)-1-bencil-2-pirrolidinometanol) se registraron en un espectrómetro de luminiscencia Perkin-Elmer LS50B. La longitud de onda de excitación fue 262 nm, empleando una velocidad de barrido de 500 nm/min. Las anchuras de rendija de excitación y emisión dependieron de cada uno de los experimentos realizados debido a los diferentes coeficientes de absorción molar de las moléculas en función del estado de agregación en el que se encuentren.

3.1.5. CALCINACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Previamente al empleo de los materiales obtenidos como catalizadores, es necesario eliminar el material orgánico ocluido en el interior de los mismos, es decir, los agentes orgánicos que han actuado como directores de estructura en la síntesis de los materiales zeolíticos.

Los materiales fueron inicialmente calcinados en aire. Sin embargo, debido a las elevadas temperaturas de combustión del material orgánico, sobre todo en materiales del tipo MgAPO (en torno a 700-800 °C), no se conseguía una combustión completa, quedando residuos carbonosos, además de que se dañaba bastante la estructura. Se decidió por tanto realizar la calcinación de los mismos haciendo pasar un flujo de ozono en lugar de aire,

tratando de disminuir la temperatura a la que debían ser calcinados estos materiales gracias al mayor poder oxidante del ozono. Se encontró un valor óptimo de temperatura de 200 °C a la cual el ozono aún no se descompone completamente en la fase gas, a la vez que es lo suficientemente elevada como para permitir la combustión completa del material orgánico del interior de las estructuras microporosas.

La calcinación de las muestras se llevó a cabo haciendo pasar sobre la muestra una corriente de oxígeno con un flujo de 60 ml/min, enriquecida en ozono (3-4 %), a 200 °C, y durante 2 (para los materiales SAPO) ó 5 (para los materiales MeAPO) días. Se usó un generador de ozono Salveco ECO-5 y un reactor de calcinación de vidrio. La eliminación completa del orgánico se verificó por ATG y espectroscopía FTIR. Los materiales calcinados MgAPO fueron analizados también por ^{31}P -MAS-RMN y ^{19}F -MAS-RMN.

3.1.6. DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DE LAS MUESTRAS POR ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE PIRIDINA MEDIDA POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR-PY).

La determinación de la acidez de los materiales obtenidos se llevó a cabo realizando una serie de experimentos de adsorción y posterior desorción de piridina monitorizada por espectroscopía FTIR. Esta técnica permite estudiar la interacción de esta base fuerte (piridina) con diferentes tipos de centros ácidos.

En los aluminofosfatos microporosos existen principalmente dos tipos de centros ácidos, de tipo Brønsted (debido a la existencia de protones que compensan la carga neta generada por la introducción de los dopantes) y de tipo Lewis (por la presencia de cationes aluminio o magnesio con vacantes de coordinación). Esta técnica permite la identificación y cuantificación simultánea de centros ácidos Brønsted y Lewis presentes en el material. La identificación del tipo de centro ácido es posible gracias a la presencia de bandas características en el espectro de FTIR, en la región entre 1400 y 1650 cm^{-1} , correspondientes a modos de vibración del anillo de piridina, que se observan a frecuencias diferentes dependiendo de si la piridina se encuentra adsorbida en un centro Lewis o en un Brønsted (formando el ión piridinio). En la Figura 3.7 se muestran los distintos tipos de adsorción de la piridina en la superficie de un material microporoso, así como los números de onda característicos de cada uno de ellos.

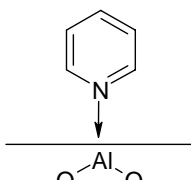
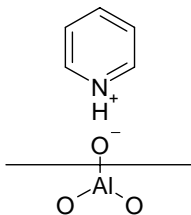
Tipo L		<p>Adsorbida en un sitio Lewis. Bandas características: Al: 1625, 1490-1500, 1455 cm^{-1}. Mg: 1610, 1490-1500, 1450 cm^{-1}.</p>
Tipo B		<p>Adsorbida en un sitio Brønsted. Bandas características: 1635-1640, 1545 y 1490 cm^{-1}.</p>

Figura 3.7. Tipos de interacciones de la piridina con centros ácidos de la superficie de los aluminofosfatos microporosos.

Se puede relacionar la distribución de los centros ácidos con la intensidad de las bandas correspondientes a los distintos tipos de adsorción de la piridina. Además, es posible determinar la fortaleza ácida de esos centros, sometiendo a la muestra (con la piridina adsorbida) a procesos de desorción de la misma a temperaturas cada vez más altas. Cuanto mayor sea la temperatura a la que permanece adsorbida la piridina, mayor será la fortaleza ácida del centro activo en cuestión.

Las muestras fueron analizadas en un espectrómetro FTIR Nicolet 5ZDX provisto con un detector MCT. Se registraron los espectros en el intervalo de números de onda entre 1000 y 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , promediando 250 barridos y usando una función de apodización Happ-Genzel. De nuevo en el cálculo de la transformada de Fourier del interferograma se ha realizado una interpolación por llenado de los ceros de nivel 1, para dar lugar a un espaciado final de 1 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en forma de pastillas autosoportadas de 13 mm de diámetro, con una densidad óptica de 6 a 8 mg/cm^2 , y se introdujeron en una celda de vidrio con ventanas de CaF_2 y llaves sin grasa. Las pastillas se pretrataron en la celda a vacío (10^{-3} Pa) a 350 °C durante 9 horas para a continuación realizar la adsorción de piridina (a una presión de 8 Torr). Las muestras se mantuvieron 150 °C durante 90 minutos para permitir la difusión a todos los sitios accesibles posibles, y seguidamente se evacuaron a diferentes temperaturas (150, 250 y 350 °C) durante 1 hora bajo vacío dinámico. Los espectros de FTIR se registraron a temperatura ambiente tras la activación y tras cada una de las evacuaciones.

Para facilitar la comparación entre las distintas muestras se restó a los espectros registrados tras el proceso de adsorción de piridina el espectro de la muestra pretratada.

En este trabajo se ha seleccionado la banda a 1545 cm^{-1} para cuantificar los centros Brönsted. La determinación de los centros Lewis se ha realizado integrando la banda a 1455 cm^{-1} (en el caso del aluminio) o a 1447 cm^{-1} (en el caso del magnesio). Los valores de las áreas se han dividido por la densidad óptica de la pastilla, obteniendo de esta manera los valores de intensidad normalizados en unidades de cm/g .

3.1.7. MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES SAPO Y MGAPO.

La actividad catalítica de los materiales SAPO y MgAPO se determinó usando reacciones modelo que requieren la presencia de centros ácidos Brönsted para catalizar la reacción. Para los materiales SAPO se empleó la reacción de isomerización de meta-xileno. Sin embargo, se observó que los materiales MgAPO eran muy poco activos en esta reacción, debido probablemente a que el gran tamaño de sus cristales provoca graves problemas difusionales de los reactivos (teniendo en cuenta que la estructura de estos materiales sólo posee un sistema de canales unidireccionales no interconectados). Por tanto, para evaluar la actividad catalítica de estos materiales MgAPO, se empleó una reacción que requiere una menor acidez para tener lugar, la apertura del epóxido en el óxido de ciclohexeno, además de que el tamaño de éste es menor que el del meta-xileno, y por tanto, en principio tendrá menos problemas difusionales. El empleo de esta reacción también permitió evaluar la enantioselectividad de los catalizadores.

3.1.7.1. Reacción de isomerización de meta-xileno.

La reacción de isomerización del *m*-xileno es una reacción frecuentemente empleada para evaluar la actividad y selectividad de forma de un catalizador sólido ácido. Las reacciones de isomerización de alquilaromáticos requieren una catálisis ácida y tienen lugar a través de la formación de carbocationes. En la reacción con *m*-xileno pueden tener lugar, aparte de la reacción de isomerización, reacciones de desproporcionación, según se indica en la Figura 3.8, obteniéndose también tolueno y trimetilbencenos. Esta reacción de isomerización/desproporcionación de *m*-xileno se suele emplear para estudiar la topología

estructural de materiales zeolíticos⁵. La forma y dimensiones de las cavidades intracristalinas en materiales zeolíticos con canales de 10 y 12 miembros influyen decisivamente en la selectividad de la reacción de isomerización a orto o para-xileno, así como en la proporción relativa de isomerización/desproporcionación y en la selectividad a los diferentes isómeros productos de la desproporcionación, 1,3,5-, 1,2,4- y 1,2,3-trimetilbencenos.

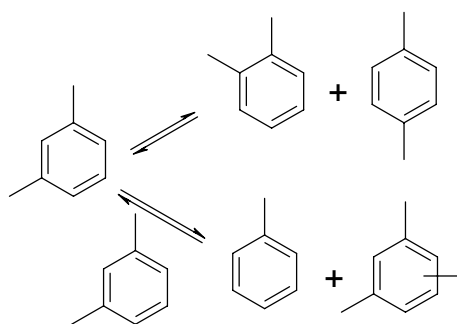


Figura 3.8. Reacciones de isomerización (arriba) y desproporcionación (abajo) del meta-xileno.

La reacción de isomerización transcurre mayoritariamente mediante un mecanismo unimolecular, y la selectividad a los isómeros para/orto-xileno suele estar gobernada por la difusión de los productos (selectividad a los productos). La selectividad al isómero para aumenta frente a la del orto cuando los canales de la estructura son lo suficientemente pequeños como para distinguir entre los diámetros cinéticos de los isómeros orto (7,4 Å) y para (6,7 Å); esto ocurre en las estructuras formadas por canales de 10 miembros, donde la difusión del isómero para

está favorecida. Sin embargo, los canales de 12 miembros no presentan selectividad al producto, ya que en ellos ambos isómeros difunden sin problemas estéricos. En algunos materiales de poro grande (con canales de 12 miembros) se puede observar cierta selectividad al isómero para cuando la forma de los canales favorece su difusión, por su tortuosidad (canales en zig-zag), por las dimensiones (canales elípticos), etc. La reacción de desproporcionación es bimolecular y, por tanto, requiere cavidades de mayor tamaño para poder albergar en su interior los voluminosos estados de transición, por lo que apenas tiene lugar en materiales con poros de 10 miembros, pero sí en materiales con poros de 12. La distribución de productos de esta reacción está gobernada por la selectividad al estado de transición; los diferentes estados de transición que se pueden formar para dar lugar a los diversos trimetilbencenos son capaces de diferenciar entre estructuras con canales rectilíneos, con cavidades laterales (en inglés “*side pockets*”), canales interconectados, etc. Finalmente, la fortaleza ácida de los materiales también influye en la selectividad a la isomerización/desproporcionación. La isomerización tiene lugar a través de un intermedio

tipo bencenio, mientras que la desproporción lo hace a través de un ión bencílico⁶; se ha sugerido que la desproporción requiere sitios ácidos más fuertes que la isomerización.

La reacción de isomerización de *m*-xileno se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, trabajando a una temperatura de 350 °C y una relación molar N₂/*m*-xileno de 4. El tiempo de contacto se varió para obtener conversiones por debajo del 10 %. Los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases VARIAN provisto de un detector de llama y equipado con una columna rellena con DC-200 metilsilicona (16 %) y Bentond 34 (3 %) en Chromosorb W (80-100 mesh). El análisis de los productos se llevó a cabo en varias etapas sucesivas a diferentes temperaturas: una primera etapa isoterma a 90 °C durante 18 minutos, seguida de un calentamiento hasta 140 °C, con una rampa de temperatura de 8 °C/min, y finalmente otra etapa isoterma a 140 °C durante 12 minutos.

En las condiciones de reacción empleadas, la actividad del catalizador disminuye con el tiempo, debido a la deposición de productos carbonosos (coque). Por tanto, con el fin de comparar la actividad de los catalizadores en ausencia de desactivación, se calculó la actividad inicial a tiempo de reacción cero (X_0), ajustando los valores de conversión (X_t) y tiempo de reacción (t) según la siguiente ecuación:

$$X_t = X_0 \cdot \exp(-kt^{0.5})$$

donde k es la constante de desactivación. De este ajuste se obtendrán las velocidades iniciales y las constantes k . En todos los casos se obtuvieron buenos ajustes de los datos a la ecuación.

3.1.7.2. Reacción de apertura del óxido de ciclohexeno.

La actividad de los materiales MgAPO en reacciones catalizadas por ácidos se evaluó mediante la reacción de apertura del grupo epóxido en el óxido de ciclohexeno con etanol (Figura 3.9). El producto principal de esta reacción es el *trans*-2-etoxi-ciclohexanol (**1**), aunque a conversiones altas o tiempos largos de reacción puede tener lugar también la alcoxilación del grupo hidroxilo (OH) formado, dando lugar al producto *trans*-1,2-dietoxi-ciclohexano (**2**). El mecanismo a través del cual tiene lugar la reacción consiste en un ataque del grupo nucleófilo (OH del etanol) a un carbono del epóxido, abriéndose éste por el lado contrario al que fue atacado; por tanto, se obtiene únicamente el diastereoisómero *trans*.

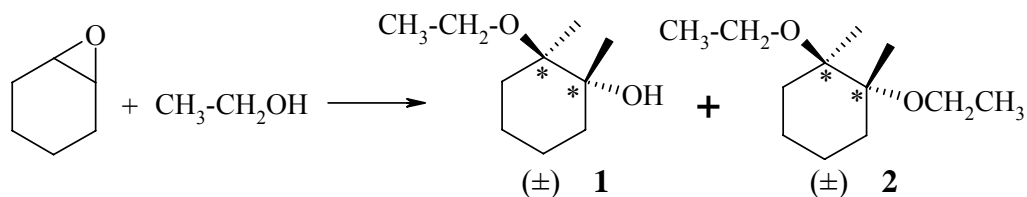


Figura 3.9. Reacción de apertura del óxido de ciclohexeno con etanol.

El producto principal de esta reacción es el *trans*-2-etoxi-ciclohexanol. Sin embargo, se pueden obtener dos enantiómeros diferentes del mismo, el R,R ó el S,S. Por tanto, esta reacción nos va a servir para determinar si alguno de los catalizadores obtenidos (de los presentados en el capítulo VII) posee algún tipo de selectividad en la reacción hacia alguno de los enantiómeros, es decir, si son enantioselectivos.

La reacción de apertura del epóxido se llevó a cabo a 80 °C en matraces redondos de 50 ml con agitación magnética. Como patrón interno se usó 1-tetradecano (5 % en peso respecto a la mezcla de reactivos). La relación molar de la mezcla de reacción fue de 5,5/1,0 de etanol a óxido de ciclohexeno, con un 5-6 % en peso de catalizador. Se tomaron alícuotas a intervalos regulares de tiempo.

La composición de la mezcla de reacción fue analizada periódicamente por cromatografía de gases, usando un equipo Fisons 8000 Series equipado con una columna capilar TracerTM con Tracsil-TR-WAX, de dimensiones 60 m x 0,25 mm x 0,25 μm, conectada a un detector FID. Se usó helio como gas portador. El análisis de los productos se realizó isoterma a 175 °C.

Los análisis de la selectividad enantiomérica se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 II equipado con una columna capilar de vidrio quiral (con una mezcla de metil-silicona -OV-1701- y metilsilicona-heptakis-[2,3-dipentil-6-(tert-butildimetilsilil)]-b-ciclodextrina como fase estacionaria), acoplada a un espectrómetro de masas, de acuerdo a la referencia⁷.

3.2. PROCEDIMIENTOS COMPUTACIONALES.

El trabajo computacional que se ha llevado a cabo consta de dos tipos de estudios: primeramente se estudiaron con modelos de mecánica cuántica las moléculas en vacío, con el objetivo de determinar si existía algún tipo de influencia de la presencia del flúor sobre la densidad electrónica, la geometría y la basicidad de las diferentes moléculas usadas como agentes directores de estructura. Ambos aspectos, la basicidad y la geometría de las conformaciones moleculares, pueden influir de manera importante en la capacidad de las moléculas orgánicas para dirigir síntesis de estructuras microporosas. Este estudio se realizó con métodos de mecánica cuántica, ya que son los únicos que proponen un tratamiento electrónico del sistema.

A continuación se estudió el efecto director de esos agentes orgánicos en la síntesis de la estructura microporosa AFI. Para ello, se trató de determinar la posición que adoptaban las distintas moléculas en el interior de los canales de la estructura y, con ello, el empaquetamiento molecular, para así poder calcular las energías de interacción entre esas moléculas y la red inorgánica. Este estudio se realizó con métodos de mecánica molecular, basados en potenciales interatómicos.

3.2.1. ESTUDIOS “AB INITIO” DE LAS MOLÉCULAS EN VACÍO.

El procedimiento computacional de estos primeros cálculos consistió en optimizar la geometría de la conformación de las moléculas en vacío con un método basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Se estudió únicamente una de las conformaciones posibles de las moléculas, atendiendo a la geometría final de la molécula y a la carga del átomo de nitrógeno; este último parámetro se tomará como una medida de la basicidad de las moléculas.

El proceso de optimización geométrica se llevó a cabo empleando el programa Dmol3, usando un funcional de tipo GGA (incluye el gradiente de la densidad electrónica en el funcional), el PW91⁸, y una base doble numérica con funciones de polarización (dnp). No se impusieron restricciones de simetría. La distribución de carga atómica se evaluó por el método de Mulliken⁹. Se usó una gradilla de integración de tamaño medio. Las principales

variables del proceso de optimización geométrica llevado a cabo se recogen en la Figura 3.10, donde se muestra un archivo “input” típico de este tipo de cálculos.

```

Calculate optimize scf                               Symmetry      off

Functional      gga                                  OPT_Energy_Convergence  0.000001000
Pseudopotential none                                OPT_Gradient_Convergence 0.001000000
Integration_Grid medium                            OPT_Displacement_Convergence 0.002000000
Aux_Density     octupole                            OPT_Coordinate_System   auto
Atom_Rcut       5.500000 Angstrom                    OPT_Hessian_Update      POWELL
use_same_mesh
Basis           dnp                                  OPT_Max_Displacement    0.100000000
OPT_GDIIS       on
OPT_Steep_Tol   0.300000000
Spin_Polarization restricted                        OPT_Iterations          151
Occupation      Fermi                                OPT_Restart              off

convergence_density 0.00000010
SCF_Iterations     100
SCF_Charge_Mixing  0.10000000 10.00000000
direct_scf        on
Charge +1 *

Plot              homo lumo density
Grid              box 3 -25 -25 -25 2.0
mulliken_analysis on
hirshfeld_analysis on
print eigval_last_it

```

Figura 3.10. Archivo “input” de los cálculos de optimización geométrica por DFT de las moléculas en vacío; *: sólo cuando se trataba de cálculos de moléculas cargadas (+1).

3.2.2. ESTUDIOS POR MECÁNICA MOLECULAR DEL EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS.

Tras el estudio de las moléculas en vacío, se procedió al estudio por métodos de simulación basados en la mecánica molecular de la capacidad de las distintas moléculas para dirigir la síntesis de la estructura AFI. En esta sección se presentan las características generales comunes a todos los cálculos llevados a cabo. No obstante, en cada uno de los capítulos de resultados se presentan otros detalles de la metodología computacional

desarrollada, específicos para cada uno de ellos. Todos estos cálculos de mecánica molecular se realizaron empleando el módulo OFF incluido en el programa Cerius^{2[10]}.

La geometría de la estructura AFI fue inicialmente optimizada usando el código GULP¹¹ y el potencial de Gale y Henson¹², y se mantuvo fija durante el resto de los cálculos. Esta optimización se llevó a cabo manteniendo la presión constante, usando un modelo “*core-shell*” para simular la polarización de los átomos de oxígeno de la estructura, y potenciales de tipo buckingham para modelizar la interacción entre dos átomos, y de tres miembros para la interacción entre tres átomos.

Tanto las geometrías moleculares como la interacción entre las redes microporosas y las moléculas orgánicas se modelizaron usando el campo de fuerza *cvff* (“*consistent valence force-field*”)¹³. Los tipos atómicos empleados para simular la estructura AFI fueron “*oz*” para los átomos de oxígeno (no se usó en este caso el modelo “*core-shell*” para los átomos de oxígeno, puesto que no está implementado en este campo de fuerza), “*az*” para los de aluminio y magnesio y “*pz*” para los de fósforo. El campo de fuerza *cvff* no simula de manera precisa la topología tridimensional de los materiales microporosos zeolíticos como lo hace el potencial de Gale y Henson. Por este motivo, las posiciones de los átomos de la estructura inorgánica se mantuvieron fijas (en las coordenadas obtenidas anteriormente con el potencial de Gale y Henson) durante todos los cálculos que involucraban a las moléculas orgánicas. Las cargas atómicas de los átomos de la estructura se fijaron a $-1,2$ para el oxígeno, $+1,4$ para el aluminio y $+3,4$ para el fósforo cuando se estudiaron las moléculas en estado neutro, según están definidas en el campo de fuerza *cvff*. Al estudiar las moléculas cargadas, la carga positiva de los ADEs ha de ser compensada por la red inorgánica para mantener la neutralidad eléctrica. En el sólido real, la presencia de defectos en la red proporciona esta neutralidad. Sin embargo, la naturaleza de estos defectos no está claramente definida, y por tanto no es posible establecer un modelo para estos elementos compensadores de carga. Por tanto, para alcanzar la neutralidad eléctrica, se ha empleado un método de balance de carga que hace referencia al método uniforme de balance de carga (“*uniform charge background*”)¹⁴, en el que la neutralidad se consigue disminuyendo la carga de todos los átomos del sólido. En nuestro caso, se disminuirá la carga de todos los átomos de fósforo o de todos los átomos de aluminio, según se especifique.

Los tipos atómicos (en inglés “*force-field types*”) usados para modelizar las moléculas orgánicas empleadas como agentes directores, así como los de las moléculas de

agua, se especifican en la Figura 3.11. Las distribuciones de carga de las moléculas orgánicas se calcularon por medio del método de equilibrado de carga (“*charge-equilibration method*”)¹⁵, fijando la carga total a 0, +1 ó +2, según los casos, y se mantuvieron fijas durante las simulaciones. El motivo por el que no se empleó la distribución de cargas atómicas obtenidas en los cálculos DFT (análisis de Mulliken) en las moléculas orgánicas es que los valores absolutos de las cargas para las cuales están optimizados los parámetros de los tipos atómicos “*oz*”, “*az*” y “*pz*” en el campo de fuerza *cvff*, -1,2, +1,4 y +3,4, son bastante mayores (más iónicos) que los que se obtienen en un análisis de Mulliken. Por tanto, los mayores valores absolutos de las cargas obtenidas para las moléculas orgánicas con el método de equilibrado serán más coherentes con esas elevadas cargas de la estructura inorgánica. La carga de los átomos de las moléculas de agua se fijó a -0,82 para el oxígeno y +0,41 para los átomos de hidrógeno, según están definidas en el *cvff*.

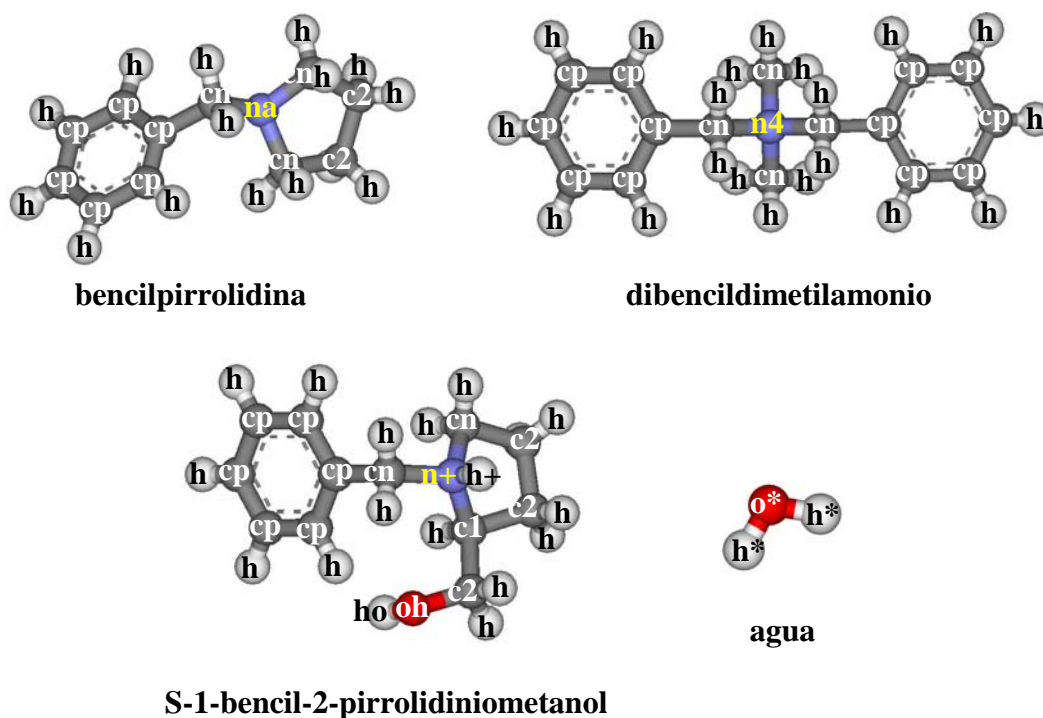


Figura 3.11. Tipos atómicos de las distintas moléculas usados en las simulaciones de mecánica molecular. El tipo atómico de los átomos de flúor se definió como f.

La función de potencial incluye los términos de energía de enlace, de ángulo, de ángulo de torsión y de inversión, además de términos cruzados de tensión-tensión, flexión-flexión, torsión-flexión-flexión y tensión-flexión-tensión, y términos energéticos de no enlace, de Van der Waals, electrostático y enlace de hidrógeno. Las energías de Van der Waals y electrostáticas fueron calculadas mediante el método de la suma de Ewald, excluyendo siempre las interacciones de enlace (1-2 y 1-3). Finalmente, las energías de interacción fueron calculadas como la diferencia entre la energía total de los sistemas y la energía de las moléculas aisladas, optimizadas en vacío. En muchas ocasiones los valores de energía de interacción se presentarán desglosados en los términos de Van der Waals y electrostático; no obstante, la suma de ambos no coincide con el valor de la energía total. Esta aparente inconsistencia se debe a que la energía total de los sistemas incluye implícitamente el término energético asociado al cambio de la conformación molecular en vacío a la que adoptan las moléculas en el interior de la estructura. Por tanto, la energía de interacción total engloba no sólo los términos de Van der Waals y electrostático, sino también el coste energético asociado a ese cambio conformacional.

Los cálculos de optimización geométrica por minimización energética (ME) se llevaron a cabo usando el minimizador “*smart minimizer*” implementado en Cerius², que es una combinación de varios minimizadores, incluyendo los de descenso de máxima pendiente (en inglés “*steepest descent*”), Newton–Raphson (adaptado), y Quasi-Newton. Básicamente, este minimizador usa al principio del cálculo un minimizador menos preciso pero más eficaz en la optimización, y al final del mismo otro menos eficaz pero más preciso. Se empleó el criterio estándar de convergencia (según está definido en el módulo OFF de Cerius²). En todos los cálculos de optimización geométrica se aplicaron condiciones periódicas de contorno (PBC).

Las simulaciones de dinámica molecular (DM) se realizaron en el colectivo canónico (NVT), donde se mantienen constantes el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T). Se empleó el termostato “*T-damping*”¹⁶ con un tiempo de relajación de 0,1 ps. El tamaño de paso de todas las simulaciones fue de 1,0 femtosegundos. Los cálculos de “*simulated annealing*” se llevaron a cabo bajo condiciones periódicas de contorno (PBC), calentando los sistemas desde 27 °C (300 K), con incrementos de temperatura de 10°, hasta 427 °C (700 K), para a continuación volver a enfriar del mismo modo hasta 27 °C (300 K). En cada intervalo de temperatura se simularon 0,3 ps de DM (300 pasos de 1,0 fs). Este ciclo

se repitió varias veces, tomando finalmente la configuración más estable (la de menor energía).

Las simulaciones de Monte Carlo¹⁷ empleadas para estudiar inicialmente la localización de las moléculas orgánicas se realizaron fijando el número de moléculas a insertar (1), mientras que las llevadas a cabo para estudiar la localización de las moléculas de agua se llevaron a cabo manteniendo una presión constante de 1000 kPa (salvo que se especifique lo contrario). En todos los casos se incluyó siempre en los cálculos el término energético electrostático.

Se han empleado diversos modelos ligeramente diferentes en los distintos capítulos, por lo que serán explicados con más detalle en cada uno de ellos.

Bibliografía

¹ <http://www.iza-structure.org/databases/>

² J. M. Savariault. Comunicación privada.

³ M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco y V. Fornés, *J. Catal.*, 173, (1998), 501.

⁴ Introduction to zeolite science and practice, H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs y J. C. Jansen (Eds), Elsevier, (2001).

⁵ J. A. Martens, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, A. Corma y P. A. Jacobs, *Appl. Catal.*, 45, (1988), 85.

⁶ K. Jagannathan, A. Srinivasan y C. N. R. Rao, *J. Catal.*, 69, (1981), 418.

⁷ E. Miranda, F. Sánchez, J. Sanz, M. I. Jiménez y I. Martínez-Castro, *J. High-Resol. Chromatogr.*, 21, (1998), 225.

⁸ J. P. Perdew y Y. Yang, *Phys. Rev. B*, 33, (1986), 8800; 40, (1989), 3399; 45, (1992), 13244.

⁹ R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, (1955), 1833.

¹⁰ OFF module-Cerius², versión 4.6, Accelrys Inc., San Diego, CA, (2001).

¹¹ J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, (1997), 629.

¹² J. D. Gale y N. J. Henson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, (1994), 3175.

¹³ P. Dauger-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest y A. T. Hagler, *Proteins: Struct., Func., Genet.*, 4, (1988), 21.

¹⁴ A. De Vita, M. J. Gillan, J. S. Lin, M. C. Payne, I. Stich y L. J. Clarke, *Phys. Rev. B*, 46, (1992), 12964.

¹⁵ A. K. Rappe y W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 95, (1995), 3358.

¹⁶ H. J. Berendsen, J. P. O. Postma, W. I. van Gunsteren, A. Di Niola y J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, 81, (1984), 3684.

¹⁷ Sorption module-Cerius², versión 4.6, Accelrys Inc., San Diego, CA, (2001).

***IV. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE
MOLÉCULAS QUE CONTIENEN ANILLOS
AROMÁTICOS***

“En la vida hay algo peor que el fracaso, el no haber intentado nada”

(Rossevelt)

4.1. INTRODUCCIÓN.

La disponibilidad en el mercado de moléculas orgánicas fluoradas es bastante limitada, además de que su coste es elevado, en comparación con los derivados no fluorados. Un método frecuente de obtención de moléculas fluoradas lo constituye la nitración de un anillo bencénico, posterior reducción del grupo nitro a grupo amino, formación de la sal de diazonio y, finalmente, sustitución del grupo diazonio por flúor (reacción de Schiemann)¹. Éste es un método relativamente sencillo y asequible para introducir flúor en anillos aromáticos de moléculas orgánicas. La fluoración de moléculas alifáticas es más complicada, y así el coste de estos productos es muy elevado. Por este motivo, en este trabajo se han utilizado como portadores de flúor moléculas con grupos bencénicos que poseen flúor en las distintas posiciones del anillo aromático.

Todos los estudios, tanto a nivel experimental como a nivel teórico, que se presentarán en esta memoria compararán siempre la actividad de una molécula orgánica fluorada con la de su análogo hidrogenado, tratando así de determinar el efecto de la presencia de esos átomos de flúor en la dirección de estructura de las moléculas orgánicas. Por tanto, previamente al estudio de las moléculas fluoradas, se llevó a cabo una exploración de diversas moléculas orgánicas aromáticas que actúan como agentes directores para determinar cuáles de ellas eran las más adecuadas para el posterior estudio de sus análogos fluorados. La condición que deben cumplir todas las moléculas que se estudien es que posean al menos un anillo aromático, donde posteriormente será sustituido un átomo de hidrógeno por uno de flúor. Se empleó como precursor de grupos aromáticos el cloruro de bencilo, que puede enlazarse fácilmente a un grupo amino.

Como ya se comentó en la introducción, para que actúen eficientemente como agentes directores de estructura, las moléculas orgánicas han de cumplir un compromiso entre rigidez y flexibilidad estructural². Por una parte, la rigidez estructural hace que las moléculas sean directoras específicas de una determinada estructura. Moléculas muy poco rígidas suelen dar lugar a muchas estructuras diferentes, dependiendo de las condiciones de síntesis, debido a la gran cantidad de conformaciones diferentes presentes en disolución, sin que exista una verdadera relación estructural entre el agente orgánico y la estructura microporosa a la que va a dar lugar. No obstante, las moléculas también han de tener un

cierto grado de flexibilidad para que se adapten bien a la topología de la estructura microporosa a la darán lugar, puesto que si no es muy difícil encontrar las condiciones de síntesis adecuadas en las que dicha molécula dirija eficientemente la síntesis de alguna estructura, si es que se existen esas condiciones.

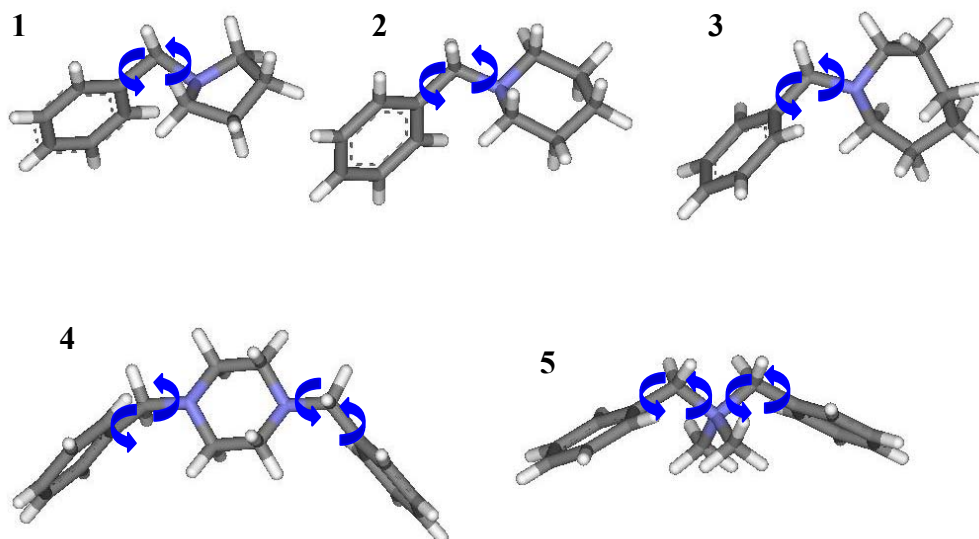


Figura 4.1. Moléculas aromáticas estudiadas en este capítulo. Los enlaces con libertad de giro se señalan con flechas azules. 1: Bencilpirrolidina ($C_{11}H_{15}N$). 2: Bencilpiperidina ($C_{12}H_{17}N$). 3: Bencilhexametenimina ($C_{13}H_{19}N$). 4: Dibencilpiperazina ($C_{16}H_{22}N_2$). 5: Dibencildimetilamonio ($C_{16}H_{20}N$).

Basados en estos argumentos, se han diseñado 5 moléculas orgánicas distintas que poseen uno o dos anillos aromáticos: moléculas con un solo anillo aromático unido a un anillo saturado de 5, 6 ó 7 miembros que contiene un átomo de nitrógeno (bencilpirrolidina, bencilpiperidina y bencilhexametenimina), y moléculas con dos anillos aromáticos, dibencildimetilamonio y dibencilpiperazina (Figura 4.1). Se ha estudiado su capacidad de dirigir síntesis de estructuras microporosas en composición AIPO y SAPO. Todas estas moléculas poseen anillos aromáticos, que serán los portadores posteriormente de los átomos de flúor. No obstante, estos anillos aromáticos además van a conferir rigidez estructural a las moléculas, puesto que los anillos bencénicos son muy rígidos. Además, poseen también anillos saturados que contienen nitrógeno, lo cual también aportará rigidez estructural. Por último, estas moléculas poseen puentes metilénicos ($-CH_2-$) con libertad de giro, que les van

a proporcionar cierta flexibilidad estructural para acomodarse a la estructura microporosa a la que den lugar.

4.2. SÓLIDOS ALPO Y SAPO: RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Una vez obtenidas y caracterizados los diferentes agentes orgánicos (sección 3.1.1), se estudió su capacidad de dirigir síntesis de estructuras de aluminofosfatos microporosos en composiciones ALPO y SAPO.

4.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS:

Se prepararon geles de síntesis de composiciones ALPO y SAPO usando las distintas moléculas como ADEs, según el procedimiento descrito en el capítulo III (sección 3.1.2).

a) Gel ALPO:

La composición de los geles de síntesis fue de 1,00 R : 1,00 Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 40,00 H₂O, donde R se refiere al ADE utilizado. En la Tabla 4.1 se resumen las características de los principales experimentos llevados a cabo. El pH de las aguas madres tras la cristalización osciló entre 5 y 8.

Tabla 4.1. Características de los experimentos realizados para la síntesis de los materiales ALPO. El pH se refiere al del gel antes del proceso de cristalización. El rendimiento ρ (sólido) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

Experimento	Comp. real	pH (gel)	T(°C)	Tiempo	ρ (sólido)
A-bpirr	1,0:1,0:1,0:39,5	3,22	150	24,7 h	20,8 %
				73,5 h	20,9 %
A-bpipe	1,0:1,0:1,0:38,2	3,24	150	24 h	17,9 %
				73 h	18,7 %
A-bhexa	1,0:1,0:1,0:36,1	3,19	150	24 h	---
				72 h	---
A-dpipz	1,0:1,0:1,0:39,0	4,31	150	21 h	18,2 %
				73 h	22,7 %
A-dbdm	1,0:1,0:1,0:39,4	2,80	150	24 h	19,5 %
				72 h	16,1 %

b) Gel SAPO:

La composición de los geles de síntesis SAPO fue de 1,00 R : 1,00 Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 0,50 SiO₂ : 40,00 H₂O. Las principales características de los experimentos se presentan en la Tabla 4.2. El pH de las aguas madres tras la cristalización varió entre 4 y 8.

Tabla 4.2. Características de los experimentos realizados para la síntesis de los materiales SAPO. El pH y rendimiento ρ (sólido) están definidos del mismo modo que en la tabla anterior.

Experimento	Comp. real	pH (gel)	T ^a	Tiempo	ρ (sólido)
S-bpirr	1,0:1,0:1,0:0,5:39,0	3,40	150	24 h	25,1 %
				71 h	23,9 %
S-bpipe	1,0:1,0:1,0:0,5:39,4	3,25	150	24 h	18,9 %
				72,5 h	21,6 %
S-bhexa	1,0:1,0:1,0:0,5:39,3	3,34	150	24 h	19,2 %
				71,5 h	17,5 %
S-dpipz	1,0:1,0:1,0:0,5:39,6	4,08	150	24 h	21,8 %
				71 h	19,5 %
S-dbdm	1,0:1,0:1,0:0,5:37,0	3,56	150	25 h	17,5 %
				72 h	19,7 %

4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS:

En lo sucesivo del capítulo nos referiremos a las moléculas de ADE como bpirr (bencilpirrolidina), bpipe (bencilpiperidina), bhexa (bencilhexametenimina), dpipz (dibencilpiperazina) y dbdm (dibencildimetilamonio), precedidos por A- o S- según se trate de sólidos AIPO o SAPO, respectivamente, y seguidos por -1 y -3 para las muestras obtenidas tras 1 ó 3 días de cristalización.

a) Sólidos AIPO:

Los patrones de difracción de rayos X, así como los parámetros refinados de la celda unidad, de los sólidos obtenidos tras tres días de cristalización se presentan en la Figura 4.2.

Con las cinco moléculas se obtiene el patrón característico del AIPO-5 (tipo estructural AFI) muy cristalino, sin notables diferencias entre ellos. En la muestra A-dpipz-3 se observan además reflexiones de muy baja intensidad, a ángulos 2θ de 16,5, 18,1, 20,4 y 21,5°, que corresponden probablemente a trazas de material orgánico que quede adsorbido en la superficie del material (en este caso el ADE se obtiene como un sólido cristalino). Las cristalinidades de las distintas muestras son también similares.

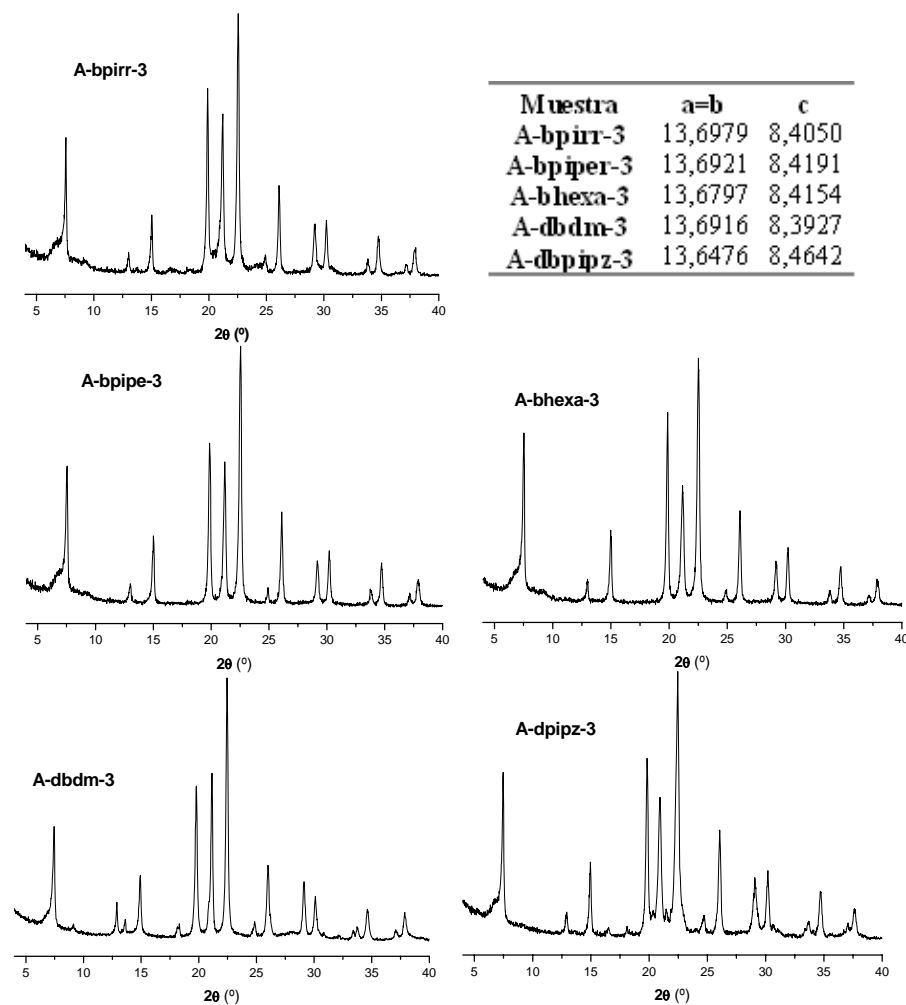


Figura 4.2. Difractogramas de las sólidos AIPO (-3, tras tres días de cristalización) obtenidos con las distintas moléculas como ADEs.

En el caso del sólido obtenido con dbdm se observan, además de las difracciones de la estructura AFI, otras tres reflexiones a ángulos 2θ de 9,2, 13,6 y 18,3°. Estas difracciones se identificaron como las difracciones principales del material AIPO-C (tipo estructural APC: ver Figura 3.5). Este material, como ya se explicó en la introducción, es un aluminofosfato denso formado por canales de 8 miembros, cuyas dimensiones (3,7 x 3,4 y 4,7 x 2,0 Å) son demasiado pequeñas como para alojar a las moléculas orgánicas del presente estudio. Ni siquiera moléculas más pequeñas, como pirrolidina, piperidina, piperazina, etc, producto de una posible degradación de las moléculas de ADE durante el proceso hidrotermal, podrían incorporarse en esa estructura de poro pequeño. Por tanto, la

cristalización de este material sugiere una menor capacidad de las moléculas para dirigir la síntesis de la estructura de poro grande AFI. En cualquier caso, parece que las cinco moléculas son capaces de dirigir la síntesis del AIPO-5.

Los parámetros refinados de la celda unidad de la estructura AFI, sintetizada con las distintas moléculas, son muy similares entre sí, y semejantes a los valores típicamente encontrados en los materiales AIPO-5. Únicamente se observa un valor menor de “a” (y “b”) y mayor de “c” en el caso del sólido obtenido con dibencilpiperazina, debido probablemente al mayor tamaño de esta molécula.

La resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotermal al que han sido sometidas durante el proceso de cristalización se estudió por análisis elemental de C, H y N (Tabla 4.3). Las relaciones C/N en el interior del sólido son muy similares a las relaciones teóricas de las moléculas, lo que sugiere que efectivamente las moléculas se han incorporado intactas en el interior de los canales de la estructura AFI.

Tabla 4.3. Análisis químico de las muestras AIPO (3 días de cristalización); *: valor teórico entre paréntesis; **: moléculas por celda unidad entre paréntesis. † Calculado a partir de los ATG.

Muestra	C	H	N	C/N*	% orgánico**
A-bpirr-3	7,57	1,21	0,71	12,6 (11)	9,2 (1,0)
A-bpipe-3	9,58	1,11	0,91	12,2 (12)	11,7 (1,2)
A-bhexa-3	9,70	1,15	0,87	13,0 (13)	11,8 (1,1)
A-dbpipz-3	22,07	2,17	2,81	9,1 (9)	(0,9)†
A-dbdm-3	9,20	---	0,71	15,0 (16)	10,9 (0,9)

El contenido en material orgánico de los diferentes sólidos se estudió mediante análisis termogravimétrico (Figura 4.3). Se observa que la desorción de las aminas monobencílicas (bencilpirrolidina, bencilpiperidina y bencilhexametiliminina) se produce en dos etapas, una primera a temperaturas alrededor de 200 °C y la segunda a temperaturas entre 500-600 °C. A pesar de tratarse de materiales AIPO, cuya red es neutra, las moléculas orgánicas pueden incorporarse protonadas (el pH de los geles de síntesis suele ser bastante ácido), y su carga positiva sería compensada por grupos OH⁻ u otro tipo de defectos en la red, como de hecho se ha comprobado que ocurre en el sistema AIPO-5-TEA³. No obstante, debido a la complejidad estructural de estas moléculas, es difícil asociar esas dos pérdidas de peso previamente comentadas a las moléculas en estado neutro o protonado, puesto que probablemente tengan lugar también procesos de descomposición del orgánico.

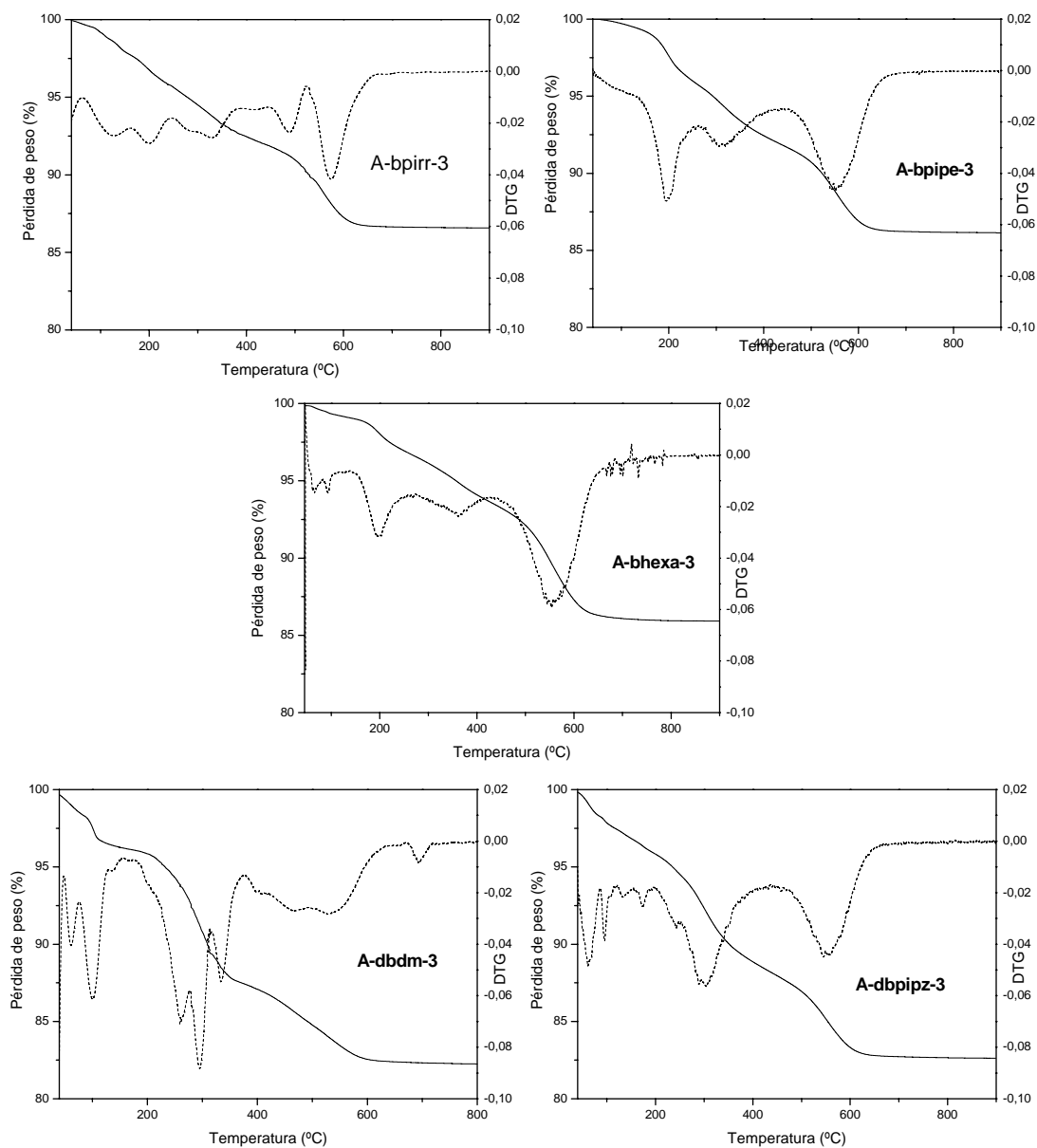


Figura 4.3. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de AIPO-5, obtenidas con los diferentes ADEs.

La pérdida de peso total de estos sólidos es del 13-14 %, de la cual la desorción del orgánico corresponde a 11,4, 13,1 y 13,1 % para las muestras A-bpirr-3, A-bpiper-3 y A-bhexa-3, respectivamente (la cantidad de orgánico se ha calculado como la pérdida de peso a temperaturas superiores a 150 °C). Estos resultados corresponden a unos empaquetamientos de 1,2, 1,3 y 1,2 moléculas por celda unidad, valores que son ligeramente

superiores a los obtenidos por análisis elemental (Tabla 4.3). Esto se puede deber a una combustión incompleta durante la realización de la medida del análisis elemental. No obstante, también puede ser debido a que, al calentar el material en los ATG, se puede producir, simultáneamente a la desorción de las moléculas orgánicas, una deshidroxilación del material, y por tanto el valor de pérdida de peso de orgánico estaría ligeramente sobreestimado al incluir también esa deshidroxilación. La desorción de la molécula de dibencilpiperazina se produce también en dos etapas, una primera a temperaturas alrededor de 300 °C y la segunda a temperaturas entre 500 y 600 °C, resultando una cantidad de material orgánico ocluido de 14,2 %, que corresponde a un empaquetamiento de 0,9 moléculas por celda unidad. La pérdida total de peso es de 17,4 %.

Finalmente, la desorción de la molécula de dibencildimetilamonio se produce principalmente en dos etapas, una a temperaturas en torno a 300 °C, donde se desorbe la mayor parte del material orgánico, y otra segunda a temperaturas entre 450 y 650 °C. La pérdida de peso total del material es del 17,8 %, de la que el 14,0 % corresponde a desorción de materia orgánica. Esta pérdida de orgánico corresponde a un empaquetamiento de 1,1 moléculas por celda unidad, valor que es ligeramente superior al obtenido en el análisis elemental debido, como antes, a una posible combustión incompleta en dicho análisis o a una deshidroxilación simultánea a la desorción del material orgánico. En esta última muestra se observa además una pérdida de peso intensa a temperaturas alrededor de 100 °C, que corresponde a la desorción de agua en coordinación con algún metal. Esta desorción de agua coordinada se debe a la presencia de la fase APC⁴, que como ya se comentó, contiene aluminio coordinado con dos moléculas de agua. Así, la aparición de esta pérdida intensa de agua a esa temperatura es una prueba más de la presencia de la fase densa APC.

Finalmente la morfología cristalina de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido (Figura 4.4). Se encontró una influencia notable en el tamaño y morfología de los cristales de AIPO-5 obtenidos en función de la molécula orgánica empleada como agente director de estructura. El sólido obtenido con bencilhexametilamina se presenta en forma de agregados esféricos muy grandes, con una morfología muy peculiar, formados por el apilamiento de pequeños cristales en forma de placas de unas pocas micras de longitud. Sin embargo, el sólido obtenido con bencilpirrolidina presenta un aspecto completamente diferente: en este caso, se encuentran dos tipos de agregados diferentes, unos esféricos, formados por cristales muy delgados y alargados, y otros formados por cristales en

forma de placas entrecruzadas. El material obtenido con dibencilpiperazina se presenta en forma de agregados esféricos formados por cristales en forma de pequeños prismas. Estos resultados demuestran que la estructura molecular del agente orgánico director tiene una influencia notable en el proceso de nucleación y crecimiento cristalino del material microporoso.

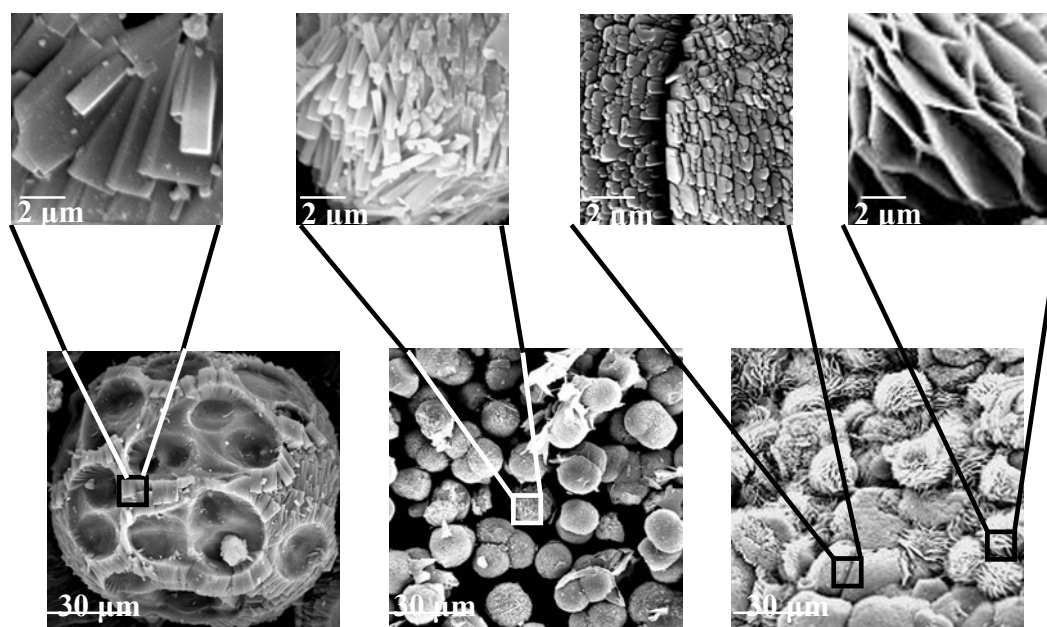


Figura 4.4. Micrografías de los sólidos AlPO: A-bhexa-3 (izquierda), A-dbpipz-3 (centro) y A-bpirr-3(derecha), y sus ampliaciones.

b) Sólidos SAPO:

Los resultados de difracción de rayos X de los sólidos SAPO sintetizados con los diferentes agentes directores de estructura se presentan en la Figura 4.5. En este caso, la naturaleza de la fase cristalina obtenida sí depende de la molécula orgánica empleada como agente director de estructura. El material SAPO-5 sólo cristaliza como fase principal cuando se usan la bencilpirrolidina y el dibencildimetilamonio como ADE, aunque en ambos casos esta fase viene acompañada de cantidades menores de AlPO-C. En los materiales obtenidos con bencilpiperidina y bencilhexametiliminina se obtiene principalmente AlPO-C, aunque también se observa la presencia de la fase AFI. Por último, con la dibencilpiperazina se obtiene únicamente la fase APC. Como ya se comentó previamente, la cristalización de esta

fase densa, donde no se pueden alojar las moléculas orgánicas, sugiere una menor capacidad de las moléculas para actuar como directores de estructuras de poro grande.

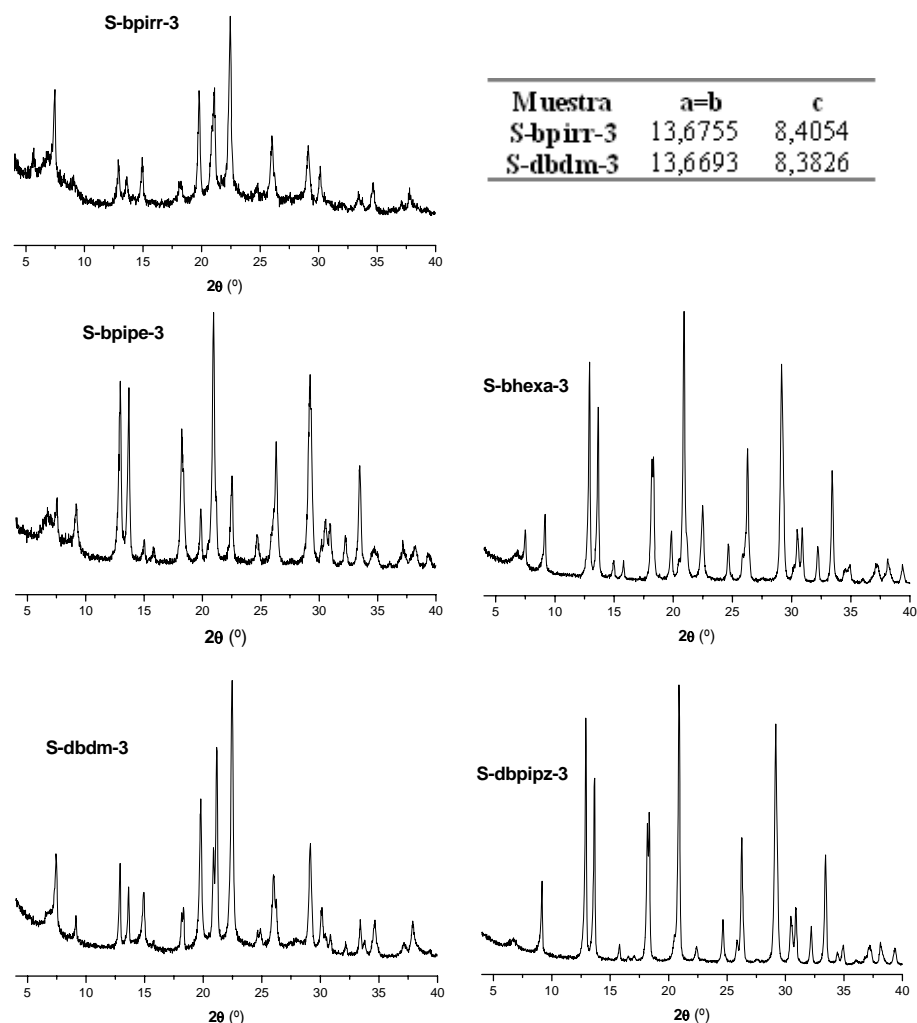


Figura 4.5. Difractogramas de los sólidos SAPO (-3, tras tres días de cristalización) obtenidos con las distintas moléculas de ADE.

La presencia de silicio en el gel en ocasiones puede ejercer un efecto director de estructura, dando lugar a materiales distintos de los obtenidos en composiciones puramente AlPO. Sin embargo, en nuestro caso parece ser que el silicio simplemente contribuye a hacer más difícil la cristalización de la estructura AFI, sin que dirija la síntesis hacia otras estructuras (el material AlPO-C no incorpora silicio en la estructura)⁵. Por tanto, estos

resultados sugieren una mayor efectividad de las moléculas de bencilpirrolidina y dibencildimetilamonio para dirigir la síntesis de la estructura de poro grande AFI.

Los parámetros refinados de la celda unidad de los materiales S-bpirr-3 y S-dbdm-3 son similares a los del material AlPO, con un valor de “a” (y “b”) en ambos casos ligeramente inferior.

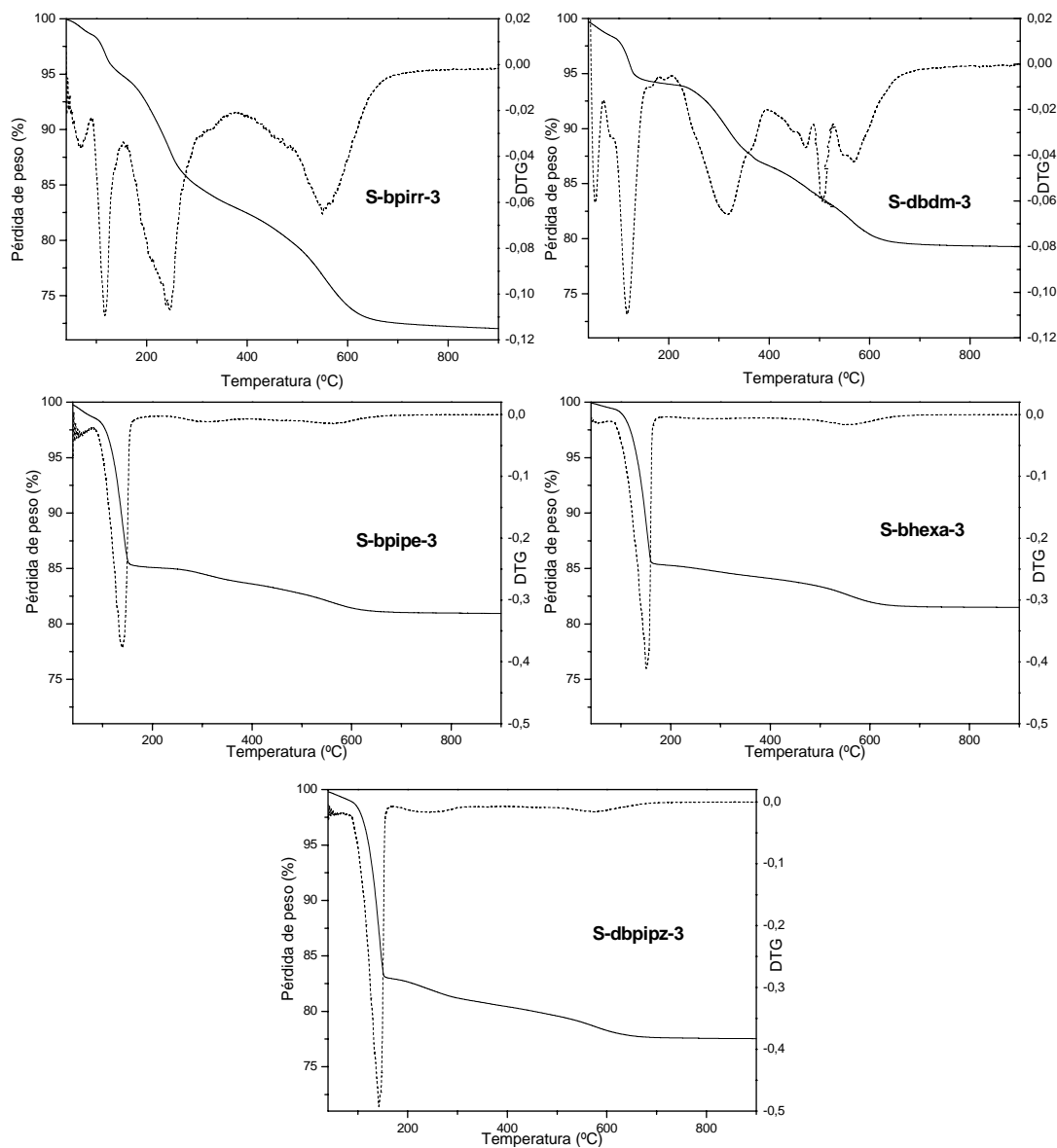


Figura 4.6. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de SAPO-5. Nótese que las escalas del eje de la derecha (DTG) no son iguales en todas las muestras.

Los análisis termogravimétricos de las diferentes muestras se presentan en la Figura 4.6. En las muestras donde la fase APC es la fase principal que cristaliza, es decir, en S-bpiper-3, S-bhexa-3 y S-dpipz-3, aparece una pérdida de peso muy intensa a la temperatura de 140 °C, correspondiente a la desorción del agua coordinada con aluminio en el material AIPO-C. En las muestras donde la fase principal detectada por DRX es AFI, S-bpirr-3 y S-dbdm-3, se observa también esa pérdida de agua coordinada procedente de la fase APC que acompaña a la fase AFI, aunque en mucha menor cantidad.

La pérdida total de material orgánico de la muestra S-bpirr-3 es de 22,7 %. Este valor es muy superior a la cantidad de orgánico que puede acomodar la fase AFI (en el caso del material AIPO se observó un 11,4 %), y por tanto es probable que el material amorfo que acompaña al sólido SAPO-5 en esta muestra S-bpirr-3 también ocluya material orgánico. Esta presencia de orgánico ocluido en el material amorfo se analizará con más detalle en el capítulo V (sección 5.4.2). La desorción del material orgánico de esta muestra S-bpirr-3 se produce en dos etapas preferentemente, una entre 200 y 300 °C y otra entre 500 y 600 °C. Finalmente, en la muestra S-dbdm-3, se produce una desorción de material orgánico de 14,9 %, también en dos etapas diferenciadas, una a temperaturas entre 250 y 350 °C y la segunda entre 450 y 700 °C.

La resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotermal y su incorporación intacta en el interior de la estructura del SAPO-5 en las muestras S-bpirr-3 y S-dbdm-3 se comprobaron por análisis elemental y por espectroscopía de ¹³C-CP-MAS-RMN. Los análisis elementales de las muestras S-bpirr-3 y S-dbdm-3 se presentan en la Tabla 4.4. Las relaciones C/N son muy próximas a la relación teórica de las moléculas, lo que sugiere que éstas se incorporan íntegramente en el interior de la estructura del SAPO-5. De nuevo se observa un elevado contenido en materia orgánica en la muestra S-bpirr-3, lo que ha de ser debido a la presencia de orgánico ocluido entre el material amorfo, como ya se observó en los ATG.

Tabla 4.4. Análisis químico de las muestras SAPO (3 días de cristalización); *: valor teórico entre paréntesis; **: moléculas por celda unidad entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*	% orgánico**
S-bpirr-3	16,83	2,31	1,69	11,6 (11)	---
S-dbdm-3	9,55	---	0,67	16,5 (16)	11,2 (0,9)

La integridad de las moléculas orgánicas en el interior de la estructura AFI también se comprobó por ^{13}C -CP-MAS-RMN (Figura 4.7). En la muestra S-bpirr-3 se observa una banda a 25 ppm procedente del carbono 3 (Figura 4.7, arriba) de la pirrolidina, y otra a 55 ppm con dos componentes, correspondiente a la resonancia de los átomos de carbono 1 y 2. Finalmente se observa otra banda centrada a 130 ppm de los carbonos aromáticos. Esta misma banda se observa en la muestra S-dbdm-3, además de otra banda compleja a 50 ppm, que engloba a las frecuencias de resonancia de los átomos de carbono 1 y 2. También se observa una banda a 70 ppm, cuyo origen no está claro. El resto de bandas que aparecen son debidas a la rotación (*). Estos resultados demuestran inequívocamente la resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotérmal y su incorporación intacta en el interior de la estructura del SAPO-5.

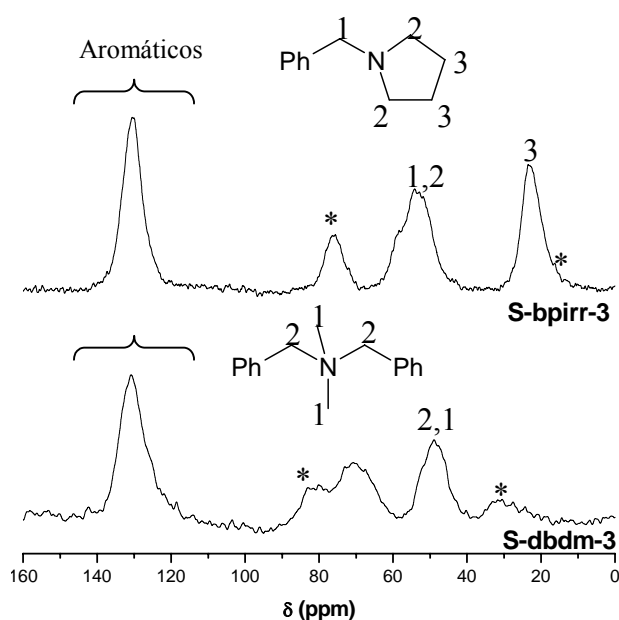


Figura 4.7. Espectroscopía ^{13}C -CP-MAS-RMN de las muestras S-bpirr-3 (arriba) y S-dbdm-3 (abajo); *: bandas de rotación.

Estos dos materiales fueron caracterizados también por otras técnicas, resultados que se presentarán en capítulos posteriores (V y VI).

Los resultados obtenidos hasta el momento sugieren una mayor efectividad de las moléculas de bencilpirrolidina y dibencildimetilamonio a la hora de dirigir las síntesis de la

estructura AFI. Por tanto, se escogieron estos dos agentes orgánicos para llevar a cabo el estudio de la sustitución del flúor en los anillos aromáticos de los mismos. Se sustituirá un átomo de flúor en el anillo aromático de la bencilpirrolidina en posiciones orto, meta ó para (capítulo V) y dos átomos de flúor en los dos anillos aromáticos del dibencildimetilamonio (uno en cada anillo) en posiciones orto, meta ó para (ambos en la misma posición) (capítulo VI).

Tras los estudios teóricos llevados a cabo mediante cálculos computacionales en los capítulos V y VI, éstos se ampliaron al estudio de la capacidad de estas 5 moléculas orgánicas, estudiadas en este capítulo, para dirigir la síntesis de la estructura AFI, resultados que serán presentados al final de la presente memoria (Anexo A).

Bibliografía

-
- ¹ K. P. C. Voldhardt y N. E. Schore, *Química Orgánica*, 2ª edición, (1996), Cap. 22.
 - ² Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones y M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 6, (1996), 213.
 - ³ S. C. Popescu, S. Thomson y R. F. Howe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, (2001), 111.
 - ⁴ B. Duncan, M. Stöcker, D. Gwinup, R. Szostak y K. Vinje, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 129, (1992), 98.
 - ⁵ Atlas of zeolite framework types. Ch. Baerlocher, W. M. Meier y D. H. Olson (Eds), Elsevier, (2001).

***V. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE
LA BENCILPIRROLIDINA Y SUS DERIVADOS
FLUORADOS***

*“Lo importante en ciencia no es tanto obtener nuevos hechos como descubrir nuevas formas
de pensar sobre ellos”*

(Bragg)

5.1. INTRODUCCIÓN.

Una vez que se eligieron las moléculas aromáticas más adecuadas para el objetivo de este trabajo de investigación, tal y como se describió en el capítulo anterior, se procedió a estudiar la influencia de la presencia de flúor en el comportamiento de esas moléculas para dirigir la síntesis de estructuras microporosas del tipo aluminofosfato.

La primera molécula que se ha elegido para este estudio fue la bencilpirrolidina, que es capaz de dirigir la síntesis de la estructura AFI tanto en composición AIPO como SAPO (capítulo IV). Esta molécula posee un anillo bencénico, que será el portador de flúor, pudiendo incorporarse en posiciones orto, meta o para (Figura 5.1). Es importante destacar que, en este primer estudio, el grado de sustitución de flúor por hidrógeno es relativamente pequeño (1 átomo de F por 12 átomos de C+N).

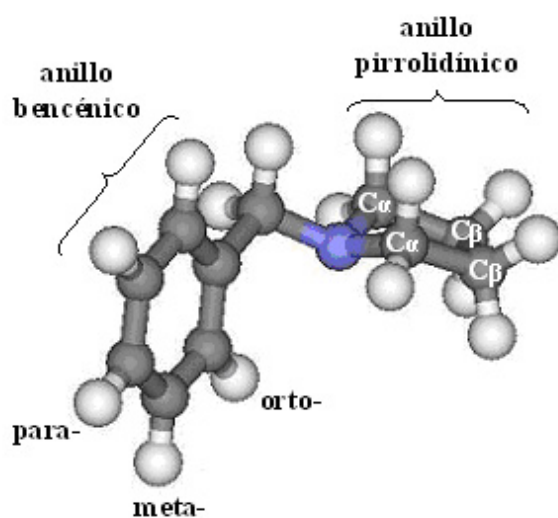


Figura 5.1. Bencilpirrolidina y sus derivados fluorados en posición orto, meta o para del anillo aromático.

Se llevó a cabo, por tanto, la síntesis de la bencilpirrolidina y sus derivados fluorados en posiciones orto, meta o para del anillo aromático (sección 3.1.1.b), y se estudió su capacidad de actuar como agentes directores de estructura en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos.

5.2. SÓLIDOS ALPO Y SAPO: RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Una vez obtenidas y caracterizadas las aminas (sección 3.1.1.b), se estudió a nivel experimental su capacidad de actuar como agentes directores de estructura en la síntesis de aluminofosfatos microporosos en composiciones ALPO y SAPO, en las mismas condiciones de síntesis que en el estudio anterior.

5.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS:

Se prepararon geles de síntesis de composiciones ALPO y SAPO empleando la bencilpirrolidina y sus tres derivados fluorados como ADEs, según el procedimiento descrito en el capítulo III (sección 3.1.2).

a) Gel ALPO:

La composición de los geles fue de 1,00 R : 1,00 Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 40,00 H₂O, donde R se refiere al ADE utilizado, bencilpirrolidina o sus derivados monofluorados. En la Tabla 5.1 se resumen las características de los distintos experimentos llevados a cabo. El pH de las aguas madres tras la cristalización osciló entre 6 y 8.

Tabla 5.1. Características de los experimentos realizados para la síntesis de los materiales ALPO. El pH se refiere al del gel antes del proceso de cristalización. El rendimiento ρ (sólido) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

Experimento	Comp. real	pH (gel)	T(°C)	Tiempo	ρ (sólido)
A-bp	1,0:1,0:1,0:39,5	3,22	150	24,7 h	20,8 %
				73,5 h	20,9 %
A-mFbp	1,0:1,0:1,0:37,8	3,56	150	25 h	16,6 %
				73 h	16,8 %
A-oFbp	1,0:1,0:1,0:38,5	3,20	150	25 h	19,1 %
				73 h	16,7 %
A-pFbp	1,0:1,0:1,0:37,5	3,13	150	24,5 h	---
				75 h	---

b) Gel SAPO:

La composición de los geles fue de 1,00 R : 1,00 Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 0,50 SiO₂ : 40,00 H₂O. Se realizó también un experimento con la bencilpirrolidina y el derivado meta-

fluorado, donde se aumentó la concentración de silicio en el gel a 1,0 (experimento S1). Las principales características de los experimentos se presentan en la Tabla 5.2. El pH de las aguas madres tras la cristalización osciló, de nuevo, entre 6 y 8.

Tabla 5.2. Características de los experimentos realizados para la síntesis de los materiales SAPO. El pH y rendimiento ρ (sólido) están definidos del mismo modo que en la tabla anterior.

Experimento		Comp. real	pH (gel)	T ^a	Tiempo	ρ (sólido)
S-bp	-1	1,0:1,0:1,0:0,5:39,0	3,40	150	24 h	25,1 %
	-3				71 h	23,9 %
S-mFbp	-1	0,9:1,0:1,0:0,5:38,7	3,28	150	24 h	15,7 %
	-3				71 h	18,1 %
S-oFbp	-1	1,0:1,0:1,0:0,5:39,3	3,30	150	24 h	17,6 %
	-3				72 h	20,0 %
S-pFbp	-1	1,0:1,0:1,0:0,5:39,7	3,11	150	24,5 h	---
	-3				72 h	---
S1-bp	-1	1,0:1,0:1,0:1,0:36,5	3,01	150	25 h	23,9 %
	-3				73 h	25,1 %
S1-mFbp	-1	1,0:1,0:1,0:1,0:39,2	---	150	25 h	---
	-3				72 h	23,7 %

5.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS:

En lo sucesivo nos referiremos a las moléculas empleadas como ADE del siguiente modo: bp (bencil-pirrolidina), mFbp (metafluorobencil-pirrolidina), oFbp (ortofluorobencil-pirrolidina) y pFbp (parafluorobencil-pirrolidina), precedidos por A- o S- según se trate de sólidos AIPO o SAPO, respectivamente, y seguidos por -1 y -3 para los sólidos obtenidos tras 1 ó 3 días de cristalización. Los valores de cristalinidad se han normalizado con respecto a la muestra más cristalina de este capítulo, la A-mFbp-3 (100 % de cristalinidad).

a) Sólidos AIPO:

En la Figura 5.2 se presentan los patrones de difracción y los parámetros refinados de red de los sólidos obtenidos a partir de los geles AIPO tras tres días de cristalización. Las cristalinidades de varias de las muestras y su evolución con el tiempo se presentan a su vez en la Figura 5.3.

Tanto las muestras sintetizadas con bp como con mFbp muestran únicamente el patrón característico de la fase AFI (AIPO-5), siendo la cristalinidad de la muestra A-mFbp-3 notablemente mayor que la de la A-bp-3. Además, mientras que la muestra obtenida con bp como ADE no evoluciona con el tiempo (la cristalinidad no varía cuando el

proceso de cristalización aumenta de 1 a 3 días, siendo en ambos casos alrededor del 62 %), la obtenida con mFbp aumenta sustancialmente su cristalinidad al incrementar el tiempo de cristalización (pasa de 69 a 100 %).

Muestra	-1		-3	
	a=b	c	a=b	c
A-bp	13,7038	8,4249	13,6979	8,4050
A-mFbp	13,6671	8,4223	13,6656	8,4457

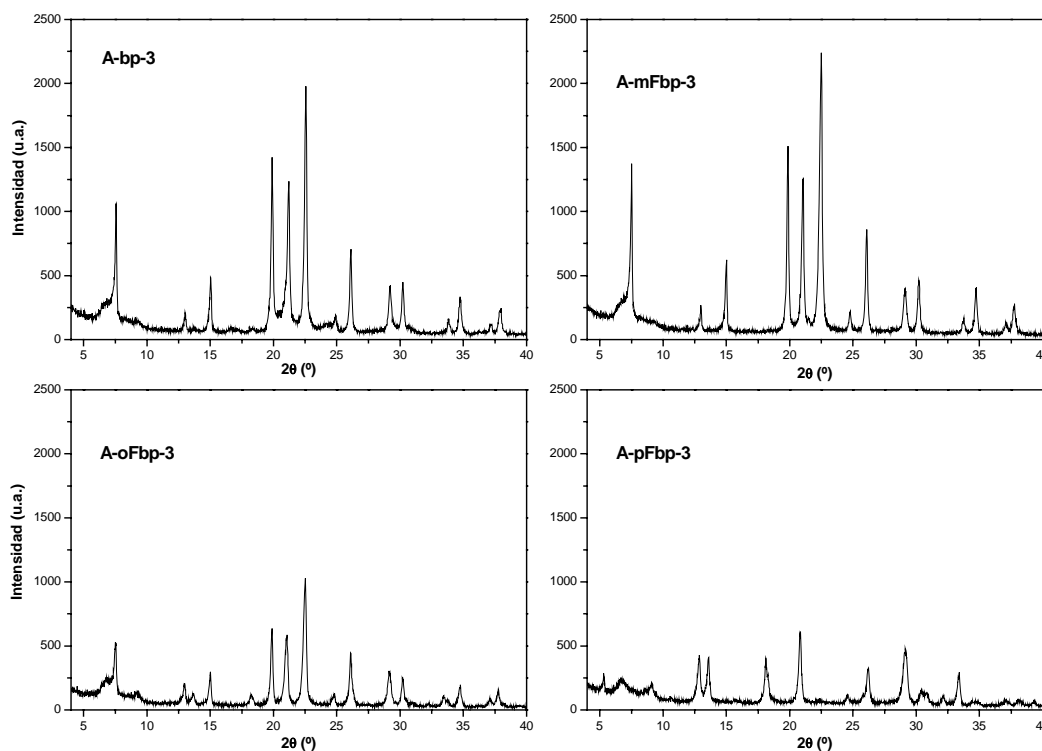


Figura 5.2. Difractogramas de los sólidos AlPO (-3, 3 días de cristalización) con bp, mFbp, oFbp o pFbp como ADEs. Arriba: parámetros de la celda unidad de los distintos sólidos AlPO.

El patrón de la muestra sintetizada con oFbp presenta las reflexiones de la fase AFI, si bien su cristalinidad es bastante menor que en los casos anteriores, del 31 %, y tampoco evoluciona con el tiempo. Esta muestra también contiene reflexiones correspondientes a otra fase diferente que fue identificada como AlPO-C (APC: ver Figura 3.5). Finalmente, el difractograma de la muestra de A-pFbp-3 presenta únicamente las reflexiones de la fase APC, sin observarse los de la estructura AFI. En este caso se distingue también una reflexión

a un ángulo 2θ de $5,31^\circ$, aunque su intensidad es muy baja, que no pertenece al patrón de DRX de ninguna de las dos fases anteriores. Esta difracción coincide con el pico principal de la estructura del VPI-5 (VFI: ver Figura 3.5). Es frecuente que este material cristalice conjuntamente con el AlPO-C¹. Sin embargo, la muestra A-pFbp-1, cristalizada durante 1 en lugar de 3 días, no presenta esa reflexión a bajo ángulo (Figura 5.5, izquierda).

Muestra	Cristalinidad (%)	
	-1	-3
A-bp-	61	62
A-mFbp-	69	100
A-oFbp-	31	31
S-bp-	31	33
S-mFbp-	47	61

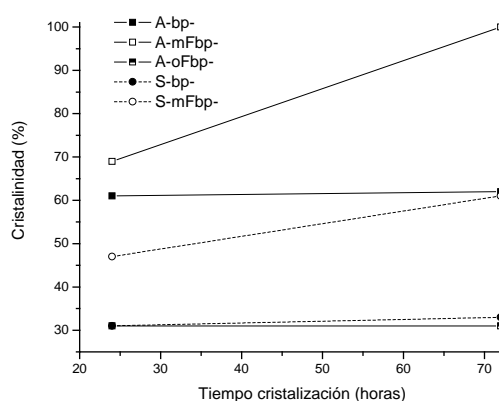


Figura 5.3. Izquierda: cristalinidades de varias muestras (referidas a la muestra A-mFbp-3). Derecha: evolución de la cristalinidad con el tiempo.

Como ya se comentó, dentro de los canales de la fase APC no se puede alojar ninguna molécula orgánica, puesto que las dimensiones de sus canales son demasiado pequeñas. La aparición de esta fase densa sugiere por tanto una menor capacidad de las moléculas para dirigir la síntesis de la estructura AFI. En este sentido, parece que la molécula de oFbp es menos efectiva al dirigir la síntesis de la estructura AFI, mientras que la de pFbp no es capaz de dirigirla y sólo da lugar a la fase APC.

Los parámetros de la celda unidad de estos materiales AlPO (Figura 5.2, arriba) presentan los valores típicos del AlPO-5², sin diferencias significativas al usar bp o mFbp como ADE, ni al modificar el tiempo de cristalización.

El análisis químico de los sólidos AlPO sintetizados con las distintas moléculas (Tabla 5.3) confirma que éstas resisten el tratamiento hidrotermal y se incorporan íntegramente en el interior de los canales del AlPO-5, ya que las relaciones C/N son bastante próximas a las de las moléculas en estado libre. Así pues, se puede concluir que la menor efectividad de las moléculas de oFbp y pFbp al dirigir la síntesis de la estructura AFI no se

debe a una degradación masiva de las moléculas durante el proceso de síntesis hidrotermal. Los empaquetamientos experimentales de las moléculas de ADE en el interior de la estructura AFI, calculados a partir de los resultados del análisis elemental, son de 1,0 y 1,2 moléculas por celda unidad para A-bp-3 y A-mFbp-3, respectivamente.

Tabla 5.3. Análisis químico de las muestras de AIPO; *: valor teórico entre paréntesis; **: moléculas por celda unidad entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*	% orgánico**
A-bp-3	7,57	1,21	0,71	12,4 (11)	9,2 (1,0)
A-mFbp-3	9,05	1,13	0,92	11,5 (11)	12,3 (1,2)
A-oFbp-3	7,71	1,90	0,94	9,6 (11)	---
A-pFbp-3	6,55	2,98	0,81	9,5 (11)	---

Los resultados de los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 5.4. La combustión del orgánico en el interior de los canales de la estructura se realiza preferentemente en dos pasos, uno entre 200-350 °C y otro entre 500-600 °C. Como se comentó en el capítulo anterior, no se puede asociar estas dos pérdidas de peso a las moléculas en estado neutro o protonado, respectivamente, puesto que también tienen lugar procesos de combustión del orgánico. La pérdida total de agua y orgánico del interior de la estructura es de alrededor del 14 % (en las muestras que no poseen la fase APC, A-bp-3 y A-mFbp-3). Este valor de contenido en orgánico es superior al calculado por los datos de análisis elemental, lo que puede ser debido a que en el valor obtenido por ATG se está incluyendo como materia orgánica la pérdida de peso por deshidroxilación.

El ATG de la muestra A-oFbp-3 presenta, además de las pérdidas correspondientes a la fase AFI (pérdidas a temperaturas superiores a 150 °C), una pérdida de peso intensa de 4,02 % alrededor de 130 °C, que corresponde a la desorción de agua coordinada con átomos de aluminio presentes en la fase APC. Esta intensa pérdida de peso es una prueba evidente de la existencia de esta fase densa, y permite estimar la cantidad de AIPO-C presente en el material sólido. La pérdida de peso completa del agua coordinada de una muestra pura de AIPO-C es de alrededor del 19 %¹. Por tanto, la relación entre la pérdida de peso a temperaturas en torno a 130 °C del material y la pérdida total de una muestra pura de AIPO-C (19 %) puede ser considerada como una medida relativa de la cantidad de fase APC presente en el material. En este caso, la muestra A-oFbp-3 contiene alrededor de un 20 % de AIPO-C.

MUESTRA	% total	% agua ^a	% agua coordinada ^a	% orgánico
A-bp-3	13,42	1,40 (-125)	---	12,03
A-mFbp-3	14,92	1,01 (-125)	---	13,90
A-oFbp-3	17,10	1,56 (-85)	4,02 (-150)	11,51
A-pFbp-3	28,34	2,35 (-85)	14,81 (-185)	4,84 + 6,38
A-pFbp-1	22,82	2,07 (-85)	14,72 (-185)	6,04

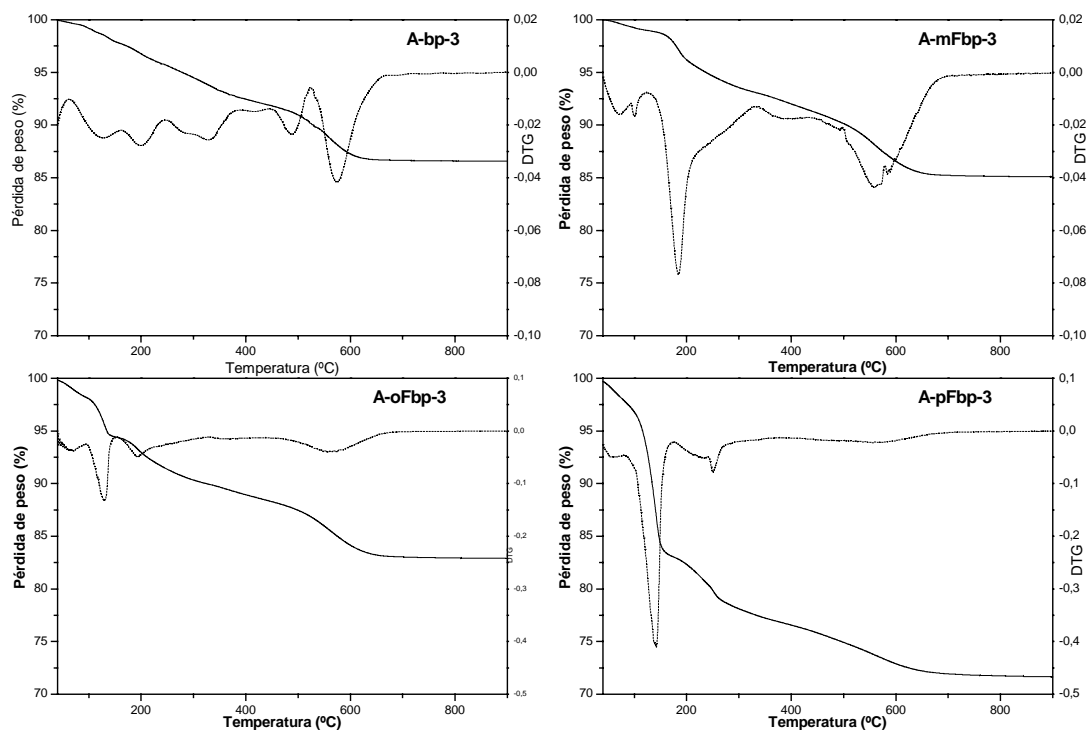


Figura 5.4. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de AIPO-5; nótese que la escala DTG arriba y abajo no es la misma; ^a: límite superior de temperatura del intervalo considerado entre paréntesis (el límite inferior viene dado por el límite superior de la columna anterior).

Finalmente, la muestra A-pFbp-3 presenta una pérdida muy intensa de 14,8 % a 138 °C, característica de la desorción de agua coordinada debido a la presencia abundante de la fase APC, correspondiente a una cantidad relativa de AIPO-C en el sólido del 80 %. No obstante, se observan también pérdidas de peso a temperaturas superiores, una en el intervalo entre 200-300 °C y otra entre 300-700 °C. La primera pérdida podría explicarse por la desorción de material orgánico ocluido en el interior de la fase VFI³; de hecho, en el ATG de la muestra A-pFbp-1, en la que no se observa por DRX la presencia de esta fase, tampoco se observa esa pérdida de peso entre 200-300 °C (Figura 5.5). Debido a la ausencia de la fase AFI en la muestra A-pFbp-1, y a que la fase APC no presenta ninguna otra pérdida de peso

aparte de la de agua coordinada a 140 °C¹, la segunda pérdida de peso (300-700 °C) sólo podría explicarse por la presencia de material orgánico ocluido en el interior del material amorfo que acompaña a la muestra. Por último, estas muestras A-pFbp-1 y A-pFbp-3 presentan también una pérdida de agua no coordinada (a temperaturas inferiores a 85 °C) superior a la de los casos anteriores, probablemente debida también a la presencia abundante de agua en el material amorfo. Por tanto, los datos de ATG de las muestras A-pFbp-1 y -3 parecen indicar que el material amorfo que acompaña a las muestras presenta un alto contenido en agua y orgánico.

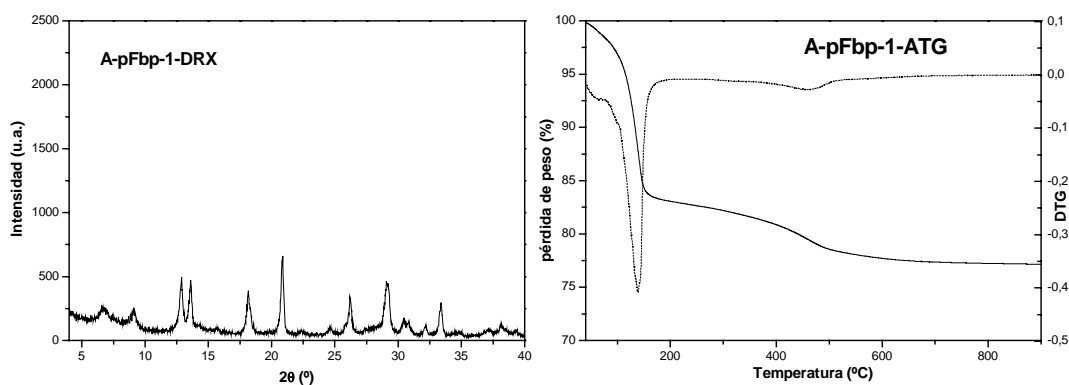


Figura 5.5. Izquierda: DRX de la muestra A-pFbp-1. Derecha: ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de la muestra A-pFbp-1.

La morfología y tamaños de los cristales de los sólidos A-bp-3 y A-mFbp-3 fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido (SEM, Figura 5.6). En el caso de la molécula meta-fluorada, el AIPO-5 cristaliza en forma de agregados esféricos. Sin embargo, en la muestra obtenida con bp, se pueden distinguir claramente dos tipos de agregados: unos esféricos como los obtenidos con la molécula meta-fluorada, formados por cristales en forma de pequeñas placas, y otros en forma de placas finas entrecruzadas. Esta última morfología cristalina no aparece en el sólido obtenido con la molécula meta-fluorada. Estos resultados confirman que las distintas moléculas orgánicas empleadas como ADEs también influyen en el proceso de cristalización de los materiales.

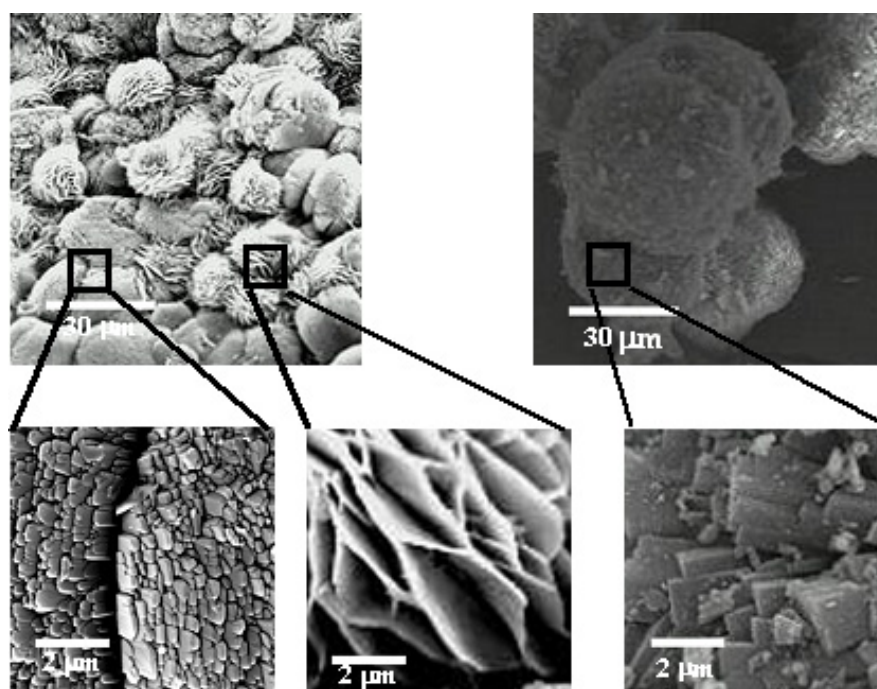


Figura 5.6. Arriba: Micrografías SEM de las muestras AlPO A-bp-3 (izquierda) y A-mFbp-3 (derecha). Abajo: detalles de la morfología cristalina de los distintos tipos de agregados.

b) Sólidos SAPO.

En la Figura 5.7 se presentan los diagramas de difracción correspondientes a las muestras de SAPO (tras 3 días de cristalización), y en la Figura 5.3 su cristalinidad. Se observa la misma tendencia que en los sólidos AlPO. La mayor cristalinidad corresponde a la muestra sintetizada con mFbp (S-mFbp-3), y de nuevo esta cristalinidad aumenta considerablemente con el tiempo (de 47 a 61 % en las muestras S-mFbp-1 y S-mFbp-3, respectivamente). Además, ésta es la única muestra que presenta el patrón de SAPO-5 con una elevada cristalinidad, aunque se observan también trazas de la fase APC. La molécula bp da lugar también a la fase AFI, pero con una cristalinidad bastante menor (~33 %), aunque aparece también la fase APC, y se observa, además, una débil reflexión a $5,6^\circ$, que podría proceder de la presencia de trazas de la fase VFI. Al igual que con el material AlPO, esta muestra no evoluciona al incrementar el tiempo de cristalización (Figura 5.3). Finalmente, las moléculas oFbp y pFbp son de nuevo las menos eficaces para la síntesis de la fase AFI. Con oFbp se obtiene una mezcla de fases AFI y APC, siendo la fase AFI muy poco cristalina, y con pFbp se obtiene sólo la fase APC.

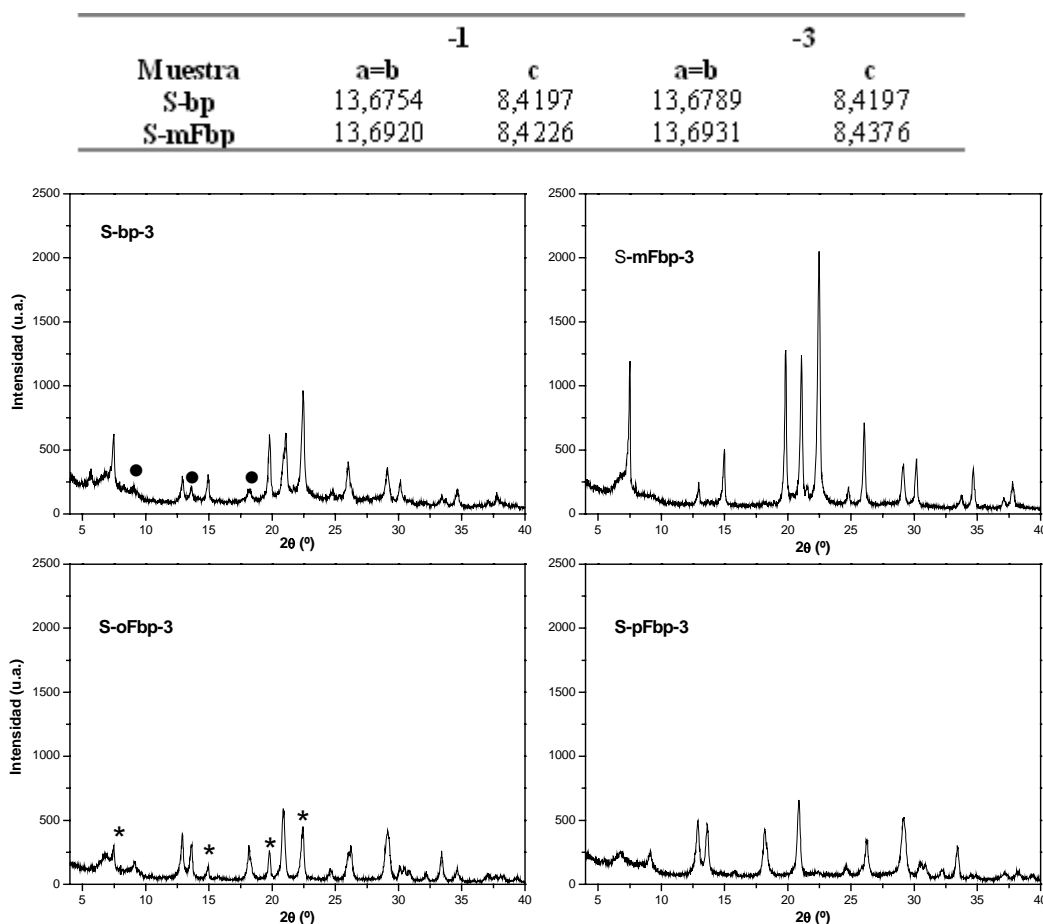


Figura 5.7. Difractogramas de los sólidos SAPO obtenidos tras 3 días de cristalización con 0,5 de silicio en el gel. ●: reflexiones de la fase APC; *: reflexiones de la fase AFI.

Al igual que se observó en el capítulo anterior, la presencia de silicio en el sólido no ejerce un efecto director hacia otra estructura, sino que simplemente contribuye a hacer más difícil la cristalización de la estructura AFI. Por este motivo, se estudió la eficacia de bp y mFbp para dirigir la síntesis del SAPO-5, cuando se incrementaba la cantidad de silicio en el gel hasta 1,0 (experimentos S1-bp-3 y S1-mFbp-3 en la Tabla 5.2). Los patrones de DRX (Figura 5.8) demuestran que la bp no es capaz de dirigir la síntesis de la estructura AFI con una concentración tan alta de silicio en el gel, cristalizando únicamente la fase APC. Sin embargo, en los difractogramas de la muestra sintetizada con mFbp, sí se observan las reflexiones correspondientes a la fase AFI, aunque también los de la APC. En cualquier caso, esto confirma la mayor efectividad del derivado meta-fluorado frente al no-fluorado para dirigir la síntesis de la estructura AFI.

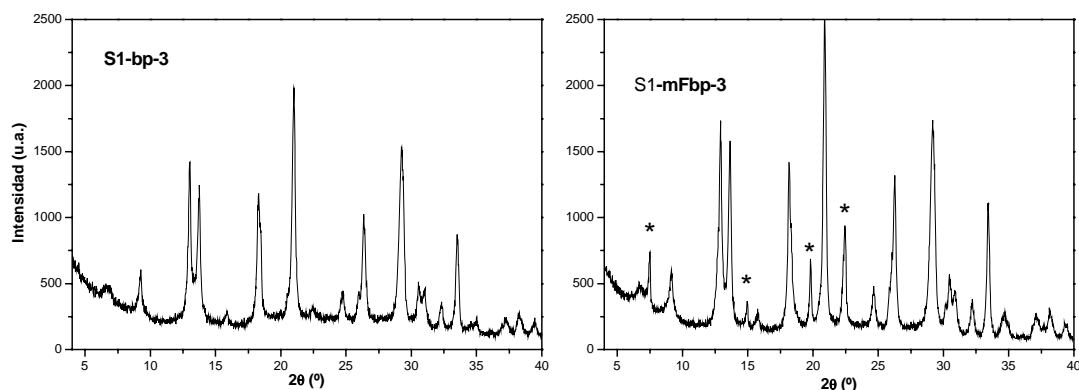


Figura 5.8. Difractogramas de los sólidos SAPO obtenidos tras 3 días de cristalización con 1,0 de silicio en el gel, usando como ADE bp (izquierda) o mFbp (derecha). *: reflexiones de la fase AFI.

Se realizaron análisis químicos para comprobar la integridad de las moléculas orgánicas en el interior de los sólidos. Los resultados verificaron que, en efecto, las moléculas resistieron al tratamiento hidrotérmico (Tabla 5.4) ya que las relaciones C/N son muy próximas a las teóricas. Las muestras sintetizadas con bp poseen una gran cantidad de orgánico, mayor incluso de la que puede acomodar la estructura AFI en su interior, a pesar de que fueron lavadas con etanol, acetona y agua. Esto parece indicar que el material amorfo que acompaña al sólido en las muestras S-bp debe poseer también orgánico, al igual que se observó previamente en las muestras de A-pFbp.

Tabla 5.4. Análisis químico de las muestras de SAPO; *: valor teórico entre paréntesis; **: moléculas por celda unidad entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*	% orgánico**
S-bp-3	16,83	2,31	1,69	11,6 (11)	22,8
S-mFbp-3	8,60	1,35	0,88	11,3 (11)	11,7 (1,2)

Los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 5.9. La presencia de la fase APC implica la aparición de una pérdida de peso intensa alrededor de 130 °C. La muestra S-mFbp-3 presenta dos pérdidas de peso principales entre 200-300 °C y entre 500-700 °C, correspondientes a la desorción del material orgánico en el interior del SAPO-5. Se observa además una pequeña pérdida de agua coordinada (1,19 %), debida a la presencia de trazas de la fase AIPO-C, detectadas también por DRX (Figura 5.7), que corresponde a un 6 % de AIPO-C en el sólido. En la muestra S-bp-3 se observa una pérdida de 3,8 % a 130 °C, del agua coordinada a aluminio presente en la fase APC, lo que equivale a un 20 % de material

AIPO-C en el sólido. A temperaturas superiores se observan las mismas pérdidas que en la muestra S-mFbp-3, aunque en mayor proporción. El empaquetamiento calculado para la muestra S-mFbp-3 es de 1,1 moléculas por celda unidad, similar al encontrado en los sólidos AIPO.

Muestra	% total	% agua ^a	% agua coordinada ^a	% hidroxilos ^b	% orgánico	Empaquetamiento (moléc./c.u.)
S-bp-3	27,94	1,29 (-85)	3,76 (-150)	3,51	19,38 ^c	---
S-mFbp-3	16,53	1,68 (-85)	1,19 (-135)	2,99	10,67 ^c	1,1
S-oFbp-3	21,12	1,67 (-85)	10,25 (-170)	---	9,21 ^d	---
S-pFbp-3	27,64	2,25 (-85)	12,92 (-170)	---	12,47 ^d	---

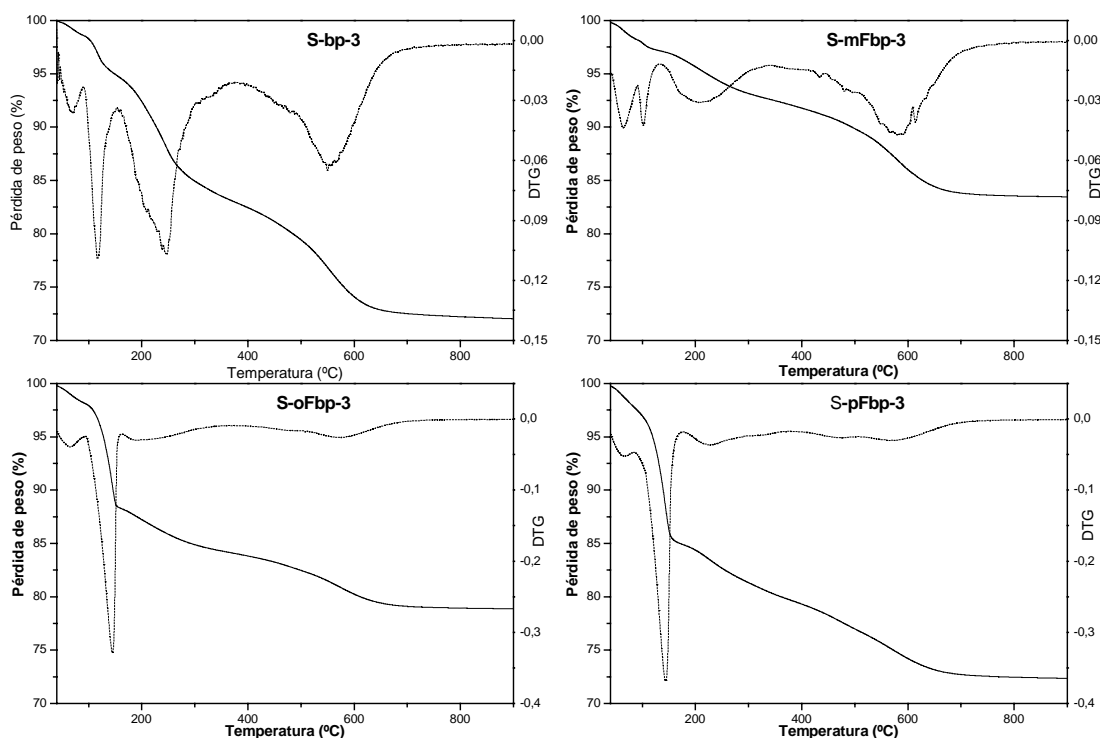


Figura 5.9. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de SAPO-5; nótese que la escala DTG arriba y abajo no es la misma. ^a: Límite superior del intervalo de temperatura considerado entre paréntesis (el límite inferior equivale al superior de la columna anterior); ^b: la pérdida de hidroxilos se calculó a partir de los ATG de las muestras calcinadas (pérdida de peso a temperatura superior a 200 °C); ^c: restando la pérdida correspondiente a hidroxilos; ^d: sin restar la pérdida correspondiente a hidroxilos.

La muestra S-oFbp-3 presenta una pérdida de agua coordinada del AIPO-C de 10,3 %, lo que equivale a un 54 % de AIPO-C en el material. Además, presenta las pérdidas de peso correspondientes a la fase AFI. Por último, la muestra S-pFbp-3 presenta una

pérdida de 12,9 % de agua coordinada, que supone un 68 % de AlPO-C en el material sólido. Se observa también una importante pérdida de peso a temperaturas superiores a 150 °C, igual que ocurrió en el material AlPO, lo que de nuevo sugiere la presencia abundante de materia orgánica ocluida en el interior del material amorfo.

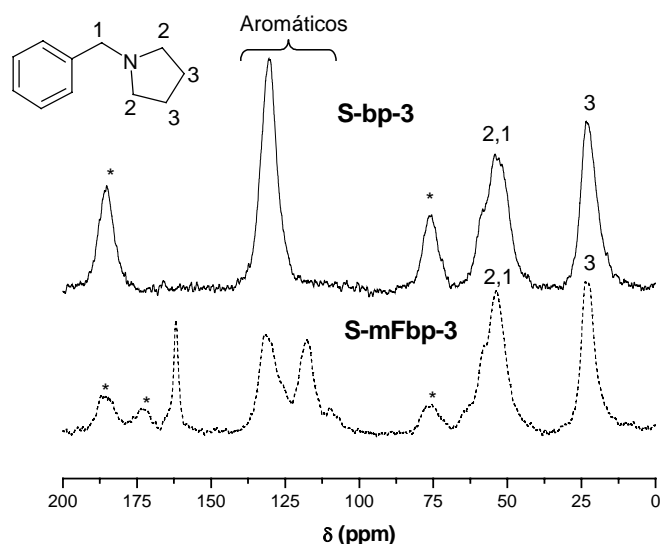


Figura 5.10. ^{13}C -MAS-RMN de los sólidos SAPO: S-bp-3 (arriba) y S-mFbp-3 (abajo); *: bandas de rotación.

La espectroscopía de ^{13}C -CP-MAS-RMN (Figura 5.10) de las muestras sintetizadas con bp y mFbp permitió verificar que las moléculas se encuentran intactas en el interior de la fase AFI. En ambos casos aparece una señal a δ de 25 ppm procedente del C3 del anillo pirrolidínico, otra banda compuesta por dos señales alrededor de 55 ppm de los C_α al átomo de nitrógeno, tanto los carbonos pirrolidínicos (C2) como el metilénico (C1) y, por último, una banda de los carbonos aromáticos hacia 130 ppm, que en el caso de la mFbp se desdobra en dos señales a 132 y 118 ppm debido a la presencia de flúor. En este último caso también aparece una banda a 162 ppm procedente del carbono aromático enlazado al átomo de flúor. El resto de las bandas que aparecen son debidas a la rotación. De este modo se comprueba inequívocamente la integridad de las moléculas orgánicas en el interior de la estructura AFI.

La incorporación de las moléculas orgánicas se estudió también por espectroscopía IR y por ^{19}F -MAS-RMN, resultados que se presentarán en las secciones 8.3.1 y 5.5.1.2, respectivamente.

Las muestras S-bp-3 y S-mFbp-3 se caracterizaron también por espectroscopía de ^{27}Al y ^{31}P -MAS-RMN. Esta última se presenta en la Figura 5.11. En ambas muestras se observa una señal para el fósforo a -30 ppm, correspondiente al fósforo tetraédrico en la estructura AFI⁴. Sin embargo, especialmente en el caso de la muestra S-bp-3, se distinguen otras tres señales a -26 , -24 y -19 ppm. Las dos primeras son debidas a la presencia de fósforo tetraédrico en la fase APC¹. La procedencia de la señal a -19 ppm aún no está clara, aunque podría estar asociada a la presencia de subproductos de tipo AlPO_4 en la muestra⁵. Se observa también una banda ancha entre -10 y -20 ppm, que parece asociada a defectos de tipo O_3POH , ya sea en el material amorfo o en la estructura AFI, pues al registrar el espectro de ^{31}P bajo condiciones de polarización cruzada con protones a tiempos de contacto cortos (1 ms), la intensidad de esta banda aumenta. También en la muestra S-mFbp-3 se pueden distinguir tres hombros coincidentes con las señales a -26 , -24 y -19 ppm, aunque en una proporción mucho menor que en la S-bp-3, lo que verifica la presencia de trazas de la fase APC, como ya se comprobó por DRX y ATG.

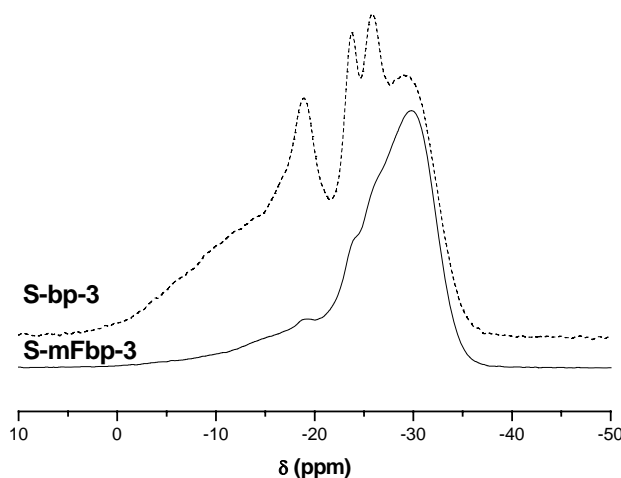


Figura 5.11. ^{31}P -MAS-RMN de los sólidos SAPO S-bp-3 (línea punteada) y S-mFbp-3 (línea continua).

Los espectros de ^{27}Al -MAS RMN se muestran en la Figura 5.12. La mayor parte de los átomos de aluminio en la estructura AFI se encuentran en coordinación tetraédrica, señal

que corresponde a un δ de 38 ppm⁶. Esta señal de aluminio tetraédrico posee otra componente a 40 ppm en la muestra S-bp-3, que corresponde al aluminio tetraédrico de la fase APC¹. También se distinguen señales de menor intensidad a 8 y -10 ppm. Esta última es característica de aluminio en coordinación octaédrica, y se atribuye a la presencia de aluminio en la fase APC coordinado a dos moléculas de agua, aunque también podría existir aluminio octaédrico en la fase AFI coordinado con dos moléculas de agua, o incluso en el material amorfo que acompaña al sólido. La señal a 8 ppm ha sido atribuida en ocasiones a la presencia de pseudoboehmita sin reaccionar o también a aluminio pentacoordinado, coordinado con una sola molécula de agua^{6,7,8}.

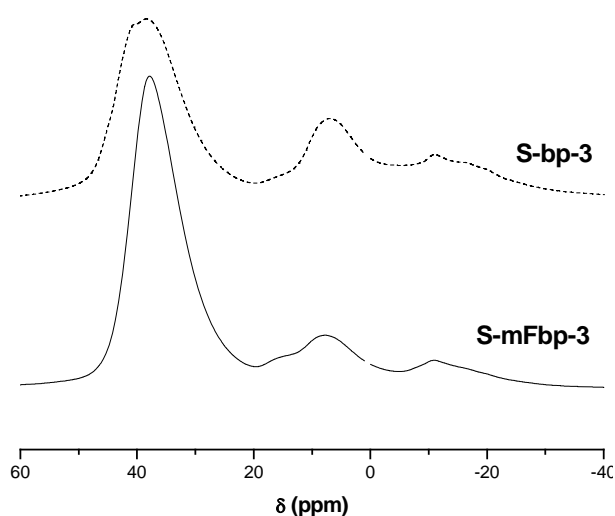


Figura 5.12. ²⁷Al MAS-RMN de las muestras S-bp- 3 (línea punteada) y S-mFbp-3 (línea continua).

La incorporación de los átomos de silicio en los sólidos SAPO, a través de los dos posibles mecanismos de sustitución MS2 y MS3, se estudió por ²⁹Si-MAS-RMN (Figura 5.13). No se observan claras diferencias entre los sólidos obtenidos con bp o mFbp. En ambos casos aparece una señal ancha, compleja y asimétrica entre -85 y -120 ppm, centrada aproximadamente a -105 ppm, correspondiente a la envolvente de la suma de todos los posibles entornos de silicio, desde -89 ppm (Si(4Al)) a -110 ppm (Si(0Al))⁶. Ambos espectros contienen señales a -89 y a -110 ppm, lo cual demuestra que la sustitución del silicio tuvo lugar a través de los dos posibles mecanismos durante el proceso de síntesis. Sin embargo, la mayor intensidad de la señal en la región de campos altos (desplazamientos más

negativos) indica la mayor tendencia de la sustitución del silicio vía combinación de los dos mecanismos MS2 y MS3, y por tanto la formación de islas (dominios) de silicio.

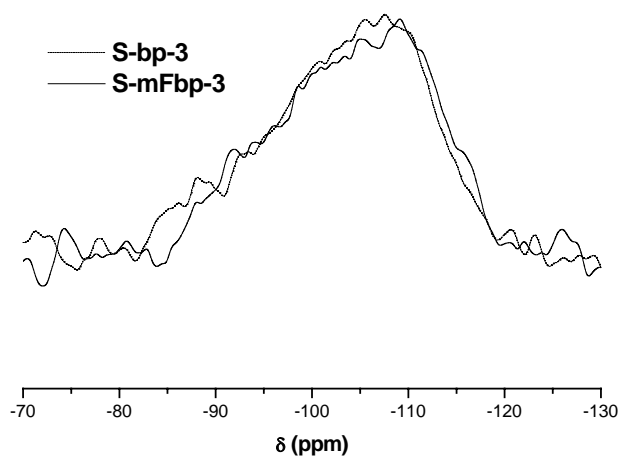


Figura 5.13. ^{29}Si -MAS-RMN de las muestras S-bp-3 (línea punteada) y S-mFbp-3 (línea continua).

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES), encontrándose una incorporación de 5,9 y 3,3 % en porcentaje atómico de silicio (referido a $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$) para las muestras de S-bp-3 y S-mFbp-3, respectivamente. Si asumimos que todo el silicio se incorpora en la fase AFI, se obtendrían unos valores de 1,4 y 0,8 átomos de silicio por celda unidad, respectivamente. No obstante, es probable que el material amorfo que acompaña a los sólidos, especialmente en la muestra S-bp-3, contenga también silicio. Por tanto, en principio no se pueden extrapolar esos valores al contenido en silicio de los cristales de SAPO-5, sobre todo en el caso de la muestra S-bp-3, que posee un mayor contenido en amorfo. En cualquier caso la cantidad de silicio incorporada es bastante inferior a la cantidad de silicio en el gel, que era en torno a 3 átomos de silicio por celda unidad.

La composición química y la homogeneidad en la composición de las muestras se determinaron por SEM-EDX, analizando la composición de cada cristal. Los análisis de varios cristales se presentan en la Tabla 5.5. La distribución de silicio es bastante heterogénea, sobre todo en la muestra S-bp-3. La muestra S-mFbp-3 parece ser más homogénea, lo que concuerda con la mayor cristalinidad observada previamente por DRX. En general, la relación atómica de fósforo es menor que la de aluminio, y se cumple que $(\text{P}+\text{Si}) > \text{Al}$, lo que confirma los mecanismos de sustitución de silicio propuestos. El

contenido promedio en silicio en los cristales de SAPO-5 es similar en ambos casos, en torno a 1,5 átomos por celda unidad. Se considerará estos valores como la medida más real de contenido en silicio del SAPO-5.

Tabla 5.5. Composición de los sólidos SAPO determinada por SEM-EDX (átomos por celda unidad). Se presentan análisis de diversos cristales de las muestras. El valor medio por c. u. se presenta en negrita (referido a 24 átomos T).

S-bp-3			S-mFbp-3		
Si	Al	P	Si	Al	P
4,1	8,5	11,4	1,9	11,1	11,0
0,1	12,2	11,7	1,2	11,7	11,1
2,5	12,6	9,0	1,6	11,6	10,8
0,0	12,1	11,9	2,0	12,0	10,0
0,9	11,2	11,9	0,0	12,1	11,9
0,2	12,2	11,7	1,3	12,0	10,7
0,5	11,1	12,4	0,9	11,7	11,4
1,4	12,2	10,4	0,8	11,2	12,0
3,1	11,0	10,0	0,0	12,2	11,8
0,9	11,8	11,3			
2,4	12,4	9,2			
1,5	11,6	11,0	1,4	11,7	10,9

Por último, la morfología cristalina se estudió por SEM (Figura 5.14). Se forman agregados cristalinos esféricos en ambos casos. En el caso de la muestra S-bp-3, se observa la presencia abundante de material amorfo (sin morfología cristalina definida). Los cristales que conforman los agregados en la muestra S-mFbp-3 tienen forma de placas apiladas unas sobre otras.

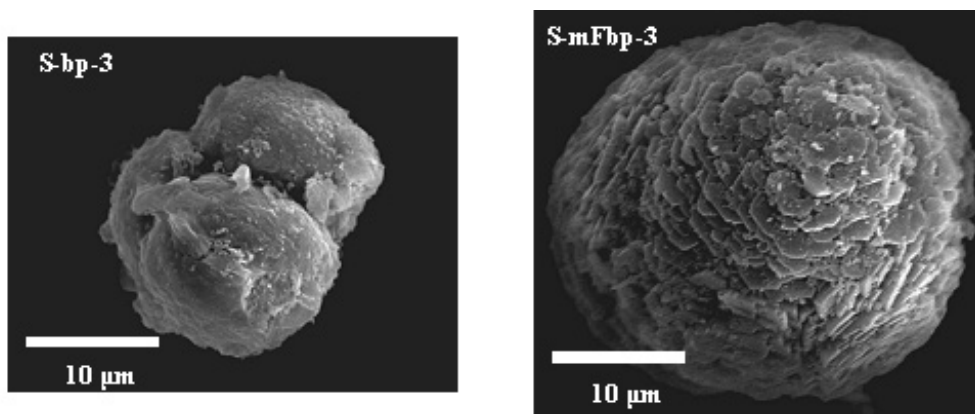


Figura 5.14. Micrografías SEM de las muestras de SAPO obtenidas con bp y mFbp.

Los resultados presentados hasta el momento nos permiten concluir que el flúor influye decisivamente en la capacidad de la bencilpirrolidina para dirigir la síntesis de la estructura microporosa AFI. Se ha demostrado que el flúor en posición meta del anillo mejora notablemente la capacidad de la molécula para dirigir la síntesis de esta estructura. Sin embargo, el flúor en posición orto del anillo bencénico atenúa esa capacidad de actuar como ADE, y en posición para imposibilita esa dirección de estructura. Este efecto es más marcado cuando el gel contiene silicio.

5.3. SÓLIDOS ALPO Y SAPO: RESULTADOS COMPUTACIONALES.

El siguiente objetivo consistió en tratar de explicar por medio de un estudio computacional los resultados experimentales obtenidos previamente. Como ya se comentó en el capítulo III, la metodología computacional consta de dos tipos de estudios: primero se estudiaron las moléculas en vacío por métodos DFT, y seguidamente, a través de métodos de mecánica molecular, se estudiaron las moléculas en el interior de la estructura AFI. Se tuvo que establecer un modelo en donde el orden de la efectividad de las moléculas para actuar como agentes directores de la estructura AFI, se correspondiese con el orden experimental previamente obtenido, es decir, mFbp > bp > oFbp > pFbp.

5.3.1 ESTUDIOS “AB INITIO” DE LAS MOLÉCULAS EN VACÍO.

El procedimiento computacional de minimización energética (ME) que se llevó a cabo está descrito en el capítulo III, (sección 3.2.1). Se ha atendido a las posibles diferencias entre los distintos derivados en la carga atómica del nitrógeno, esto es, la basicidad de la molécula, y en la geometría molecular. El estudio se comenzó determinando el efecto de la presencia de flúor en moléculas más sencillas, tolueno y bencilamina para, a continuación, estudiarlo en la bencilpirrolidina. Se estudió también el efecto de la protonación de la molécula y el efecto de la presencia de agua en la geometría molecular.

5.3.1.1. Tolueno.

En la Figura 5.15 se muestra la geometría molecular de los cuatro derivados tras la optimización geométrica. La presencia del átomo de flúor en cualquiera de las posiciones no afecta a la geometría de la molécula, pues el grupo metilo está lo bastante lejos del átomo de flúor, incluso cuando éste se encuentra en posición orto, como para interaccionar con él. La carga atómica del carbono metílico es similar en los cuatro casos (Tabla 5.6).

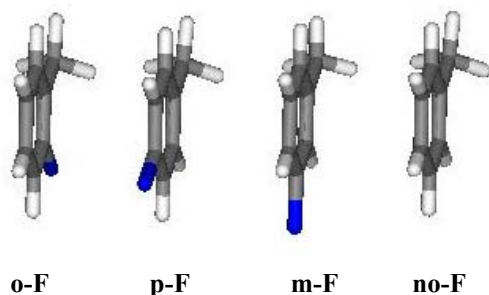


Figura 5.15. Geometría molecular del tolueno y sus derivados fluorados tras la ME.

Cabría esperar un doble efecto del flúor en la distribución de carga: un efecto resonante dador cuando éste se encuentre en posiciones orto y para, y un efecto inductivo atractor, mayor cuanto más cercano esté al átomo en cuestión. Únicamente se aprecia un cierto efecto inductivo atractor en el caso de flúor en orto, que es el más cercano al carbono, retirándole densidad electrónica, aunque

este efecto es pequeño. No se aprecian, en cualquier caso, posibles efectos resonantes de los derivados en posiciones orto o para.

Tabla 5.6. Carga Mulliken de los derivados de cada una de las moléculas estudiadas por DFT.

Molécula (Átomo)	Tolueno (C)	Bencilamina (N)	Bencilamonio (N)	Bencilpirrolidina (N)	Bencilpirrolidinio (N)
Sin-flúor	-0,300	-0,460	-0,289	-0,375	-0,386
Orto-flúor	-0,285	-0,434	-0,299	-0,361	-0,394
Meta-flúor	-0,300	-0,465	-0,289	-0,385	-0,384
Para-flúor	-0,300	-0,460	-0,290	-0,384	-0,383

5.3.1.2. Bencilamina.

Se estudió a continuación el efecto de la presencia de los átomos de flúor sobre un grupo amino, en la misma posición que ocupará en la bencilpirrolidina.

De nuevo únicamente en la molécula con el flúor en posición orto se altera ligeramente la carga atómica del nitrógeno, aunque las diferencias son pequeñas (Tabla 5.6);

se aprecia un efecto inductivo atractor de carga por parte del flúor en posición orto. Por tanto, parece que la basicidad de la molécula no se va a ver notablemente afectada por la presencia de los átomos de flúor.

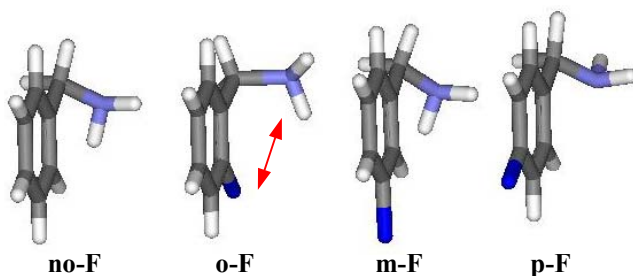


Figura 5.16. Geometría molecular de la bencilamina y sus derivados fluorados tras la ME.

Sin embargo, la geometría molecular (Figura 5.16) sí se ve afectada por la presencia de flúor en posición orto. En este caso, la proximidad de los átomos de flúor y nitrógeno provoca una repulsión entre sus pares electrónicos no enlazantes que obliga al grupo amino (-NH₂) a alejarse de ese átomo de flúor, como se aprecia claramente en la figura (flecha roja). Las geometrías moleculares de los otros tres derivados son exactamente iguales. Los átomos de hidrógeno enlazados al N en la molécula de pFbp se encuentran rotados con respecto a las demás; no obstante, esto depende de la conformación inicial de la que se parta, pero no afecta a la geometría molecular final.

Parece, por tanto, que el flúor no afecta notablemente a la basicidad de la molécula, pero sí a la geometría molecular cuando se encuentra en posición orto.

5.3.1.3. Bencilamonio.

Puesto que el pH del gel de síntesis de los aluminofosfatos es bastante ácido (3-3,5), es razonable pensar que las moléculas orgánicas se encuentren en estado protonado en este medio. Por ello, se realizó el mismo estudio que con la bencilamina, pero esta vez protonada en el átomo de nitrógeno (bencilamonio).

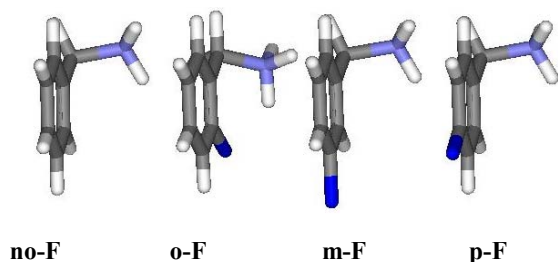


Figura 5.17. Geometría molecular del bencilamonio y sus derivados fluorados tras la ME.

Las cargas atómicas son de nuevo muy parecidas entre los cuatro derivados, con la única diferencia, como siempre, en el ortofluorobencilamonio, aunque en este caso la carga es ligeramente más negativa (Tabla 5.6).

Las geometrías moleculares son muy similares salvo en el orto-fluoro derivado (Figura 5.17). Sin embargo, en este caso el efecto es el contrario que en la bencilamina: el grupo amino se aproxima al flúor, pues ahora el nitrógeno no posee un par electrónico no enlazante, sino que está protonado, y posee por tanto un protón susceptible de formar un enlace de hidrógeno con el flúor, lo que provoca una aproximación de ambos átomos entre sí.

5.3.1.4. Bencilpirrolidina.

Se procedió finalmente al estudio de la bencilpirrolidina y sus derivados fluorados. La carga atómica de los átomos de nitrógeno, y por tanto, la basicidad de las moléculas, es muy similar en todos los casos, con la misma pequeña diferencia que en casos anteriores en el orto-fluoro derivado (Tabla 5.6).

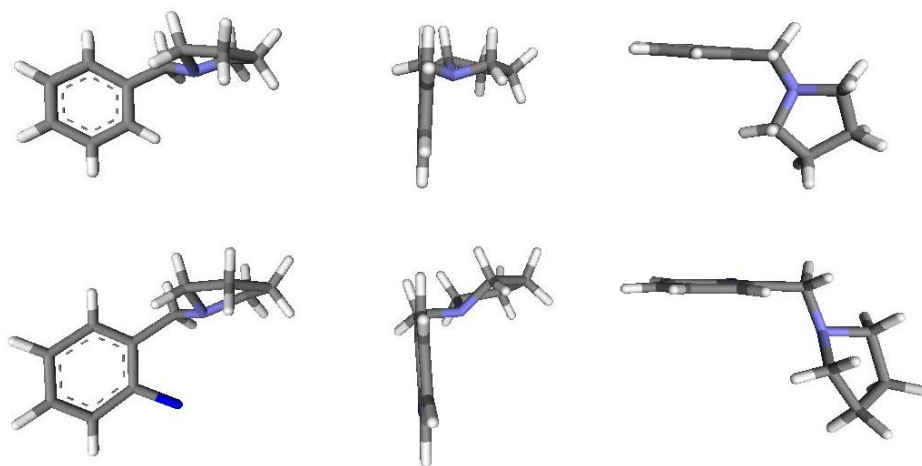


Figura 5.18. Geometría molecular (desde 3 perspectivas diferentes) de la bencilpirrolidina (arriba) y ortofluorobencilpirrolidina (abajo) tras la ME.

La Figura 5.18 muestra la geometría final de las moléculas de bencilpirrolidina y ortofluorobencilpirrolidina; la de los derivados meta- y para-fluorados es igual que la del no-fluorado. El efecto del flúor es el mismo que en los casos anteriores: su presencia en posición orto provoca una repulsión electrónica entre los pares electrónicos no enlazantes de los átomos de nitrógeno y flúor que da lugar a un distanciamiento entre los mismos, es decir, un alejamiento del anillo pirrolidínico, lo cual modifica notablemente la geometría molecular.

Sin embargo, la presencia de flúor en posiciones meta y para no afecta a la geometría conformacional de la molécula.

5.3.1.5. Bencilpirrolidinio.

Se estudió a continuación la bencilpirrolidina y sus derivados fluorados en estado protonado. La carga de todos los cationes es similar, ligeramente más negativa en el caso del orto-fluoro derivado, igual que ocurrió con el bencilamonio (Tabla 5.6). Las diferencias de energía entre las moléculas en estado protonado y neutro son $-0,383$, $-0,386$, $-0,378$ y $-0,380$ hartrees para la bencilpirrolidina y sus derivados orto-, meta- y para-fluorados, respectivamente. Estos valores son muy similares entre sí, lo que confirma el similar carácter básico de los cuatro derivados.

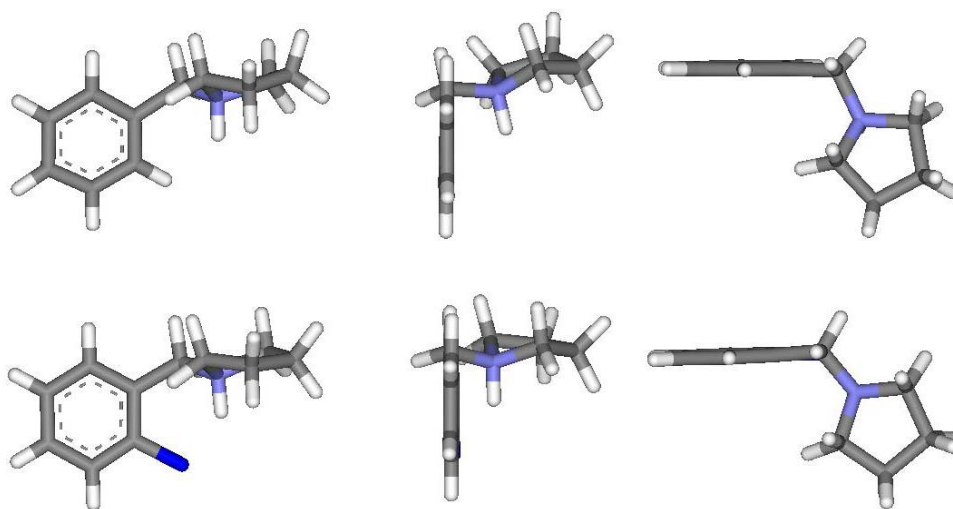


Figura 5.19. Geometría molecular del bencilpirrolidinio (arriba) y ortofluorobencilpirrolidinio (abajo) tras la ME.

La geometría molecular del derivado ortofluorado es ligeramente diferente. Al igual que ocurrió con el bencilamonio, el efecto es el contrario que el de la molécula neutra: la posibilidad de formación de un enlace de hidrógeno entre el protón enlazado al átomo de nitrógeno y el flúor en posición orto provoca una atracción entre ambos átomos (N y F) (Figura 5.19), disminuyendo el ángulo formado entre el anillo bencénico y el pirrolidínico. La conformación de los derivados meta y para-fluorados es la misma que la del no-fluorado.

Es importante destacar que en esta serie de cálculos computacionales se ha estudiado sólo una de las posibles conformaciones moleculares de la bencilpirrolidina como ejemplo. No obstante, esta molécula posee dos enlaces sencillos con libertad de giro (en el metileno puente), los cuales darán lugar a una gran variedad de conformaciones diferentes. Sin embargo, debido al elevado coste computacional asociado a estos cálculos, no se ha abarcado el estudio de todas las conformaciones posibles. Los estudios aquí presentados pretenden dar una idea general del efecto electrónico del flúor en la molécula.

5.3.1.6. Efecto de la presencia de agua.

Finalmente, se estudió el efecto de la presencia de agua sobre la geometría molecular, ya que la síntesis de los materiales microporosos se realiza en presencia de agua. Para ello, se incluyó de manera explícita una molécula de agua próxima a los átomos de la molécula de ADE más susceptibles de interactuar con ella, es decir, los átomos del grupo amino, y se optimizó la geometría del sistema. Este cálculo se realizó para el bencilpirrolidinio y el ortofluorobencilpirrolidinio.

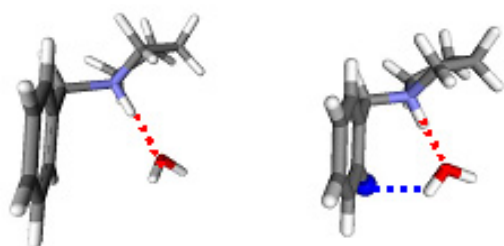


Figura 5.20. Conformación del bencilpirrolidinio (izquierda) y del ortofluorobencilpirrolidinio (derecha) tras la ME en presencia de una molécula de agua.

En la Figura 5.20 se presentan las geometrías finales de ambos sistemas. Se pueden observar diferencias entre ambas moléculas debidas a la presencia del agua. En ambos casos, el átomo de oxígeno de la molécula de agua interacciona con el protón ácido enlazado al nitrógeno de la amina (línea roja). Sin embargo, en el caso del ortofluorobencilpirrolidinio, también se establece una fuerte interacción entre el otro átomo de hidrógeno del agua y el

átomo de flúor en posición orto (línea azul). La existencia de estas nuevas interacciones evita la formación del enlace de hidrógeno entre el flúor y el protón enlazado al nitrógeno. De este modo, el efecto atractivo que producía el flúor en la geometría molecular del ortofluorobencilpirrolidinio (Figura 5.19, abajo) desaparece en presencia de agua y, por tanto, la geometría de ambas moléculas es similar (Figura 5.20).

Este estudio preliminar de las moléculas en vacío nos permite concluir, por una parte, que la razón de la distinta actividad de las moléculas como ADE en la síntesis de la estructura AFI no se debe a una eventual diferencia de basicidad entre las moléculas fluoradas y las no fluoradas, ya que el flúor no afecta notablemente al carácter ácido/básico de las moléculas. Por otra parte, también se concluye que la presencia de flúor en posiciones meta y para no afecta a la geometría molecular, tanto si las moléculas están protonadas como si no lo están. Sin embargo, parece que sí lo hace de manera importante cuando el flúor se encuentra en posición orto, ya que está más próximo al anillo pirrolidínico. Por tanto, al estudiar la capacidad del derivado ortofluorado para actuar como ADE, habrá que atender también a los efectos de las interacciones intramoleculares entre el flúor y el anillo pirrolidínico.

5.3.2. ESTUDIO POR MECÁNICA MOLECULAR DEL EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA.

A continuación se procedió al estudio por métodos basados en la mecánica molecular de la capacidad que presentan las distintas moléculas para dirigir la síntesis de la estructura del AIPO-5.

Antes de nada, conviene aclarar que no está bien definido el estado de protonación de las moléculas orgánicas en el interior de las estructuras cristalinas, al menos en ausencia de metales divalentes en la red. Se intentó determinar por espectroscopía infrarroja (IR) el estado de protonación de estas moléculas en el interior de la estructura AFI, pero no fue posible debido a la baja intensidad de las señales asociadas al grupo R_3N-H^+ . Se decidió considerar las moléculas en estado neutro. No obstante, para confirmar los resultados, los cálculos se repitieron para las moléculas en estado protonado, usando el método de balance de carga global descrito en el capítulo III (sección 3.2.2), y se obtuvieron resultados similares. Se presentarán a continuación los resultados con las moléculas en estado neutro.

5.3.2.1. Procedimiento computacional.

Se ha empleado una combinación de técnicas de simulación de mecánica molecular, incluyendo procedimientos de Monte Carlo (MC), minimización energética (ME) y dinámica

molecular (DM). Las características generales de los modelos empleados se describen en la sección 3.2.2.

Con el fin de asegurar la inclusión de todas las interacciones entre las moléculas, se aplicaron condiciones periódicas de contorno (PBC), excepto en los casos especificados, donde se usaron modelos tipo “cluster”. Se han estudiado diversos modelos en orden creciente de complejidad.

En el primer modelo se incluyó solamente una molécula ADE en una supercelda de la estructura AFI, consistente en 2x2x3 celdas unidad (c. u.), para tratar de estudiar la interacción de una única molécula con la red, sin incluir efectos de empaquetamiento. Las moléculas se introdujeron a través de un procedimiento de Monte Carlo (en un colectivo microcanónico, fijando el número de moléculas a 1 y la temperatura a 0 °C, 273 K). Este primer cálculo supone la inserción de la molécula rígida, en la conformación obtenida anteriormente por el método DFT. A continuación la molécula fue optimizada, proceso en el cual no es rígida, sino que puede variar su conformación (modelo 1ADE).

El siguiente paso consistió en estudiar el empaquetamiento entre las moléculas. Partiendo de la estructura optimizada del modelo anterior, se insertó una segunda molécula en la posición requerida. Entonces se simularon 10 ps de DM a 27 °C (300 K) para relajar el sistema. Estas simulaciones de DM se llevaron a cabo sin PBC, usando un cluster de la estructura formado por los átomos de las paredes del canal de 12 miembros, y con una longitud de 5 c. u. a lo largo del eje c, para estudiar el empaquetamiento entre 2 moléculas (modelo 2ADE). Se empleó un modelo similar, pero insertando 6 moléculas en un cluster del canal de 8 c. u. en el eje c, para estudiar el empaquetamiento entre 6 moléculas (modelo 6ADE), relajando las posiciones moleculares por DM (10 ps a 27 °C). Después de estas simulaciones de DM, los sistemas se minimizaron bajo PBC. Con este procedimiento se trató de estudiar el empaquetamiento real entre las moléculas, atendiendo a cómo y a qué distancia se colocan, sin ningún tipo de restricción, ya que no se fijó la densidad de empaquetamiento de las moléculas en el interior de los canales, como ocurre cuando se imponen PBC. El empaquetamiento de las moléculas de bp y mFbp en el modelo 6ADE resultó ser próximo a 4 moléculas por cada 3 c. u. (1,33 moléculas por c. u.). Finalmente, para calcular la energía de interacción definitiva con ese empaquetamiento obtenido, se usó un procedimiento de “*simulated annealing*”, construyendo un sistema de 3 c. u. de AFI, e introduciendo 4 moléculas, bajo condiciones de PBC. Se llevaron a cabo 5 ciclos de “*simulated annealing*”

(ver sección 3.2.2), y se tomó la configuración más estable (de menor energía) (modelo 4ADE-sa).

5.3.2.2. Resultados y discusión.

En la Tabla 5.7 se presentan las energías de interacción para los diferentes modelos propuestos. Las energías de los modelos 1ADE y 4ADE-sa están desglosadas en los términos de Van der Waals y electrostático.

Tabla 5.7. Energías de interacción de los distintos modelos, expresados en energía por molécula de ADE, excepto en el modelo 4ADE-sa, donde está expresado en energía por celda unidad de AIPO (kcal/mol). Las energías de los modelos 1ADE y 4ADE-sa están desglosadas en los términos de Van der Waals y Coulomb.

Molécula	1ADE			2ADE-op	2ADE-enf	4ADE-sa		
	Total	VdW.	Coul.	Total	Total	Total	VdW.	Coul.
bp	-45,5	-42,5	-4,3	-46,12	-45,99	-68,0	-65,1	-3,5
mFbp(1-1)	-48,2	-43,9	-5,7	-47,58	-46,94	-71,4	-64,5	-7,0
mFbp(1-2)	---	---	---	---	-49,50	-73,0	-64,9	-8,4
oFbp	-45,2	-40,2	-5,5	-48,05	-46,53	Inestable	---	---
pFbp	-48,9	-43,4	-6,5	-42,05	-46,79	Inestable	---	---

Inicialmente se estudió la interacción de una sola molécula de ADE con la estructura inorgánica (modelo 1ADE), excluyendo las interacciones ADE-ADE. Todas las moléculas, excepto la oFbp, se colocaron con el anillo bencénico aproximadamente paralelo a la dirección del canal (Figura 5.21, derecha). Sin embargo, la molécula oFbp se encuentra girada con respecto al eje “c” (Figura 5.21, izquierda). Esto es debido a que la conformación de esta molécula es ligeramente distinta, como se encontró previamente en los cálculos de DFT. Si se atiende a las energías de interacción, se observa que la principal contribución energética proviene del término de Van der Waals: el flúor en meta y en para aumenta ligeramente las interacciones de Van der Waals y las electrostáticas. Sin embargo, el flúor en orto disminuye las interacciones de Van der Waals, aunque también aumenta las electrostáticas. En cualquier caso, se observa en la Tabla 5.7 que el orden relativo de las energías calculadas no se corresponde con el orden de capacidad de dirección de estructura

obtenido experimentalmente. Este desacuerdo se debe a que no se han incluido en este primer modelo efectos de empaquetamiento.

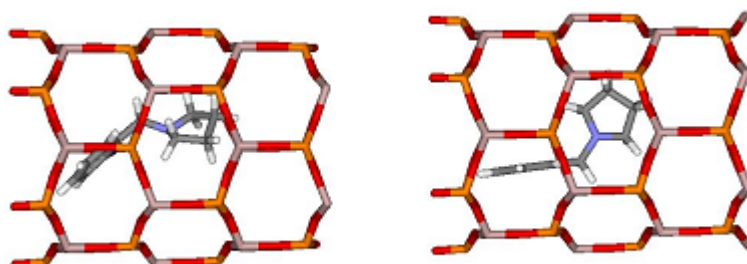


Figura 5.21. Posiciones de la ortofluorobencilpirrolidina (izquierda) y bencilpirrolidina (derecha) tras la simulación de MC y ME (modelo 1ADE).

Antes de proponer nuevos modelos más complejos para estudiar efectos de empaquetamiento entre las moléculas, se intentó determinar si existe una localización óptima de las moléculas a lo largo de la dirección “c” del canal. De este modo, se sabrá si el movimiento de traslación de las moléculas a lo largo del eje longitudinal del canal está restringido.

Para este estudio, se optimizó la geometría de las moléculas en diferentes posiciones a lo largo del canal de la estructura, fijando la coordenada z del átomo de nitrógeno en los valores de 0, 0,25, 0,5 y 0,75 c. u. (en coordenadas fraccionarias) a lo largo del eje c . La variación de la energía de interacción se presenta en la Figura 5.22. Las diferencias de energía observadas oscilan alrededor de 5-6 kcal/mol por molécula. Como se puede observar en la figura, existe en efecto una posición óptima a lo largo de la dirección “c” del canal, cuando el plano definido por el anillo bencénico interseca de manera aproximadamente perpendicular al centro del plano definido por los anillos de 6 miembros del canal. Esta posición equivale a las posiciones $z = 0,0$ y $z = 0,5$ (Figura 5.22, arriba-derecha), que es la misma que se encontró en las moléculas de bp, mFbp y pFbp en el modelo 1ADE (Figura 5.21, derecha).

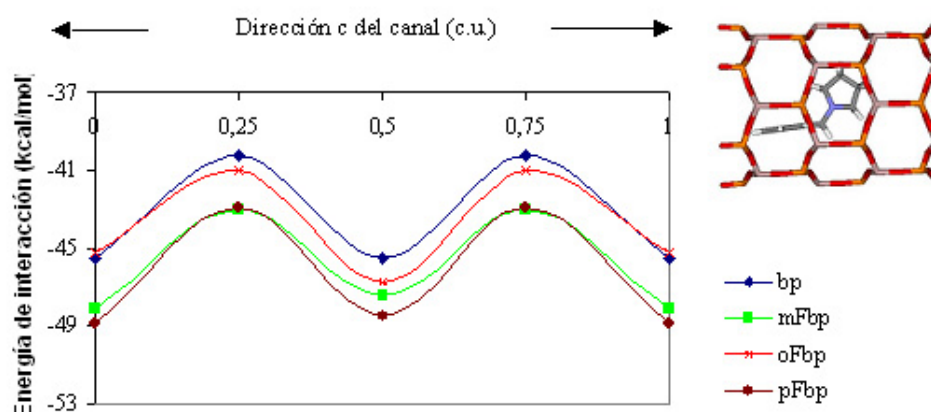


Figura 5.22. Diagrama de energía correspondiente a la traslación de las distintas moléculas a lo largo de 1 c. u. en la dirección “c” del canal. La energía de interacción viene expresada en kcal/mol. Arriba-derecha: posición más estable: $z = 0,0$.

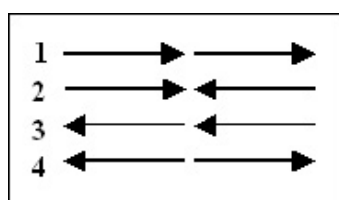


Figura 5.23. Cuatro posibles aproximaciones de dos moléculas de SDA.

A continuación, se procedió al estudio del empaquetamiento de las moléculas de ADE. Existen cuatro posibilidades de aproximar dos moléculas entre sí, como se indica en la Figura 5.23: pueden hacerlo con los anillos bencénicos enfrentados entre sí (2 y 4) o no (1 y 3). Las orientaciones 1 y 3 son equivalentes, y serán referidas como el modelo 2ADE-op, mientras que la 2 y la 4 constituirán el modelo 2ADE-enf. Se realizó un primer estudio del

empaquetamiento por simulaciones de MC, insertando en este caso dos moléculas en lugar de una. Sin embargo, esta metodología computacional no resultó válida para estudiar las distintas orientaciones posibles para el empaquetamiento de dos moléculas, ya que no permitía obtener esas orientaciones previamente comentadas, debido probablemente a la rigidez impuesta a las moléculas. Así pues, se propuso un nuevo protocolo computacional (modelo 2ADE), con el fin de poder estudiar las distintas orientaciones de empaquetamiento, que consistió en insertar manualmente la segunda molécula en la orientación adecuada, relajar las posiciones de las moléculas por DM y finalmente optimizar por ME el sistema completo.



Figura 5.24. Dos posibles aproximaciones de los ADEs: en lados opuestos (izquierda: modelo 2ADE-op) o enfrentados entre sí (derecha: modelo 2ADE-enf).

Las dos posibilidades de empaquetamiento (modelos 2ADE-op y 2ADE-enf) fueron estudiadas por el procedimiento de DM para los cuatro derivados (Figura 5.24). Es importante destacar que, en el modelo 2ADE, la densidad de empaquetamiento (es decir, el número de moléculas por celda unidad) no está restringida por condiciones periódicas de contorno (PBC); las moléculas se relajarán durante la DM y se colocarán a la distancia óptima entre ellas.

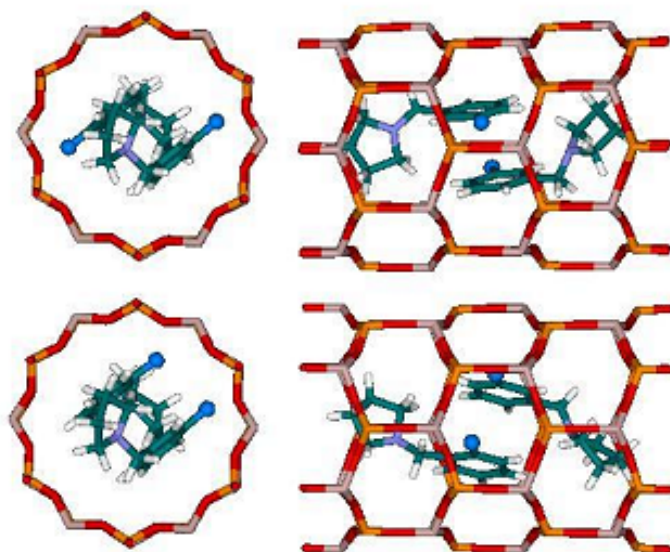


Figura 5.25. Dos posibles orientaciones de los átomos de flúor: en lados opuestos (arriba, mFbp(1-2) o en el mismo lado (abajo, mFbp(1-1)).

Los resultados de las energías de interacción se presentan en la Tabla 5.7. En el caso de mFbp, se han estudiado dos posibles orientaciones: con los átomos de flúor en el mismo lado (mFbp(1-1)) o en lados opuestos (mFbp(1-2)) con respecto al eje molecular (Figura 5.25).

Se analizarán en primer lugar los resultados de bp. Las energías de interacción por molécula de ADE en las dos aproximaciones son similares (Tabla 5.7), pero no así la densidad de empaquetamiento. Las posiciones finales de las dos moléculas de bp tras la DM y ME se presentan en la Figura 5.26. En el modelo 2ADE-op, el empaquetamiento no es efectivo (menor de 1 molécula por c. u.) puesto que las moléculas no “encajan” bien (Figura 5.26, izquierda). Sin embargo, en el modelo 2ADE-enf, el empaquetamiento obtenido es mayor de 1 molécula por c.u., debido a que el acoplamiento entre ambas moléculas es muy eficaz, al colocarse los anillos bencénicos paralelos el uno al otro (Figura 5.26, derecha). Este cambio de orientación no implica una mayor energía de interacción por molécula, (Tabla 5.7, las energías de interacción por molécula en ambas aproximaciones son similares), pero sí modifica sustancialmente la densidad de empaquetamiento (número de moléculas por c. u.) y por tanto la energía de interacción total por cantidad de material AlPO (por c. u.). A este nuevo concepto de energía nos referiremos como *densidad de energía de interacción*. En general, la síntesis de materiales microporosos se suele llevar a cabo empleando un gran exceso de moléculas de ADE. Por tanto, la concentración de estas especies no es un factor limitante en la reacción: siempre hay un excedente de moléculas presentes en el gel de síntesis que no se incorporará finalmente en la estructura. Esto, unido al diferente empaquetamiento que pueden adoptar las moléculas orgánicas en el interior de las redes microporosas, hace que sea más conveniente, para evaluar las energías de interacción de los ADEs, tratar con el concepto de densidad de energía de interacción, puesto que incluye, no sólo las energías de interacción entre una molécula de ADE y la red y entre moléculas de ADE, sino también efectos debidos a la diferente densidad de empaquetamiento de las moléculas. Así pues, a partir de ahora nos referiremos a la densidad de energía de interacción para evaluar la capacidad que presentan las moléculas al dirigir síntesis de estructuras microporosas.

En el modelo 2ADE-enf (Figura 5.26, derecha), las moléculas se empaquetan eficientemente formando dímeros, e imponiendo una densidad de empaquetamiento de 2 moléculas por cada 1,5 c. u. (1,33 moléc/c. u.). Durante la simulación de DM, se observa que

las moléculas se disponen rápidamente en la conformación dimérica al comienzo de la simulación, permaneciendo en la misma configuración durante el resto del tiempo. El único movimiento que se puede observar es la rotación del dímero completo alrededor del eje *c*.

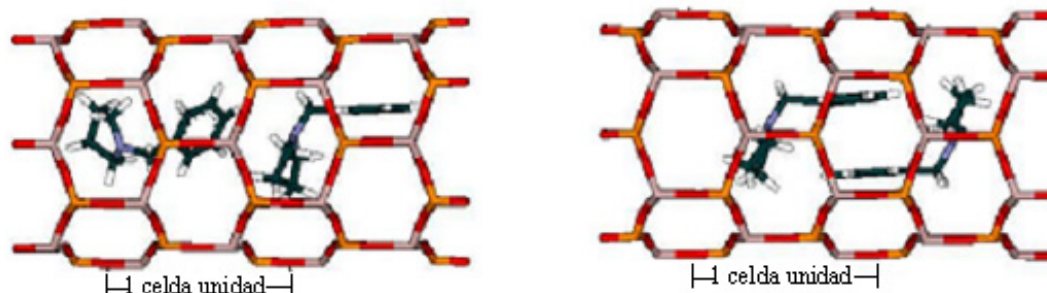


Figura 5.26. Posición de las moléculas de bp tras la DM y ME en el modelo 2ADE-op (izquierda) y 2ADE-enf (derecha).

La formación de estos dímeros no contradice el resultado previamente señalado de que existe una posición óptima de la molécula a lo largo del eje “*c*” (Figura 5.22). La conformación dimérica permite que ambas moléculas se coloquen en esa posición más estable, con los planos de los anillos bencénicos apuntando al centro de los anillos de 6T del canal (Figura 5.26, derecha). La única salvedad es que una está girada 180° según el eje “*y*” con respecto a la otra. A la luz de estos resultados, proponemos que la dirección de estructura de este tipo de moléculas en la síntesis de la red microporosa AFI tendrá lugar a través de la formación de estos dímeros altamente empaquetados con los anillos bencénicos paralelos entre sí.

A continuación se realizó este mismo estudio con las moléculas fluoradas, para determinar si eran capaces de formar esos dímeros necesarios para la dirección de estructura. Tras la DM y ME, se obtiene el mismo empaquetamiento con las moléculas de mFbp (ambas orientaciones mFbp(1-1) y mFbp(1-2) (Figura 5.27, arriba)) en forma de dímeros altamente empaquetados. De nuevo, los dímeros se forman al comienzo de la simulación y, una vez formados, permanecen en la misma configuración, rotando alrededor del eje “*c*”. De las dos posibles orientaciones de los átomos de flúor (Figura 5.25), la más estable es la mFbp(1-2) (Tabla 5.7), ya que al estar los átomos de flúor en lados opuestos se minimiza la repulsión

electrostática entre ellos. Por tanto, la presencia de flúor en posición meta no impide la formación de los dímeros altamente empaquetados.

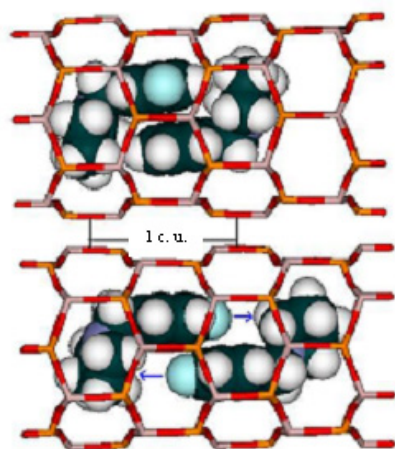


Figura 5.27. Posición de las moléculas de mFbp(1-2) (arriba) y pFbp (abajo) tras la DM y ME.

Sin embargo, al estudiar los dímeros formados por dos moléculas de pFbp, se encontraron diferencias con respecto a las moléculas anteriores. El alto empaquetamiento obtenido con las moléculas de bp y mFbp, no se consigue en el caso de la de pFbp. La disposición final de las moléculas de pFbp tras la DM y ME se presenta en la Figura 5.27 (abajo). Éstas quedan separadas entre sí, disminuyendo considerablemente la eficacia de empaquetamiento. Nada más comenzar la simulación, las moléculas se alejan entre sí, evitando la formación de los dímeros altamente empaquetados. Esta separación entre ambas moléculas se debe a una fuerte repulsión intermolecular generada por la disposición

enfrentada de los átomos de flúor en posición para (Figura 5.27, abajo), que hace que sea inestable la configuración en forma de dímeros: se genera un espacio vacío entre las moléculas que disminuye la densidad de empaquetamiento, y con ello la energía de interacción por c. u. La inestabilidad de los dímeros de pFbp explicaría la incapacidad que presenta esta molécula para dirigir la síntesis de la estructura AFI, ya que son estos dímeros los que en realidad van a dirigir la síntesis del material microporoso.

Por último se estudió el empaquetamiento en forma de dímeros de las moléculas de oFbp. En la Figura 5.28 se presenta la conformación final de las moléculas de oFbp tras el cálculo. Se observa que tampoco es tan efectivo como en los casos de bp y mFbp. Sin embargo, en este caso se debe a la orientación que adoptan los anillos pirrolidínicos de la molécula, que no se colocan perpendicularmente a la dirección del canal, tal y como ocurría con las

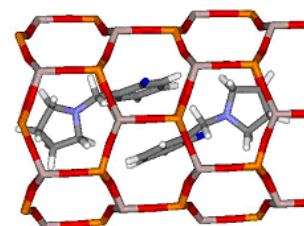


Figura 5.28. Posición final de las moléculas de oFbp tras la DM y ME.

moléculas de bp y mFbp, lo que hace que el empaquetamiento sea menos eficaz. Esto se debe a la repulsión que se establece entre el átomo de flúor y los átomos del anillo saturado cuando éste se coloca perpendicular al canal (Figura 5.29, señalado con una flecha roja). Este resultado concuerda con la conclusión obtenida en el estudio realizado previamente por métodos DFT de la influencia del flúor en posición orto sobre la geometría molecular. Así, la conformación estable de la molécula de oFbp, obtenida al relajarse en la DM, posee el anillo pirrolidínico paralelo a la dirección del canal (Figura 5.29, abajo). En el estudio por DFT se observó que el efecto del flúor sobre la geometría molecular dependía del estado de protonación de la molécula. Por este motivo, el estudio de DM se repitió para la molécula protonada, llegando a los mismos resultados, ya que la conformación dimérica no podía ser estabilizada por una interacción entre el protón unido al nitrógeno y el flúor.

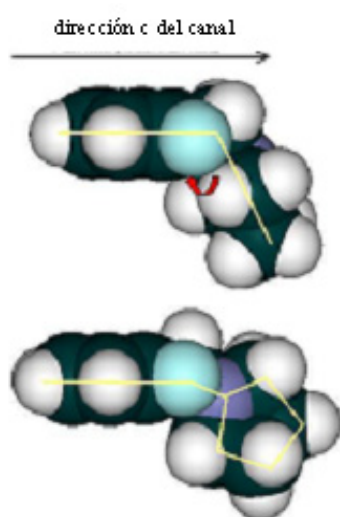


Figura 5.29. Conformación de las moléculas de oFbp; arriba, en la geometría de bp y mFbp necesaria para la formación de dímeros altamente empaquetados; abajo, en su conformación estable (tras la DM y ME).

Por último, para comprobar que el peor empaquetamiento de la molécula de oFbp no depende de la conformación inicial de las moléculas, se realizó la misma simulación de DM del dímero de bp, pero partiendo inicialmente de una conformación similar a la conformación final de oFbp, con el anillo pirrolidínico paralelo al canal. Se observó que, independientemente de la situación inicial, el dímero de bp se forma, con la alta densidad de empaquetamiento descrita anteriormente.

Así pues, parece claro que las moléculas se dispondrán formando dímeros debido a que se maximiza el llenado del espacio vacío de los canales, es decir, el empaquetamiento. Además, si se considera el hecho de que durante la síntesis hidrotermal, las moléculas orgánicas se encuentran en un principio en disolución acuosa, es incluso más probable que, al solvatare, estas moléculas adopten la conformación dimérica puesto que, al hacerlo, minimizan la superficie de contacto entre su

parte hidrófoba (anillos bencénicos) con la fase acuosa (Figura 5.30), dejando expuestas al agua las partes más hidrófilas, es decir, el grupo amino.

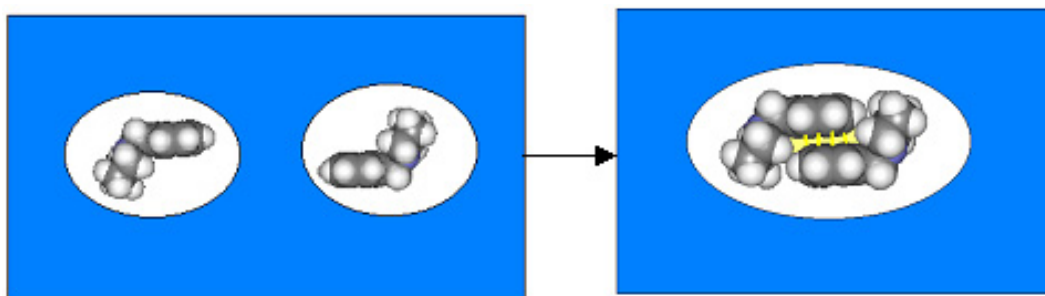


Figura 5.30. Formación de los dímeros en agua, mostrando la menor superficie de contacto en el dímero, y la interacción entre los anillos bencénicos.

Para verificar la formación de estos dímeros, se calculó la energía de dimerización para las moléculas de bp y mFbp en vacío, definida como la diferencia entre la energía del dímero en vacío y 2 veces la energía de una molécula optimizada en vacío. Se obtuvieron unos valores de $-4,96$ y $-5,53$ kcal/mol por dímero de bp y mFbp, respectivamente. El valor negativo de estas energías demuestra que la formación de los dímeros es favorable incluso en vacío, debido a interacciones estabilizantes entre los anillos bencénicos paralelos. Parece, además, que es ligeramente más estable en el caso de las moléculas de mFbp.

Por tanto, se puede concluir que las verdaderas unidades que dirigirán la síntesis de la red microporosa serán estos agregados moleculares en forma de dímeros. Se ha demostrado que las moléculas de bp y mFbp se empaquetan eficientemente como dímeros. Sin embargo, el empaquetamiento dimérico de las moléculas de oFbp es menos efectivo y, finalmente, las moléculas de pFbp no son capaces de formarlos. Este hecho explica la diferente capacidad de estas moléculas para dirigir la síntesis de la estructura AFI: el problema no se refiere sólo a las energías de interacción entre las moléculas y la red inorgánica, sino también y de forma fundamental a la densidad de empaquetamiento. La menor eficacia como ADEs de oFbp y pFbp proviene de su menor capacidad para formar los dímeros, y no de una menor energía de interacción por molécula. Por tanto, sólo queda explicar la mejor capacidad de la mFbp como agente director de la estructura AFI frente a la bp. A partir de ahora se estudiarán sólo las moléculas de bp y mFbp.

El siguiente paso consistió en determinar el empaquetamiento entre dímeros consecutivos, calculando la distancia a la que se colocan uno del otro. Para ello se construyó el modelo 6ADE, descrito en el procedimiento computacional, en el que se incorporaron 6 moléculas de ADE (3 dímeros) en un cluster del canal de la estructura AFI. Se relajaron las

moléculas por DM, estudiando ahora la interacción entre anillos pirrolidínicos de dímeros consecutivos (orientación 4 en Figura 5.23). Entonces se calculó el empaquetamiento midiendo la distancia entre dímeros consecutivos (distancia entre los átomos de nitrógeno, d_1 y d_2 en la Figura 5.31), que resultó ser de 12,76 y 12,83 Å para bp y 12,91 y 12,92 Å para mFbp. Si se normalizan estas distancias al tamaño de una celda unidad en el eje longitudinal del canal (el parámetro “c” en la estructura AFI es de 8,60 Å), los empaquetamientos medios teóricos obtenidos resultan ser de 1,34 y 1,33 moléculas por c. u. para bp y mFbp, respectivamente. Ambos valores, al convertirlos en números enteros de moléculas, corresponden a 4 moléculas por 3 c. u. (2 moléculas (1 dímero) por cada 1,5 c. u. de AFI).

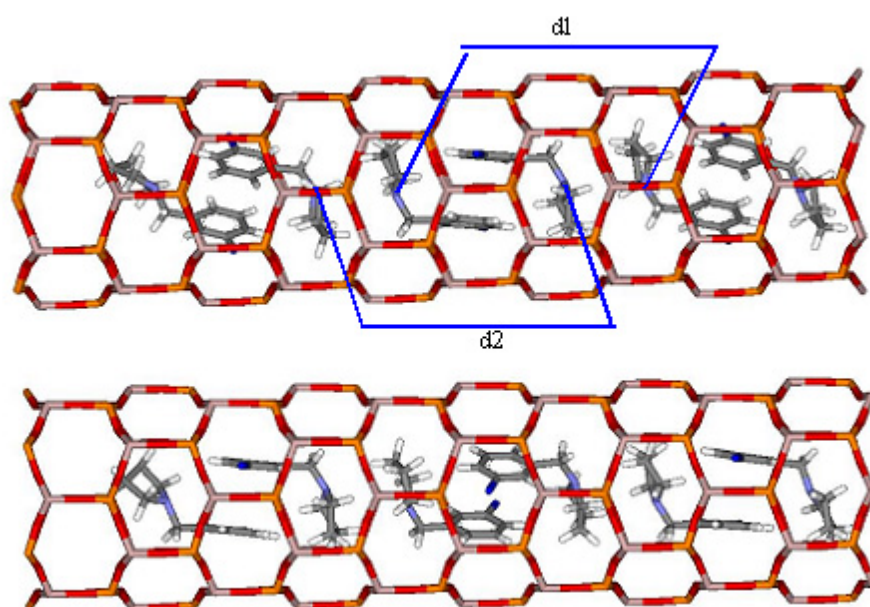


Figura 5.31. Posición final de las moléculas de mFbp(1-2) tras la DM y ME en el modelo 6ADE. Las figuras de arriba y abajo son la misma, pero rotadas 30° alrededor del eje c.

Finalmente, conocido el empaquetamiento teórico de las moléculas, el último paso consistió en calcular de manera precisa las energías de interacción para un modelo periódico (PBC), incluyendo de este modo todas las interacciones posibles entre las moléculas de ADE. Para ello se propuso el modelo 4ADE-sa, siguiendo el protocolo del “*simulated annealing*” descrito anteriormente. Se construyó una supercelda compuesta por 3 c. u. a lo largo del eje c, y se introdujo en ella 4 moléculas de ADE (2 dímeros), preservando de este

modo el empaquetamiento teórico calculado. Las energías finales se presentan en la Tabla 5.7 (modelo 4ADE-sa), y la localización de las moléculas en Figura 5.32 (la de las moléculas de bp es exactamente la misma que la de mFbp). Las energías de Van der Waals son similares en ambos sistemas, con bp y mFbp. La diferencia proviene del término electrostático: la presencia de flúor en posición meta en la mFbp polariza el enlace C-F, generando un átomo de carbono con densidad de carga positiva y el de flúor con densidad negativa ($C^{\delta+}-F^{\delta-}$), y provocando así una estabilización adicional debido a una mayor interacción electrostática con la red. Esta interacción es máxima cuando los átomos de flúor se colocan en lados opuestos (mFbp(1-2)), ya que se minimiza la repulsión electrostática entre ellos. Estos resultados explican por qué la mFbp dirige más eficientemente la síntesis de la estructura AFI que la bp. Se repitieron los mismos cálculos con las moléculas protonadas, obteniendo resultados similares.

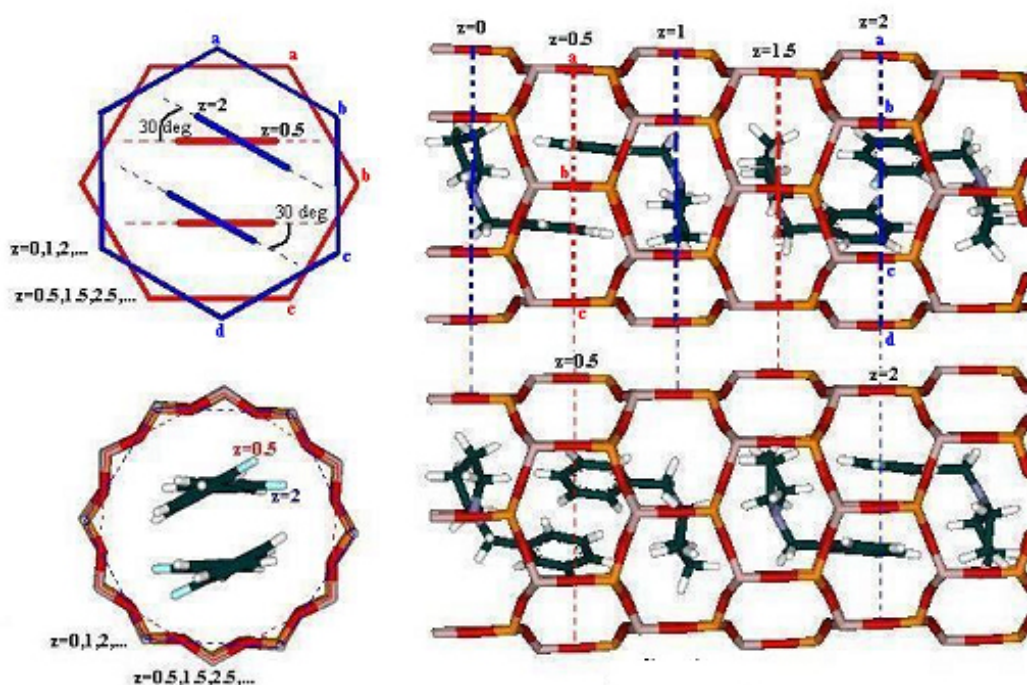


Figura 5.32. Localización final de las moléculas de ADE de mFbp(1-2) en el modelo 4ADE-sa. Derecha: dos vistas del sistema mFbp-AFI, rotadas 30° entre sí, mostrando cómo siempre los anillos bencénicos apuntan al centro de los anillos de 6T del canal. Izquierda: vista esquemática del canal de AFI y su relación con la posición de los anillos planos bencénicos de los ADE (arriba), y su proyección real (abajo) perpendicular al eje c.

Es importante destacar la orientación final adoptada por las moléculas. Dímeros consecutivos se encuentran rotados un ángulo de 30° con respecto al anterior, tanto en los sistemas con las moléculas de bp como de mFbp. Esta orientación es necesaria para preservar la conformación más estable comentada anteriormente de las moléculas con los átomos en meta del anillo aromático apuntando aproximadamente al centro de anillos de 6T del canal (Figura 5.22). Los anillos consecutivos de 12 miembros que conforman el canal de AFI (separados por 0,5 c. u. en la dirección c) están rotados entre sí 30° , como se indica en la Figura 5.32 (arriba izquierda, anillos rojos y anillos azules). Puesto que hay 2 dímeros por cada 3 c. u., un dímero se coloca con su centro en un anillo rojo ($z = 0,5$), pero el siguiente se coloca en uno azul ($z = 2$). Así, estos dímeros tienen que rotar a su vez 30° , para preservar esa conformación más estable de los anillos bencénicos apuntando al centro de anillos de 6T del canal. Debido a la simetría hexagonal de la estructura AFI, esta condición también se satisface con ángulos de $(30+n\cdot 60)^\circ$ ($\pm 30, \pm 90, \pm 150, \dots$). Sin embargo, se ha observado que la orientación más estable es aquella con ángulos de $\pm 30^\circ$: esto ha de ser debido a que la interacción entre los anillos pirrolidínicos de dímeros consecutivos y su acoplamiento será más efectivo en este caso, ya que la orientación de las moléculas de ADE con respecto al canal es equivalente en todas esas posibles rotaciones. En principio, si esta orientación preferente de 30° de los dímeros pudiera prolongarse a lo largo del canal, éstos podrían generar un orden a largo alcance y adoptar una disposición helicoidal en el interior de los canales de la estructura (Figura 5.33), siempre y cuando existiera una marcada preferencia energética por sólo uno de los posibles ángulos de rotación.

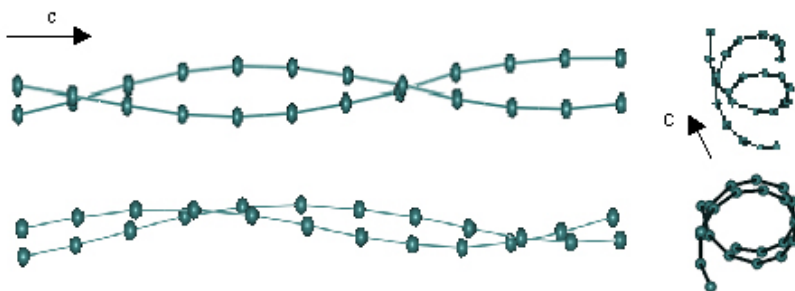


Figura 5.33. Dos vistas de las configuraciones helicoidales (+) (sólo se muestran los átomos de flúor para mayor claridad). Arriba: modelo mFbp(1-2). Abajo: modelo mFbp(1-1).

Se llevó a cabo un último cálculo para estudiar si existía esa preferencia energética hacia una configuración helicoidal. Se construyó una supercelda formada por 18 c. u., en las que se insertaron manualmente 24 moléculas (12 dímeros) en dos posibles configuraciones a largo alcance: con los dímeros rotados consecutivamente $+30^\circ$ y -30° (configuración alternada), y con los dímeros rotados siempre $+30^\circ$ ó -30° , constituyendo una hélice completa de dímeros (configuración helicoidal). Las energías de los sistemas se calcularon por optimización geométrica, y se presentan en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Energías de los sistemas en las dos posibles configuraciones, helicoidal y alternada. En las configuraciones helicoidales se presentan las energías de los sistemas formando las hélices en los dos sentidos, horario (+) y contra-horario (-).

Molécula	Configuración helicoidal			Configuración alternada		
	AE_t	AE_{vdw}	AE_{coul}	AE_t	AE_{vdw}	AE_{coul}
Bp (+)	-67,2	-64,5	-3,5	-68,0	-65,1	-3,5
mFbp(1-2) (+)	-71,9	-63,9	-8,1	-73,0	-64,9	-8,5
mFbp(1-2) (-)	-72,0	-63,6	-8,5	-71,4	-64,5	-7,0
mFbp(1-1) (+)	-70,3	-64,6	-6,2	-71,4	-64,5	-7,0
mFbp(1-1) (-)	-69,9	-64,2	-6,9	-71,4	-64,5	-7,0

Se observa que las energías de ambas configuraciones, helicoidal y alternada, son muy similares entre sí, siendo ligeramente más estable la configuración alternada. Además, las hélices construidas en uno u otro sentido (+ ó -) tienen energías muy similares. Por tanto, no se esperaría una configuración helicoidal para estos sistemas, puesto que la entropía sería menos favorable para estos sistemas helicoidales altamente ordenados. Por tanto, la configuración más probable sería con rotaciones entre dímeros consecutivos de $+30^\circ$ ó -30° , distribuidas al azar.

5.3.2.3. Inclusión de agua en la estructura.

Por último se estudió la introducción de las moléculas de agua, para completar la caracterización de los sistemas con bp y mFbp. Éstas fueron insertadas en la estructura, con las moléculas de ADE localizadas en la posición más estable obtenida en el modelo 4ADE-sa, mediante una simulación de MC en un colectivo “gran canónico”, manteniendo fija la presión del sistema a 1000 kPa (para conseguir un llenado completo de los canales) y la temperatura a 0°C (2,5 millones de configuraciones). La red microporosa y las moléculas orgánicas se mantuvieron fijas en sus posiciones. Al final de la simulación el sistema se optimizó por ME (modelo 4ADE-agua).

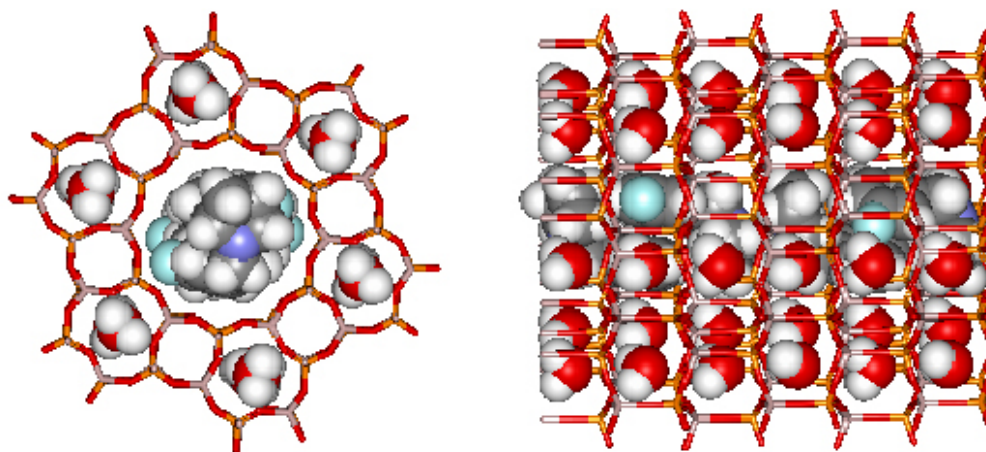


Figura 5.34. Localización de las moléculas de agua en el sistema mFbp(1-2) tras MC y ME.

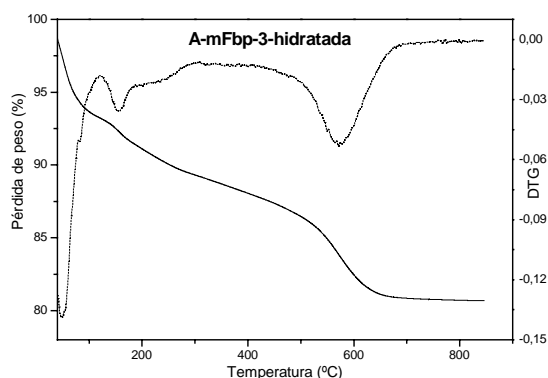


Figura 5.35. ATG (línea continua) y DTG (línea punteada) de la muestra A-mFbp-3-hidratada.

La situación fue exactamente la misma para los sistemas con bp y mFbp. Se observa que las moléculas de agua no se colocaron en el canal principal de la estructura AFI, sino que se colocaron de manera muy ordenada en el interior de los canales de 6 miembros que rodean el canal principal (4 moléculas de agua por celda unidad) (Figura 5.34), lo que confirma el eficiente llenado de los canales de 12 miembros por parte de las

moléculas de ADE. Este contenido en agua equivaldría a una pérdida de peso de alrededor del 4,1 %, valor que es bastante mayor que el observado experimentalmente en los ATG (Figura 5.4). No obstante, esta discrepancia puede deberse a que los ATG se realizaron después de secar las muestras a 60 °C. Por tanto, se realizó un tratamiento previo de hidratación a la muestra A-mFbp-3, consistente en mantener la muestra durante 48 horas en una atmósfera saturada de agua a temperatura ambiente, y a continuación se realizó el ATG (Figura 5.35). Se observa una pérdida intensa de agua del 5,5 % centrada a 50 °C. Este valor concuerda mejor con el valor teórico observado, aunque es un poco mayor, aunque esto se debe probablemente a la presencia de agua adsorbida sobre la superficie del material.

La energía de hidratación, calculada como la energía de interacción del agua con el sistema (estructura AFI+ADEs), es muy similar para ambas moléculas ($-42,8$ y $-43,3$ para bp y mFbp), ligeramente mayor para la mFbp. Además, existe una cierta interacción entre las moléculas de ADE y el agua, aunque pequeña: la energía de interacción de las moléculas de agua exclusivamente con la red AFI es de $-41,4$ kcal/mol por c. u., lo que significa que la interacción agua-ADE es de $-1,4$ y $-1,9$ kcal/mol por c. u. para bp y mFbp, respectivamente, mayor en esta última por las interacciones electrostáticas.

Tabla 5.9. Energías de interacción finales de los sistemas con bp y mFbp(1-2) y sus distintas contribuciones en el modelo 4ADE-agua.

Molécula	Energía de interacción total (por c. u.)			Energía de interacción de la molécula (por c. u.)			Energía de interacción del agua (por c. u.)		
	AE_t	AE_{vdw}	AE_{coul}	AE_t	AE_{vdw}	AE_{coul}	AE_t	AE_{vdw}	AE_{coul}
bp	-110,7	-67,4	-45,7	-68,0	-65,1	-3,5	-42,8	-2,3	-40,6
mFbp	-116,3	-67,4	-51,0	-73,0	-64,9	-8,5	-43,3	-2,4	-43,3

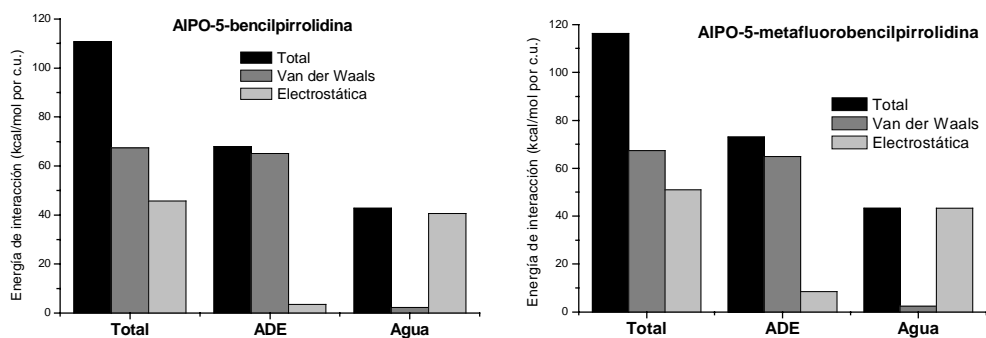


Figura 5.36. Diagrama de las diferentes contribuciones energéticas de los sistemas bp (izquierda) y mFbp(1-2) (derecha).

Como resumen se incluye la Tabla 5.9 y la Figura 5.36 con las energías de interacción totales desglosadas en los términos de Van der Waals y electrostática y, a su vez, en la interacción con la red microporosa de las moléculas de ADE y del agua para los sistemas con bp y mFbp(1-2). Como ya se observó, la mayor interacción del derivado meta-fluorado es debido a las interacciones electrostáticas, tanto en las interacciones con la red como con las moléculas de agua. Hay que destacar la importancia relativa de la contribución de la interacción de las moléculas de agua con la red, especialmente la de tipo electrostático, en la energía de interacción total de los sistemas, que es casi del 40 %. Así, se puede concluir

que el agua va a jugar también un papel fundamental en la estabilización del material microporoso mediante el establecimiento de fuertes interacciones electrostáticas, al quedar ocluida en el interior de la estructura.

Conclusiones

En esta primera parte del capítulo se ha demostrado experimentalmente que el flúor desempeña un papel muy importante en la capacidad de las moléculas orgánicas para actuar como ADEs. Los resultados experimentales permitieron observar una clara tendencia en la influencia del flúor sobre la capacidad de la bencilpirrolidina para dirigir la síntesis de la estructura AFI: el flúor en posición meta mejora su efecto director de estructura, mientras que en posiciones orto y sobre todo, para, la empeora. Además, parece que la presencia de flúor en meta no afecta a la distribución del silicio en la red.

Por otra parte, los cálculos computacionales han permitido explicar desde un punto de vista teórico esos resultados experimentales. Se ha comprobado que el flúor no afecta notablemente a la basicidad del grupo amino; además, el flúor en posiciones meta o para no afecta a la geometría molecular, puesto que está muy alejado como para interactuar con el anillo pirrolidínico. Sin embargo, la geometría molecular sí se ve afectada por la presencia de flúor en posición orto, ya que se produce una interacción entre éste y el anillo pirrolidínico.

Los resultados de los cálculos de mecánica molecular nos han permitido establecer y explicar la influencia del flúor en la dirección de estructura de estas moléculas. Hay dos papeles principales que puede jugar: por una parte, puede modificar la interacción química de las moléculas con la red, como se ha visto que ocurre en el caso de la molécula de mFbp, donde la presencia de ese átomo de flúor provoca el establecimiento de interacciones electrostáticas con la red que estabilizan el sistema. Además, se ha demostrado que tiene una gran influencia en el modo de empaquetarse las moléculas: así, las moléculas de oFbp y pFbp no son buenos ADEs para la síntesis de estructuras con canales unidimensionales debido a que la presencia de esos átomos de flúor en esas posiciones provoca que los dímeros altamente empaquetados sean inestables debido, bien a repulsiones intermoleculares (pFbp) o repulsiones intramoleculares (oFbp). Así pues, no sólo la presencia de flúor, sino su posición, ejercen una fuerte influencia en la capacidad de las moléculas orgánicas para dirigir la síntesis de estructuras microporosas.

Por último se ha observado que el agua desempeña un papel fundamental en la estabilización del material. Durante el proceso de cristalización, ésta queda ocluida en el interior de los canales y, por tanto, contribuye de manera importante a la estabilización de la red microporosa mediante el establecimiento de interacciones electrostáticas fuertes con la misma.

5.4. ESTUDIO DEL PROCESO DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO CRISTALINO DEL ALPO-5-BP.

Finalmente se realizó un estudio acerca de los precursores que van a dar lugar a la cristalización de la fase AFI durante los procesos de nucleación y crecimiento cristalino.

En primer lugar se estudió la estabilidad de las unidades diméricas de ADE en disoluciones acuosas. Puesto que la síntesis de los materiales microporosos tiene lugar en medio acuoso, es razonable pensar que las unidades de dirección de estructura, es decir, los ADEs orgánicos, se colocarán, en primer lugar en el seno de la disolución acuosa, en la disposición necesaria para ejercer su actividad como directores de estructura. En el caso que nos concierne, nos referimos a que las moléculas de bp y sus derivados fluorados tendrán que agregarse en forma de dímeros en la disolución acuosa, y a continuación las unidades TO_4 se aproximarán e irán condensando entre sí, para finalmente dar lugar a la estructura microporosa AFI.

A continuación, a partir de los resultados de los análisis termogravimétricos de la sección anterior, se realizó un estudio del contenido en material orgánico de los precursores que darán lugar a la estructura del AIPO-5. Así, a partir de ambos estudios se propondrá un modelo para explicar el proceso de nucleación y crecimiento de los cristales de AFI.

5.4.1. ESTUDIO POR FLUORESCENCIA DE UV-VISIBLE DE LA FORMACIÓN DE LOS DÍMEROS DE BENCILPIRROLIDINIO.

La formación espontánea de los dímeros de bencilpirrolidina en agua se estudió por fluorescencia de UV-Visible. Los anillos aromáticos, al excitarlos con luz UV, emiten luz en

el rango de UV-visible. La banda de emisión de moléculas que poseen anillos bencénicos suele aparecer en torno a 300-310 nm. Sin embargo, cuando se produce un acoplamiento entre los anillos aromáticos (cuando se colocan paralelos el uno al otro, es decir, formando dímeros) se produce una interacción entre los anillos que modifica los niveles energéticos moleculares, desplazando la banda de emisión hacia longitudes de onda mayores, normalmente entre 400 y 500 nm^{9,10}. Por tanto, se puede estudiar el estado de agregación de estas moléculas mediante fluorescencia de UV-visible.

Es lógico pensar que cuanto menor sea la concentración de la molécula aromática en cuestión, ésta tenderá a estar en la disolución acuosa en forma monomérica, debido a la dificultad de agregarse (“encontrarse”) con otra molécula. Sin embargo, al ir aumentando la concentración, se esperaría un desplazamiento de la banda de emisión hacia longitudes de onda mayores, puesto que las moléculas tenderían a irse asociando unas a otras formando los dímeros, al aumentar la probabilidad de que se encuentren dos moléculas en el seno de la disolución.

Debido a la baja solubilidad de la bencilpirrolidina en agua a pH neutro, las disoluciones de bencilpirrolidina se prepararon añadiendo cantidades estequiométricas de bencilpirrolidina y ácido clorhídrico. De este modo, las moléculas de bencilpirrolidina se encontrarán en estado protonado, obteniendo disoluciones de cloruro de bencilpirrolidinio. En cualquier caso, el pH de los geles de síntesis es bastante ácido (en torno a 3), y por tanto se esperaría que estas moléculas también se encuentren en estado protonado en los geles de síntesis. Así, se prepararon disoluciones de cloruro de bencilpirrolidinio de concentraciones 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M, 10^{-1} M y 1 M, y se registraron los espectros de fluorescencia de UV-visible, excitando a una longitud de onda de 262 nm. La concentración aproximada de bencilpirrolidina en el gel de síntesis es 1 M.

En la Figura 5.37 se presentan los espectros de fluorescencia de las distintas disoluciones. Se pueden apreciar claramente dos bandas, una centrada en torno a 310 nm y la otra en torno a 450 nm. A concentraciones diluidas de bencilpirrolidinio, a 10^{-4} y 10^{-3} M, aparece únicamente la banda a 310 nm. Por tanto, se puede concluir que la aparición de esta banda centrada a 310 nm corresponde a la presencia del catión bencilpirrolidinio como monómero, y así la banda de 450 nm se puede asignar a la presencia del dímero de bencilpirrolidinio. Esta segunda banda comienza a detectarse ya a una concentración de 10^{-2} M, aunque sigue predominando la banda a 310 nm. A concentraciones de

bencilpirrolidinio de 10^{-1} M aumenta la intensidad relativa de la banda correspondiente al dímero, pero sigue observándose la banda del monómero. Finalmente, a concentración de 1 M, que es la correspondiente a la de la bencilpirrolidina en el gel, únicamente aparece la banda correspondiente al dímero.

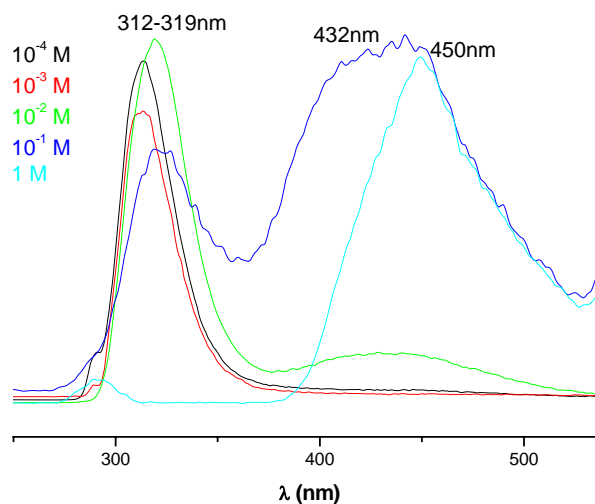


Figura 5.37. Espectros de fluorescencia de UV-visible de las disoluciones de cloruro de bencilpirrolidinio para $\lambda_{exc} = 262$ nm.

Este experimento nos permitió verificar la formación de los dímeros de bencilpirrolidinio en agua a la concentración a la que se encuentra en el gel. Por tanto, ya en disolución acuosa las moléculas de bencilpirrolidinio se agregarán en forma de dímeros, y así, a continuación, llevarán a cabo su efecto director de estructura. Es de esperar que estos mismos dímeros sean los que queden ocluidos en el interior de la estructura AFI, tal y como se predijo por los métodos teóricos de mecánica molecular. En estos momentos se está llevando a cabo el estudio por fluorescencia de las muestras sólidas para tratar de verificar el estado de agregación dimérico de las moléculas de ADE en el interior de la estructura, aunque estos resultados no serán incluidos en esta memoria puesto que no han sido concluidos.

5.4.2. ESTUDIO POR ATG DEL CONTENIDO ORGÁNICO EN EL MATERIAL AMORFO PRECURSOR DEL ALPO-5.

En la sección 5.2.2 se observó que el material amorfo que acompaña a los sólidos microporosos parece poseer un alto contenido en orgánico. Para comprobarlo, se preparó un gel en las mismas condiciones que en el experimento A-bp (AlPO: 1:1:1:40), del que se sabe que, dejándolo cristalizar durante 24 horas, da lugar a la fase cristalina AFI. Se realizó un ATG del gel, previamente al proceso de cristalización: el gel se filtró, se lavó bien con etanol y con agua, se dejó secar a 60 °C durante la noche, y a continuación se analizó por ATG. Este material correspondería al que en la introducción se refiere como *fase amorfa primaria*.

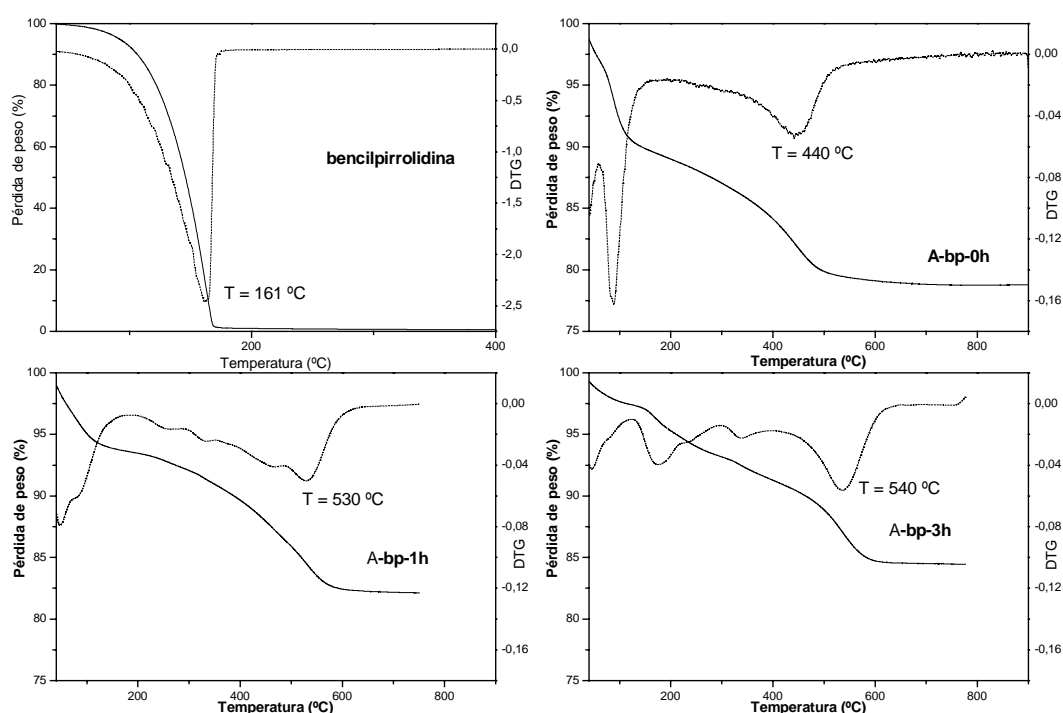


Figura 5.38. Arriba-izquierda: ATG de la bencilpirrolidina (líquido). Arriba-derecha: ATG del gel AlPO precursor de la estructura AFI usando como ADE la bencilpirrolidina. Abajo-izquierda: ATG del gel calentado durante 1 hora a 150 °C. Abajo-derecha: ATG del gel calentado durante 3 horas a 150 °C. Línea punteada: DTG.

En la Figura 5.38 se presentan los ATG del gel precursor de la estructura AFI con bp (arriba-derecha, muestra A-bp-0h) y de la bencilpirrolidina pura en estado líquido (arriba-

izquierda). Se observa que la bencilpirrolidina, sin estar adsorbida sobre ningún material, se evapora a 161 °C, correspondiente a su punto de ebullición. El ATG del gel precursor de AlPO-5 con bp presenta una pérdida de agua no coordinada (3,0 % - pérdida a temperaturas inferiores a 60 °C) y otra pérdida de peso intensa del 7,3 % entre 60 y 160 °C, correspondiente a la desorción de agua coordinada a átomos de aluminio, lo que demuestra la presencia de aluminio en coordinación superior a 4 en el material amorfo. Sin embargo, presenta además una pérdida de peso muy intensa a temperaturas elevadas, que no corresponde ni a agua ni a bencilpirrolidina débilmente adsorbida en la superficie del material. Esta pérdida de peso, por tanto, parece corresponder a la desorción de material orgánico ocluido en el interior del material amorfo, que comienza a 200 °C, y tiene un máximo en el intervalo 400-600 °C, dando lugar a una pérdida de peso total de alrededor del 11 %.

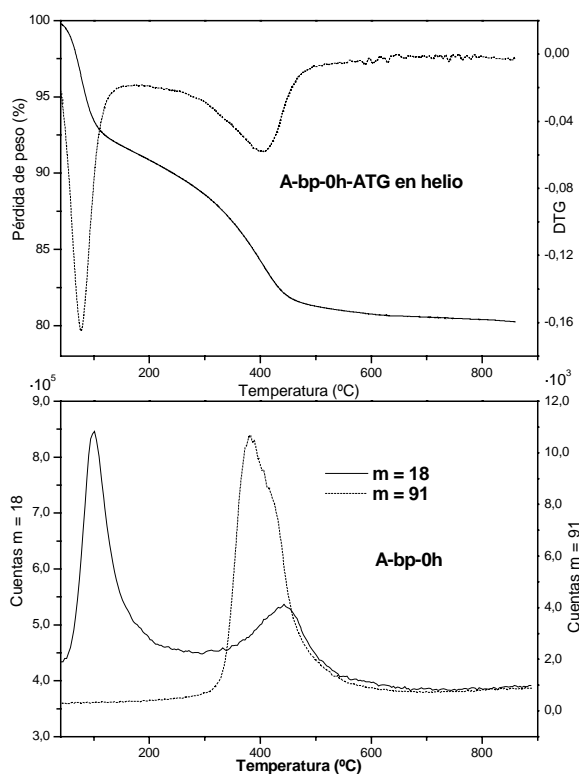


Figura 5.39. Arriba: ATG-helio de la muestra A-bp-0h. Abajo: cuentas de las masas 91 y 18.

Para confirmar la naturaleza orgánica de estas especies desorbidas a alta temperatura, se realizó un ATG en helio de la muestra A-bp-0h, analizando los productos con un espectrómetro de masas (Figura 5.39). Se presentan las masas 18, correspondiente a agua, y 91, que equivale a la desorción de la bencilpirrolidina (la masa 91 corresponde al fragmento bencilico, PhCH_2^+). La pérdida de material en el rango de temperaturas entre 300 y 600 °C corresponde principalmente a la desorción de la bencilpirrolidina. No obstante, también se observa la pérdida de la masa 18 a esas temperaturas, debida probablemente no a la desorción de agua sino a procesos de deshidroxilación, ya sea del propio

material amorfo o de pseudoboehmita que quede sin despolimerizar. Esta elevada temperatura de desorción de la bencilpirrolidina significa que ésta ha de fragmentarse para desorberse del material amorfo primario. Esto implica que, incluso en esta primera etapa del proceso de síntesis del material microporoso, las moléculas orgánicas se encuentran ocluidas en el interior del material amorfo presente en el gel. Curiosamente, hay que destacar que la cantidad de material orgánico ocluido en el interior del material amorfo del gel sólo es del 11 % como máximo (parte de esta pérdida se debe a la deshidroxilación), a pesar de que la concentración de bp en el gel es muy superior (más del 50 % en peso con respecto a material óxido). Este valor es similar al contenido en orgánico que contendrá posteriormente el material AlPO-5, lo cual indica la estrecha relación que parece existir entre este material amorfo “precursor” y la estructura microporosa a la que luego dará lugar.

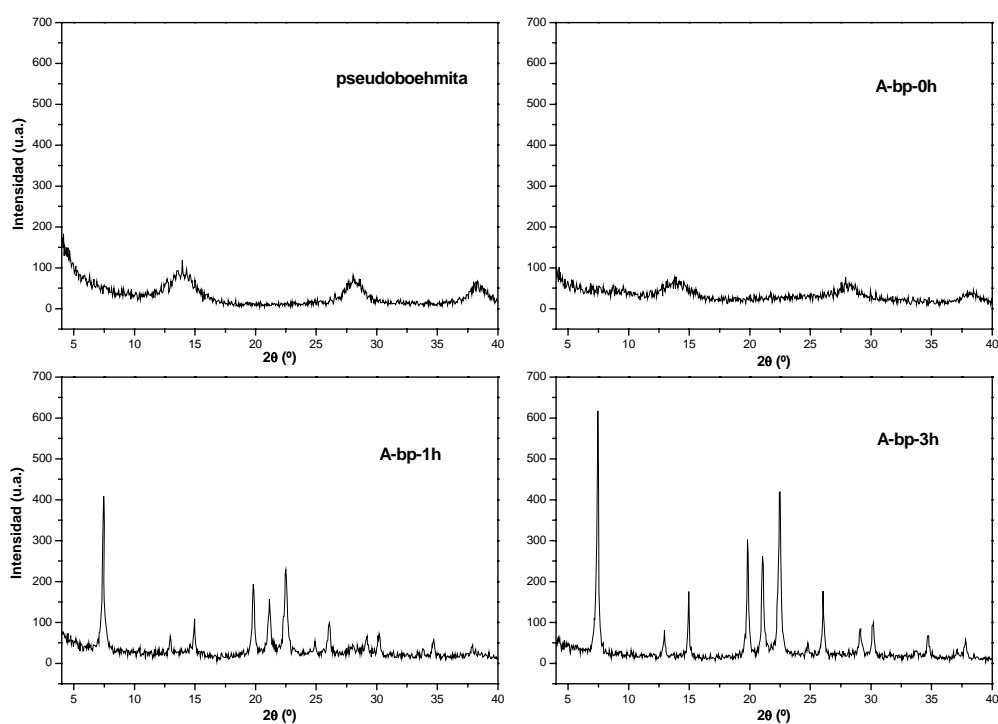


Figura 5.40. Arriba-izquierda: DRX de la pseudoboehmita (reactivo inicial). DRX de las muestras de A-bp: arriba-derecha: gel sin calentar (A-bp-0h); abajo-izquierda: calentado durante 1 hora (A-bp-1h); abajo-derecha: calentado durante 3 horas (A-bp-3h).

En la Figura 5.40 se presenta el difractograma de este gel precursor, en el que se observa que no hay un orden cristalino. Se aprecian únicamente tres reflexiones,

correspondientes a la presencia de pseudoboehmita sin despolimerizar, lo cual explica la pérdida de peso de hidroxilos previamente observada y comentada.

Este experimento demuestra que ya en el proceso de gelificación, antes de calentar, se produce un cierto ordenamiento del material amorfo primario, consistente en las unidades de óxido tetraédrico de aluminio y de fósforo que se colocan alrededor de las moléculas orgánicas de bp, quedando así éstas ocluidas en el interior del sólido. Este material será el precursor a partir del cual cristalizará la estructura AFI.

También se realizaron ATG (Figura 5.38) y DRX (Figura 5.40) de los geles calentados a 150 °C durante 1 hora y 3 horas (A-bp-1h y A-bp-3h, respectivamente), para estudiar el inicio del proceso de cristalización. Se observa que, incluso a una hora, comienzan a producirse cambios: el material empieza a ordenarse hacia la estructura AFI. Por una parte, este ordenamiento implica la desaparición paulatina del aluminio octaédrico, pues se ve que el pico de agua octaédrica disminuye sensiblemente con 1 hora de cristalización del gel, y desaparece casi por completo a 3 horas. Además, se observa un aumento de la temperatura de combustión del material orgánico, es decir, que queda más fuertemente ocluido, como cabría esperar en una estructura más ordenada. La cristalización de la fase cristalina AFI implica la desaparición progresiva de las reflexiones propias de la pseudoboehmita, es decir, la despolimerización de la misma (Figura 5.40).

Modelo de nucleación y crecimiento de la estructura AFI dirigido por la bencilpirrolidina y sus derivados fluorados.

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, se ha propuesto un modelo del proceso de nucleación y crecimiento cristalino de la estructura del AIPO-5, usando como agentes directores de estructura la bencilpirrolidina y sus derivados fluorados.

En la Figura 5.41 se presenta un esquema orientativo de los distintos pasos del modelo de nucleación propuesto. En primer lugar, las moléculas orgánicas en la disolución acuosa (I) se dispondrán en forma de dímeros (II), puesto que se ha comprobado en la sección anterior que a la concentración a la que se encuentra la bencilpirrolidina en el gel, estas moléculas están agregadas en forma de dímeros. A continuación, durante el proceso de gelificación (mezclado y agitación de los componentes del gel a temperatura ambiente), esas unidades diméricas se irán agregando unas a otras a la vez que las unidades de óxido tetraédrico van a ir condensando entre sí (sin orden cristalino) alrededor de las mismas, es

decir, ocluyéndolas (III→IV). La cantidad de material orgánico que queda ocluido en el interior de este sólido amorfo es similar a la que quedará en el sólido AlPO-5, lo que demuestra lo relacionado que estará este sólido amorfo precursor con la estructura microporosa AFI a la que dará lugar.

La presencia de ese sólido amorfo precursor (IV), que contiene tanto las moléculas orgánicas ocluidas como las unidades de óxido inorgánico en proporciones similares a las que tendrá en la estructura AFI, sugiere que el proceso de nucleación de la estructura del AlPO-5 tendrá lugar probablemente no a partir de la disolución, por condensación de las unidades TO_4 alrededor de las moléculas orgánicas, sino a partir de este sólido amorfo por reorganización (reacción en estado sólido) de su estructura. Este proceso de nucleación y crecimiento cristalino por reorganización del gel también ha sido sugerido en la síntesis de zeolitas (ver sección 1.4.1.1).

Este material estaría en equilibrio con la disolución acuosa, en un intercambio continuo tanto de moléculas orgánicas como de material inorgánico. Así, será este precursor amorfo primario, que sin embargo posee un cierto orden, en el sentido de la cantidad de material orgánico que ocluye, el que promoverá el proceso de nucleación. Al calentarlo a 150 °C, las diversas unidades y subunidades de óxido tetraédrico se reorganizarán alrededor de las moléculas orgánicas paso a paso, dando lugar a los núcleos cristalinos. Se podría pensar que, al calentar este sólido amorfo precursor, podría tener lugar una redisolución del mismo y posterior nucleación de la estructura AFI a partir de la disolución, sin necesidad de que tenga lugar ese proceso de reorganización de la estructura en estado sólido propuesto. Sin embargo, una fracción de este sólido amorfo precursor aún permanece al final de la síntesis cuando éste no puede evolucionar hacia una fase microporosa más estable, como se observa en los ATG de los sólidos A-pFbp-3 y S-pFbp-3 (se realizaron también ATG-masas de estas muestras, observando que las pérdidas de peso a temperaturas superiores a 200 °C corresponden a material orgánico). Esto sugiere que este material amorfo no se va a disolver en el medio acuoso al calentar, sino que se reorganizará para dar lugar a los primeros núcleos cristalinos (V). Estos núcleos, si son lo suficientemente estables, evolucionarán en el proceso de crecimiento cristalino, incorporando más material, tanto orgánico como inorgánico, a la estructura (V→VI). Este nuevo material que se adiciona podría provenir bien del sólido amorfo precursor o bien de la disolución.

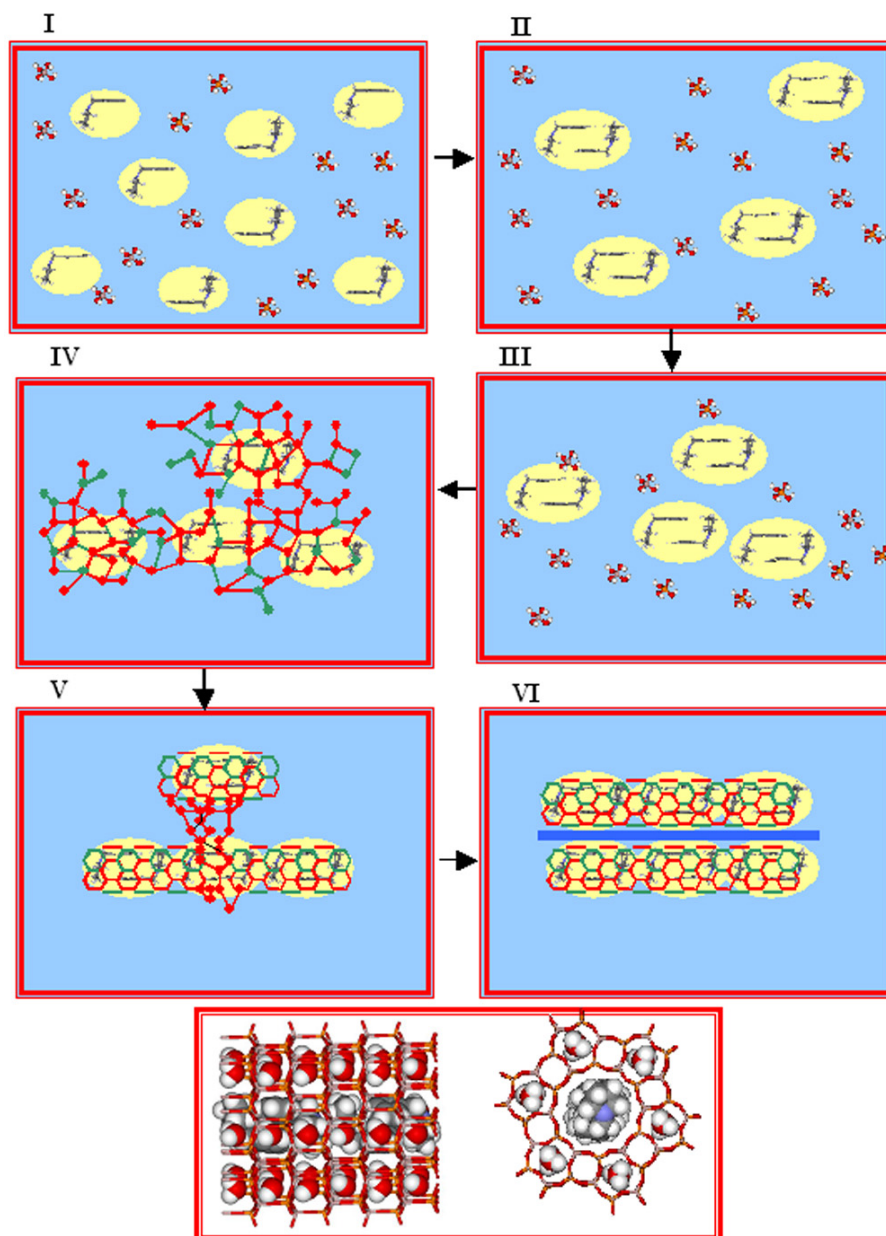


Figura 5.41. Esquema orientativo del proceso de nucleación y crecimiento cristalino. I→II: Formación de los dimeros; II→III: agregación de dimeros y TO_4 ; III→IV: formación del sólido amorfo precursor; IV→V: nucleación a partir del precursor amorfo; V→VI: crecimiento cristalino.

Por último, es importante destacar que el agua también va a desempeñar un papel fundamental en la síntesis del material, ya que va a quedar ocluida en los canales de 6 miembros, como ya se comentó. Podría pensarse, por tanto, en un cierto efecto director de estructura de la misma hacia este tipo de canales.



Figura 5.42. Posible unidad de construcción asistida por la presencia de agua.

El ordenamiento de las moléculas de agua observado en la estructura final sugiere que una de las posibles unidades de construcción que se irían agregando al material la constituirían dobles anillos de 6 T que rodean a una molécula de agua (Figura 5.42). Así, en este caso el

crecimiento cristalino estaría asistido por la presencia del agua, de un modo similar al que se explicó en la introducción en el ensamblaje de unidades asistido por cationes (ver Figura 1.6). Además, la incorporación final del agua en la estructura va a suponer una estabilización adicional muy fuerte del material por el establecimiento de interacciones electrostáticas, lo cual va a ser fundamental para facilitar termodinámicamente la síntesis de la estructura.

En el caso del derivado meta-fluorado (mFbp), el desarrollo de interacciones electrostáticas más fuertes con la estructura probablemente favorezca el paso del sólido amorfo precursor a la estructura AFI, lo que explicaría la mayor cristalinidad del AIPO-5 obtenido con esta molécula.

En el caso de las moléculas de pFbp, también se forma un sólido precursor amorfo que contiene el orgánico, como se ha demostrado en los ATG de las muestras A-pFbp-3 y S-pFbp-3. Sin embargo, las moléculas de pFbp no van a formar los dímeros, y por tanto, el material precursor que se forma, ocluyendo a las moléculas orgánicas, no tendrá la “disposición” adecuada para convertirse, al calentarlo, en la estructura AFI. Finalmente, en el caso de la molécula de oFbp, se daría una situación intermedia entre la de bp y la de pFbp, en la que el precursor que se formaría se reconvertiría con dificultad en la estructura cristalina AFI.

5.5. SÓLIDOS MGAPO.

A continuación nos planteamos el estudio de la presencia de elementos dopantes divalentes en el sólido. Se estudió la capacidad de la bencilpirrolidina y sus derivados fluorados como ADEs para la síntesis de la estructura AFI, pero esta vez en geles que contenían magnesio. La incorporación de estos iones de Mg^{2+} , que sustituyen a los de

aluminio (Al^{3+}), supone la generación de una carga negativa en la red, que tendrá que ser compensada por la presencia de una carga positiva.

5.5.1. ESTUDIO EXPERIMENTAL.

5.5.1.1. Síntesis de los materiales microporosos:

Lo primero que se hizo fue fijar la cantidad de magnesio a incorporar en el gel de síntesis. En principio, la cantidad máxima de magnesio por celda unidad que puede ser incorporado en la red debe ser la misma que la cantidad de moléculas por celda unidad, para que se cumpla la neutralidad eléctrica, puesto que van a ser estas moléculas orgánicas cargadas positivamente (por protonación de las aminas) las que van a compensar la carga negativa de la red debida a la presencia del magnesio. Suponiendo que el empaquetamiento sea igual que en el caso de los materiales AlPO, esto equivaldría a 1,33 átomos de magnesio por celda unidad, según se observó en los resultados computacionales. La cantidad de aluminio en el gel será disminuida proporcionalmente, pues éste será sustituido por el magnesio.

Estas cantidades corresponden a geles de composición general 1,00 R : 0,89 Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,22 MgO : 40,00 H_2O . Los geles se prepararon según el procedimiento descrito en el capítulo III (sección 3.1.2). El pH de los geles antes de la cristalización era en torno a 4, mientras que el pH de las aguas madres tras el proceso de cristalización oscilaba entre 5 y 7. Las características principales de los experimentos se resumen en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Características de los experimentos realizados para los materiales MgAPO. El rendimiento ρ (sólido) es la masa de sólido cristalino con respecto a la masa total de gel inicial.

Experimento	Comp. real	pH (gel)	T(°C)	Tiempo	ρ (sólido)	
Mg-bp	1:0,89:1,0:0,22:40,0	3,88	150	-1	24 h	20,6 %
				-3	72 h	22,5 %
Mg-mFbp	1:0,89:1,0:0,22:40,0	3,87	150	-1	24 h	21,8 %
				-3	24 h	18,7 %
Mg-oFbp	1:0,89:1,0:0,22:40,0	3,50	150	-1	94 h	18,2 %
				-3	72 h	18,0 %
Mg-pFbp	1:0,89:1,0:0,22:40,0	3,29	150	72 h	18,0 %	

5.5.1.2. Caracterización de los materiales microporosos.

La nomenclatura de las muestras es equivalente a las anteriores, anteponiendo en este caso el prefijo Mg- (indicativo de la presencia de magnesio).

Muestra	-1		-3	
	a=b	c	a=b	c
Mg-bp	13,8269	8,4404	13,8261	8,4385
Mg-mFbp	13,8184	8,4443	---	---
Mg-oFbp	13,8229	8,4394	13,8290	8,4437
Mg-pFbp	---	---	13,8096	8,4202

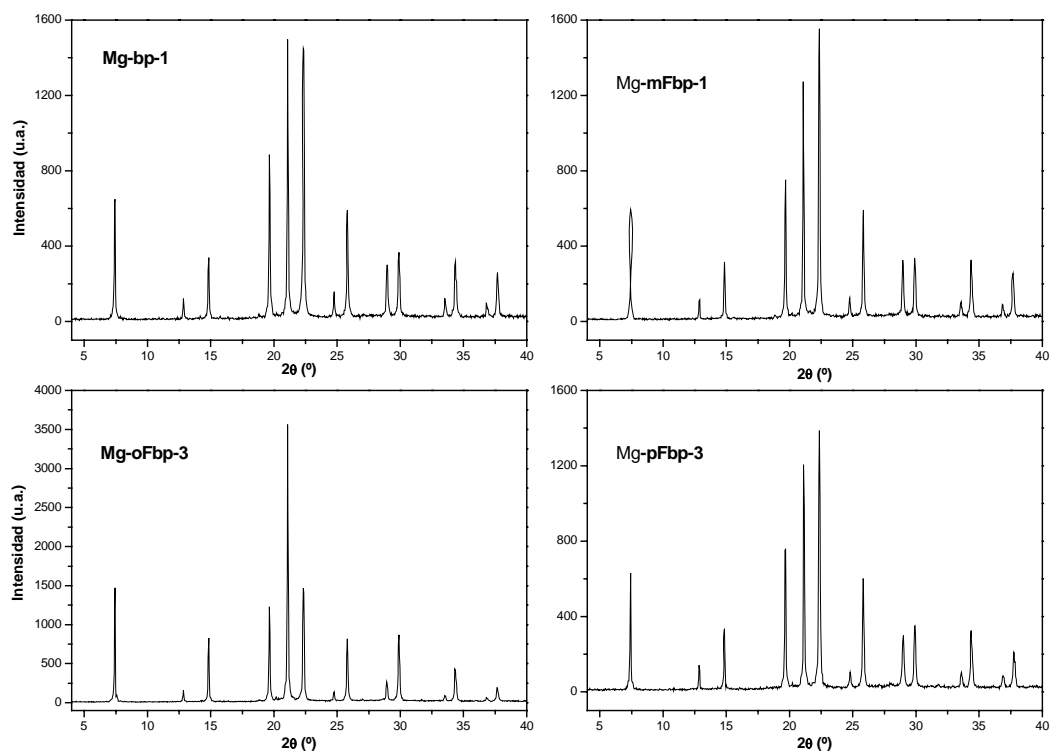


Figura 5.43. Parámetros de la celda unidad (arriba) y DRX (abajo) de las muestras de MgAPO-5 sintetizadas con los cuatro derivados de bp.

En la Figura 5.43 se presentan los difractogramas de las muestras sólidas sintetizadas con las cuatro moléculas, bp, oFbp, mFbp y pFbp. Todos los sólidos presentan el patrón de difracción característico de la estructura AFI (MgAPO-5), aparentemente sin impurezas. En ningún caso se encontraron diferencias al aumentar el tiempo de cristalización, por lo que se puede considerar que las muestras -1 y -3 serán equivalentes. No se encontraron tampoco diferencias notables en los parámetros de la celda unidad del MgAPO-5 sintetizado con las diferentes moléculas (Figura 5.43, arriba), aunque sí se aprecia un ligero aumento del parámetro “a” con respecto a las muestras de AlPO y SAPO.

Tabla 5.11. Análisis elemental de las muestras de MgAPO-5. *: valor teórico entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*
Mg-bp-1	7,72	1,65	1,15	7,8 (11)
	7,41	1,65	1,08	8 (11)
	7,30	1,66	1,06	8 (11)
Mg-mFbp-1	7,01	1,61	0,97	8,4 (11)
	7,87	1,61	1,01	9,1 (11)
	6,85	1,63	0,95	8,4 (11)
Mg-oFbp-3	8,01	1,47	1,10	8,5 (11)
	8,25	1,43	1,11	8,7 (11)
Mg-pFbp-3	7,27	1,39	1,01	8,4 (11)
	7,12	1,38	1,02	8,1 (11)

Las relaciones C/N obtenidas a partir de los análisis químicos (Tabla 5.11) son bastante inferiores del valor teórico. Además, la reproducibilidad de los análisis era baja. Por tanto, parece ser que las medidas obtenidas no son correctas, lo que se explica por el gran tamaño que tienen los cristales de estos sólidos, que impide realizar una buena medida de C, H y N. Así, el contenido en orgánico y la integridad del mismo

tendrán que ser determinados por ATG y ^{13}C -CP-MAS-RMN, respectivamente.

Los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 5.44. Se observa claramente que la presencia del magnesio implica un desplazamiento de la pérdida de peso correspondiente al compuesto orgánico a temperaturas mucho más altas (respecto a los materiales AlPO y SAPO). En este caso, se producen dos pérdidas principales, la primera entre 450-600 °C y la segunda entre 600-900 °C. La primera pérdida de peso (450-600 °C) se debe probablemente a la desorción de las moléculas orgánicas (protonadas) individuales, tal y como ocurrió en el caso de los sólidos AlPO y SAPO. Sin embargo, la presencia de los iones Mg^{2+} hace que, al desorberse estas primeras moléculas orgánicas, se vayan generando centros ácidos, los cuales, a temperaturas elevadas, van a provocar reacciones de polimerización de las moléculas orgánicas que quedan aún en el interior, y por tanto van a dificultar mucho la desorción del resto del material orgánico. Por este motivo la temperatura de combustión del orgánico remanente aumenta considerablemente. Así, la segunda pérdida de peso a temperaturas superiores (450-600 °C) se puede asociar a la desorción del material orgánico polimerizado. La elevada temperatura de desorción en esta segunda etapa de combustión sugiere la presencia de sitios activos ácidos en la estructura, y por tanto la incorporación del magnesio en la estructura AFI.

Muestra	total	agua	agua coordinada	hidroxilos ^a	orgánico			Empaquet. (moléc/c.u.)
					1 ^a	2 ^a	Total ^b	
Mg-bp-1	14,65	0,02	2,17	1,65	3,46	8,96	10,77	1,1
Mg-mFbp-1	16,75	0,40	4,21	1,33	3,50	8,64	10,81	1,1
Mg-oFbp-3	13,52	0,03	1,35	2,10	3,96	8,18	10,04	1,0
Mg-pFbp-3	14,61	0,38	1,40	1,76	3,41	9,43	11,08	1,1

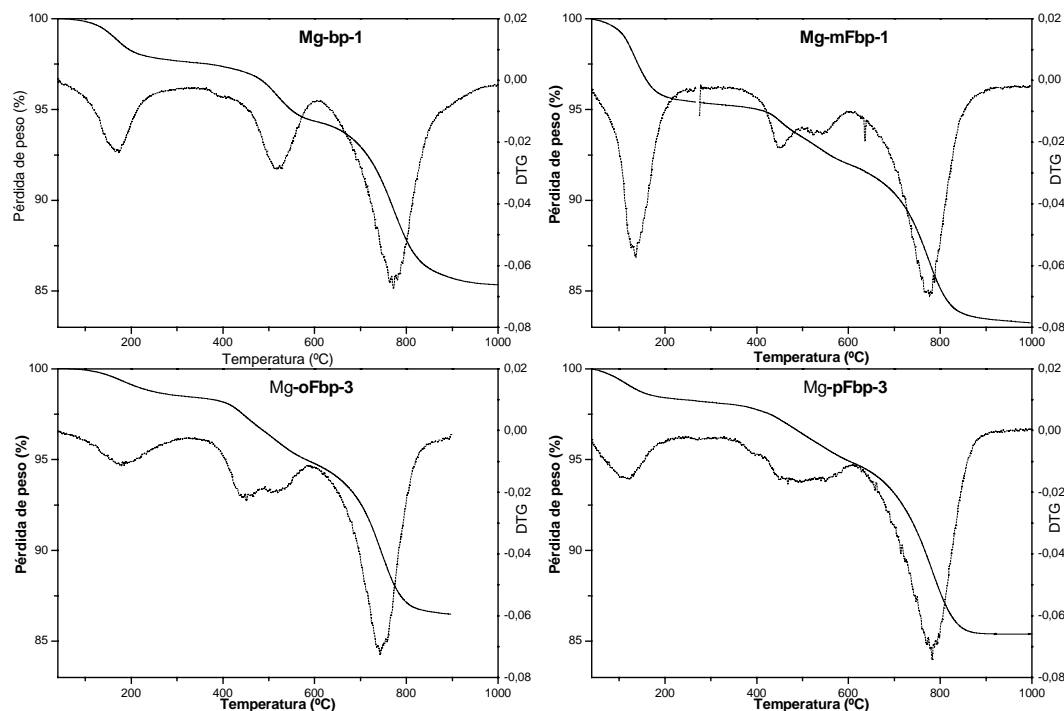


Figura 5.44. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de MgAPO-5. Arriba: % de pérdidas de peso de las distintas muestras. Se consideró % de agua la pérdida hasta 85 °C, agua coordinada entre 85 y 275 °C, la primera etapa de pérdida de orgánico entre 275 y 610 °C y la segunda entre 610 y 1000 °C. ^a: La pérdida de hidroxilos se calculó a partir de los ATG de las muestras calcinadas (pérdida de peso a temperaturas superiores a 275 °C). ^b: El % total de orgánico se calculó como las pérdidas de las dos etapas menos la de hidroxilos.

Se observa además una pérdida de peso definida entre 100-200 °C, la cual es especialmente intensa en el caso de la muestra Mg-mFbp-1, del 4,2 %. Esta pérdida de peso ha de deberse a la desorción de agua coordinada con átomos de aluminio o de magnesio de la estructura, correspondiendo a una relación de 4,2 moléculas de agua por celda unidad. Este valor equivale a la cantidad de agua presente en los canales de 6T mencionada en el capítulo anterior, lo cual sugiere que, en el caso de la muestra Mg-mFbp-1, las moléculas de agua ocluidas en esos canales de 6 se encuentran coordinadas al aluminio y/o magnesio. Esta

pérdida de peso aparece también en las otras tres muestras, aunque en menor proporción. Así, parece que la presencia del magnesio, en la distribución particular que adopta en estos materiales, y sobre todo en el caso de que se emplee la molécula mFbp como ADE, implica una mayor coordinación del agua ocluida en la estructura.

Por último, el contenido en orgánico es similar en todos los casos, entre 10-11 %, y el empaquetamiento calculado a partir de estos análisis es en todos los casos alrededor de 1,1 moléculas por celda unidad.

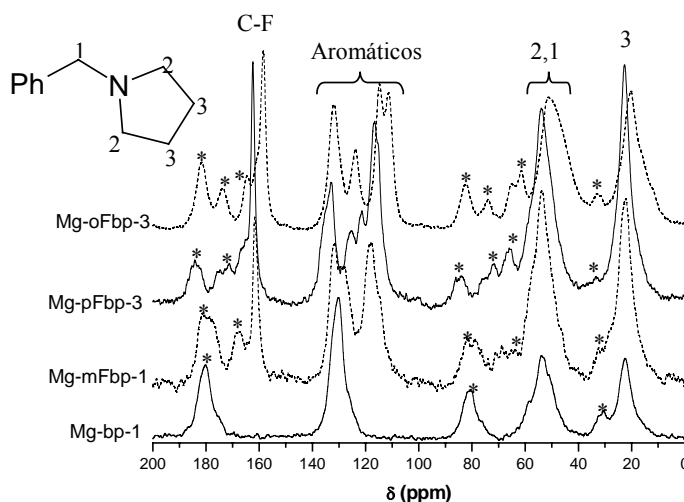


Fig. 5.44. ^{13}C CP-MAS-RMN de las muestras de MgAPO-5. *: bandas de rotación.

Figura 5.45. ^{13}C CP-MAS-RMN de las muestras de MgAPO-5. *: bandas de rotación.

La integridad de las moléculas en el interior de la estructura se verificó por ^{13}C CP-RMN (Figura 5.45). En todos los casos aparece una banda alrededor de 25 ppm procedente del C3 del anillo pirrolidínico, otra banda alrededor de 55 ppm compuesta por dos señales, correspondiente a los C_α respecto al átomo de nitrógeno, tanto los pirrolidínicos (C2) como el metilénico (C1), y por último una banda de los carbonos aromáticos hacia 130 ppm. En el caso de las muestras fluoradas se desdobra en varias debido a la presencia del flúor. En estos últimos casos también aparece una señal a 162 ppm en Mg-mFbp-1 y Mg-pFbp-3 y a 158 ppm en Mg-oFbp-3 correspondiente al carbono aromático enlazado al átomo de flúor. El resto de las bandas que aparecen son debidas a la rotación.

Tabla 5.12. Cantidad de magnesio por celda unidad en los sólidos MgAPO-5 determinada por diferentes técnicas.* Obtenida por deconvolución tipo B (ver texto).

Muestra	Mg/c.u. ICP-AES	Mg/c.u. ³¹ P RMN*	Mg/c.u. EDX (valor medio)
Mg-bp-1	1,29	1,29	1,31
Mg-mFbp-1	1,24	1,20	1,10
Mg-oFbp-3	1,24	1,36	1,10
Mg-pF-bp-3	1,25	1,25	1,19

La cantidad de magnesio incorporada en el sólido fue determinada por espectrometría de emisión atómica (ICP-AES) (Tabla 5.12), encontrándose una cantidad muy similar en todos los casos de alrededor de 1,25 átomos de magnesio por celda unidad. Estos valores se corresponden bien con la composición en el gel (1,33 magnesios por celda unidad), así como con el empaquetamiento del orgánico en el interior de la estructura, lo que confirma la incorporación pareja de magnesio-ADE para conseguir la neutralidad eléctrica.

La composición de los cristales de MgAPO-5 y su homogeneidad se determinó también por SEM-EDX (Tabla 5.13). Las muestras son bastante homogéneas, y las cantidades relativas de magnesio se corresponden bien con las obtenidas por el análisis elemental. Además, se comprueba que el magnesio se incorpora en la estructura en sustitución del aluminio.

Tabla 5.13. Cantidad de magnesio por c. u. en los sólidos MgAPO-5, determinado por SEM-EDX (átomos por celda unidad). Se muestran todos los análisis. El valor medio se presenta en negrita (referido a 24 átomos T).

Mg-bp-1			Mg-mFbp-1			Mg-oFbp-3			Mg-pFbp-3		
Mg	Al	P	Mg	Al	P	Mg	Al	P	Mg	Al	P
1,2	11,6	11,2	1,3	11,0	11,7	1,2	11,8	11,0	1,3	11,3	11,4
1,2	10,4	12,4	1,1	10,5	12,4	1,0	11,0	12,0	1,4	11,7	11,0
1,7	11,3	11,0	1,3	10,7	12,0	1,4	11,5	11,1	1,2	10,7	12,1
1,5	10,9	11,6	1,4	11,3	11,3	1,1	10,8	12,1	1,4	11,2	11,4
1,5	10,9	11,6	1,4	10,4	12,2	0,7	11,3	12,0	1,4	11,1	11,5
1,2	10,7	12,1	1,3	10,7	12,0	0,8	10,0	13,1	0,9	11,2	11,9
1,1	11,0	11,9	1,6	11,1	11,3	1,3	11,6	11,1	1,0	10,7	12,2
1,1	10,8	12,0	1,6	11,0	11,4	1,3	11,7	11,0	1,1	10,9	12,0
			1,1	11,5	11,4	1,3	12,2	10,4	1,0	10,7	12,3
			1,3	11,1	11,6	1,0	10,7	12,3			
						0,9	11,8	11,3			
						1,1	10,1	12,8			
						1,1	11,8	11,1			
1,3	11,0	11,7	1,2	10,9	11,7	1,1	11,3	11,6	1,2	11,0	11,8

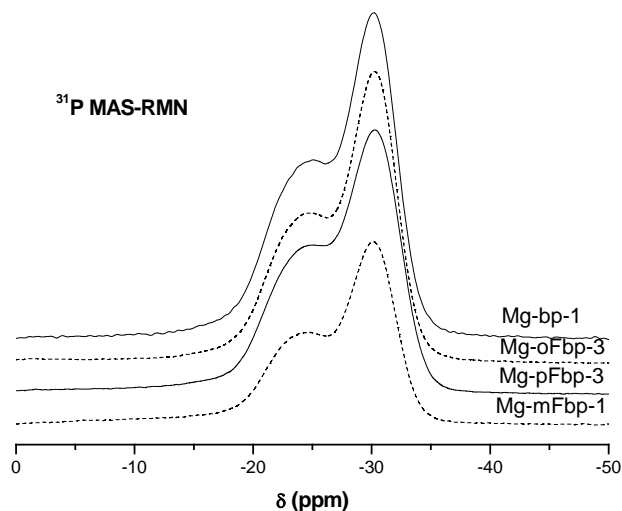


Figura 5.46. ^{31}P MAS-RMN de las muestras de MgAPO-5. Las curvas han sido desplazadas verticalmente para mayor claridad.

La incorporación del magnesio se estudió también por espectroscopía de RMN de ^{31}P y ^{27}Al . Los espectros de ^{31}P -MAS-RMN de las cuatro muestras (Figura 5.46) son muy similares entre sí. Se aprecian claramente dos señales centradas a δ de -30 y -24 ppm. La primera corresponde a la señal característica del fósforo tetraédrico con cuatro aluminios en su segunda esfera de coordinación (en la primera están los átomos de oxígeno) en la estructura AFI (P(4Al)) (esta misma señal aparece en los sólidos AlPO). La segunda señal, de menor intensidad, se atribuye a los átomos de fósforo tetraédrico en la estructura AFI que poseen un átomo de magnesio en la segunda esfera de coordinación (P(3Al, 1Mg))^{11,12}. La presencia de esta banda confirma que el magnesio se ha incorporado en la red de la estructura. Se realizó la deconvolución de las curvas para estimar esta cantidad de magnesio. Generalmente se propone que los cuatro posibles entornos de los átomos de fósforo en materiales MgAPO-5, P(4Al), P(3Al, 1Mg), P(2Al, 2Mg) y P(1Al, 3Mg), aparecen a δ en torno a -30 , -24 , -18 y -12 ppm, respectivamente¹³. Por tanto, se realizó una primera deconvolución en el intervalo (20, -60) ppm, introduciendo cuatro curvas diferentes correspondientes a esos desplazamientos. Los resultados de las áreas relativas de esta primera deconvolución se presentan en la Tabla 5.14 (deconvolución A).

Tabla 5.14. Deconvolución A de las señales de los espectros de ^{31}P -MAS-RMN con cuatro curvas correspondientes a los cuatro entornos P(nAl, mMg). Se presenta la posición de los picos y el área relativa.

Muestra (Deconvolución)	P (4Al)		P (3Al, 1Mg)		P (2Al, 2Mg)		P (1Al, 3Mg)		Mg/c.u.
	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	
Mg-bp-1 (A)	-30,4	46,7	-24,6	47,8	-18,8	2,8	-9,6	2,7	1,85
Mg-mFbp-1 (A)	-30,3	49,4	-24,3	41,8	-17,3	4,4	-9,2	4,4	1,88
Mg-oFbp-3 (A)	-30,4	49,8	-24,4	43,9	-18,3	2,7	-9,1	3,6	1,80
Mg-pFbp-3 (A)	-30,5	48,1	-24,5	45,2	-17,6	2,9	-9,7	3,7	1,86

El contenido en magnesio al realizar este tipo de deconvolución, en torno a 1,85 átomos por c. u., es muy superior al obtenido en las medidas de ICP-AES y SEM-EDX. Por tanto, este tipo de deconvolución no es correcta para estos espectros. Desde un punto de vista químico, es improbable la aparición de los entornos P(2Al, 2Mg) y P(1Al, 3Mg), puesto que poseen varias cargas negativas muy próximas entre sí, situación que es inestable por la dificultad de estabilizar varias cargas negativas en un entorno reducido de átomos. No obstante, en todos los espectros, se observa un pequeño hombro en el intervalo entre 0 y -20 ppm, que muchos autores han atribuido no a entornos P(2Al, 2Mg) y P(1Al, 3Mg), sino a la presencia de grupos POH¹² o a especies no zeolíticas de fósforo¹¹. De hecho, la banda asociada a grupos POH se observó también en los materiales SAPO (Figura 5.11: banda entre 0 y -20 ppm). Por tanto, es probable que esas señales observadas entre 0 y -15 ppm correspondan a ese tipo de especies de fósforo. Se realizó por tanto una nueva deconvolución de los espectros incluyendo 3 curvas, las dos principales de los entornos P(4Al) y P(3Al, 1Mg) y otra debido a esas especies de fósforo, ya sean fósforo no zeolítico o fósforo de grupos POH, centradas en torno a -10 ppm (Tabla 5.15) (deconvolución B).

Tabla 5.15. Deconvolución B de las señales de los espectros de ^{31}P -MAS-RMN con tres curvas correspondientes a los dos entornos P(4Al), P(3Al, 1Mg) y otra curva que engloba al fósforo no zeolítico y asociado a grupos POH (P-X). Se presenta la posición de los picos y el área relativa.

Muestra (Deconvolución)	P (4Al)		P (3Al, 1Mg)		P-X		Mg/c.u.
	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	
Mg-bp-1 (B)	-30,1	52,9	-24,2	42,9	-9,8	4,2	1,29
Mg-mFbp-1 (B)	-30,2	51,9	-24,1	40,1	-13,2	8,0	1,20
Mg-oFbp-3 (B)	-30,4	48,8	-24,4	45,4	-10,2	5,8	1,36
Mg-pFbp-3 (B)	-30,4	51,6	-24,2	41,8	-13,7	6,6	1,25

En este caso, los resultados de contenido en magnesio se corresponden bien con los obtenidos por las otras técnicas, lo que sugiere que la señal alrededor de -10 ppm corresponderá efectivamente a entornos de fósforo no zeolítico. En la Figura 5.47 se presenta

la deconvolución de tipo B del espectro ^{31}P -MAS-RMN de la muestra Mg-mFbp-1 como ejemplo. No se encuentran diferencias importantes entre las cuatro muestras, lo que sugiere una distribución similar del magnesio en la estructura, al menos en lo referente a la distribución de los átomos de fósforo en la segunda esfera de coordinación (a corto alcance).

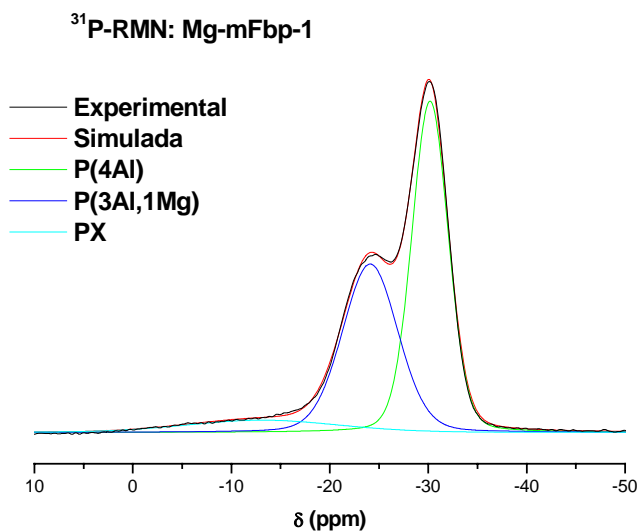


Figura 5.47. Deconvolución (tipo B) del espectro de ^{31}P -MAS-RMN de la muestra Mg-mFbp-1.

La distribución al azar de los entornos de fósforo para un contenido en magnesio dado viene dada por la distribución binomial (ver capítulo III, sección 3.1.4.5). Estas distribuciones, para los contenidos en magnesio determinados por ^{31}P -MAS-RMN (Tabla 5.15), se presentan en la Tabla 5.16, donde se observa que son muy diferentes de las obtenidas experimentalmente (Tabla 5.15). Las distribuciones al azar presentan una mayor proporción de entornos con más de un átomo de magnesio en la segunda esfera de coordinación. Estos resultados demuestran que la incorporación del magnesio en la estructura no sucede al azar, como ya se había reportado anteriormente^{14,15}: los átomos de magnesio tienden a incorporarse siempre lo más alejado entre sí posible, lo cual evidencia la poca estabilidad de los entornos de fósforo rodeado de más de un magnesio, debido a la proximidad de las cargas negativas.

Tabla 5.16. Distribuciones al azar (en %) calculadas con la distribución binomial, con el contenido en magnesio total determinado por ^{31}P -RMN.

Muestra	Área P(4Al)	Área P(3Al, 1Mg)	Área P(2Al, 2Mg)	Área P(1Al, 3Mg)	Área P(4Mg)
Mg-bp-1	63,45	30,57	5,52	0,44	0,01
Mg-mFbp-1	65,58	29,22	4,89	0,36	0,01
Mg-oFbp-3	61,83	31,56	6,11	0,52	0,02
Mg-pFbp-3	64,42	30,01	5,19	0,41	0,01

Los espectros de ^{27}Al -MAS RMN se presentan en la Figura 5.48. Están compuestos de una señal principal en torno a 37 ppm, correspondiente al aluminio en coordinación tetraédrica en la estructura AFI. No obstante, también se observan señales a 7 ppm de similar intensidad para todas las muestras, atribuidas a la presencia de pseudo-boehmita sin reaccionar o también a aluminio pentacoordinado, coordinado con una sola molécula de agua⁷. Por último, la muestra Mg-mFbp-1 presenta también un pico ancho hacia -13 ppm, señal característica de la presencia de aluminio en coordinación octaédrica, coordinado con dos moléculas de agua. Debido a que por DRX no se observa la presencia de fases distintas del MgAPO-5, este agua coordinada a los átomos de aluminio debe encontrarse ocluida en el interior de los canales del MgAPO-5. Hay que tener en cuenta que en ^{27}Al -MAS-RMN las intensidades de cada señal no son proporcionales al número de núcleos de aluminio: átomos de aluminio muy asimétricos dan una señal proporcionalmente más débil. Por tanto, no se puede cuantificar la cantidad de aluminio octaédrico a partir de estos espectros.

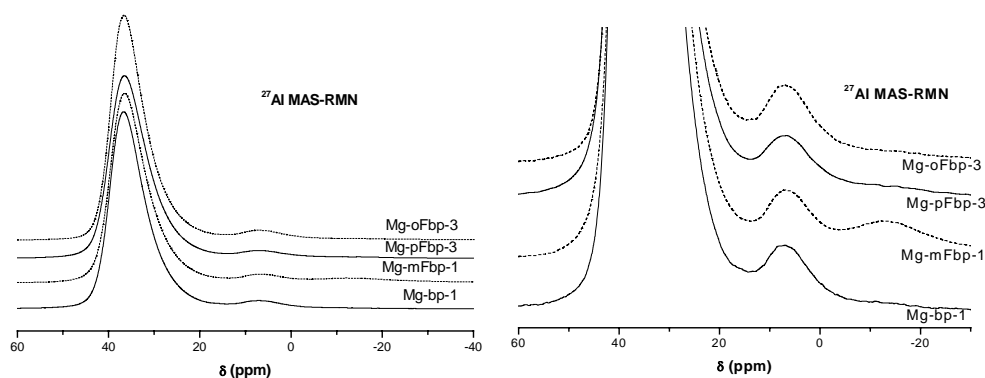


Figura 5.48. ^{27}Al -MAS-RMN de las muestras de MgAPO-5, y su ampliación a la derecha. Los espectros han sido desplazados verticalmente para mayor claridad.

Este resultado concuerda con la desorción de agua coordinada con el aluminio observada previamente en el ATG (Figura 5.44): 2 moléculas de agua se coordinan a un átomo de aluminio, convirtiéndolo en octaédrico. Parece por tanto que el agua se coordina al aluminio, aunque también podría hacerlo al magnesio. Según los resultados del ATG, si se considera que todo el agua se coordina al aluminio, la cantidad de agua coordinada es de alrededor de 4 moléculas por celda unidad, lo que equivale a 2 átomos de aluminio octaédricos por celda unidad. Así, la cantidad relativa de aluminio octaédrico por moléculas de ADE sería aproximadamente de 3 átomos de aluminio octaédrico por cada dímero de material, considerando el empaquetamiento molecular.

Parece ser que la distribución particular del magnesio en estos materiales MgAPO-5 provoca una mayor coordinación del agua, que se acentúa por la presencia de flúor en posición meta de la molécula de mFbp. Esto ocurre en menor medida cuando el flúor se encuentra en posición orto o para. Este hecho se podría explicar teniendo en cuenta que el flúor en posición meta se encuentra más próximo a las paredes de la estructura AFI que cuando está en posición orto o para, y por tanto podría retirar carga de los átomos de aluminio o magnesio que se encuentren cercanos a él, aumentando así la deficiencia de carga de los iones y, con ello, su tendencia a coordinarse (Figura 5.49). Esta hipótesis permitiría explicar la mayor presencia de agua coordinada cuando el ADE empleado es mFbp, aunque, evidentemente, es sólo una posible explicación que aún no ha sido confirmada por otros experimentos. Esto sucede únicamente cuando hay magnesio en la red, pero no en los materiales AlPO y SAPO. Por tanto, la distribución particular del magnesio en estos materiales MgAPO-5 juega un papel fundamental en la coordinación del agua. En la sección anterior se observó que la orientación más estable de las moléculas de mFbp, en ausencia de cargas, era la mFbp(1-2) (con los átomos de flúor en lados opuestos). Sin embargo, como se observa en la Figura 5.49, la orientación mFbp(1-1) tendría en principio un mayor efecto atractor de carga sobre el catión. La coordinación de dos moléculas de agua al aluminio (o al magnesio) supondría una estabilización adicional debida a la interacción de éste con el agua al coordinarse, que compensaría la eventual menor estabilidad de la orientación mFbp(1-1) respecto a la (1-2). El hecho de estar los dos átomos de flúor al mismo lado reforzaría la retirada de carga de los iones, aumentando su carácter coordinativo. Parece ser por tanto que la presencia de Mg^{2+} y la interacción del aluminio con el flúor probablemente jueguen un efecto cooperativo para provocar la coordinación del agua con el aluminio y/o magnesio.

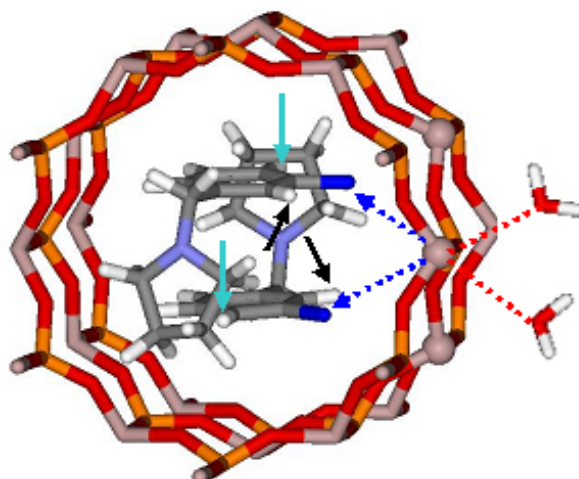


Figura 5.49. Dibujo representando el posible efecto del flúor (azul) en posición meta sobre el carácter coordinativo de los átomos de aluminio: los átomos de flúor en meta retiran carga de los átomos próximos de aluminio, el cual se coordina con agua para compensar la deficiencia. El flúor en para (flechas verdes) y en orto (flechas negras) están más alejados de las paredes de la estructura.

Finalmente, la incorporación de las moléculas fluoradas en todos los materiales, AlPO, SAPO y MgAPO, se estudió por ^{19}F MAS-RMN (Figura 5.50). En las muestras sintetizadas usando mFbp como ADE aparecen tres señales a -108 , -114 y -117 ppm. Esta región corresponde a la frecuencia de resonancia de los átomos de flúor enlazados a anillos aromáticos^{16,17,18}. La señal principal en los tres sólidos aparece a -108 ppm, y se asocia a la presencia de los átomos de flúor de la mFbp en el interior de la estructura AFI formando los dímeros. El desplazamiento químico de esta señal en los tres tipos de sólidos es prácticamente el mismo, y por tanto no parece que la presencia de dopantes en la estructura afecte al mismo. No obstante, aparece otra señal de menor intensidad a -114 ppm en los tres casos, y a -117 ppm únicamente en el caso de los materiales AlPO y SAPO. La muestra Mg-mFbp-1 es la que, según los resultados de DRX, poseería menor cantidad de material amorfo. Por tanto, se podría pensar en esta última señal a -117 ppm como asociada a las moléculas de mFbp ocluidas en el interior del material amorfo que acompaña a las muestras de AlPO y SAPO; no obstante, esta asignación no es más que una primera hipótesis. La

asignación de la señal a -114 ppm no está clara por el momento, aunque podría estar asociada a distintas orientaciones de los átomos de flúor en el dímero (mFbp(1-1) ó (1-2)).

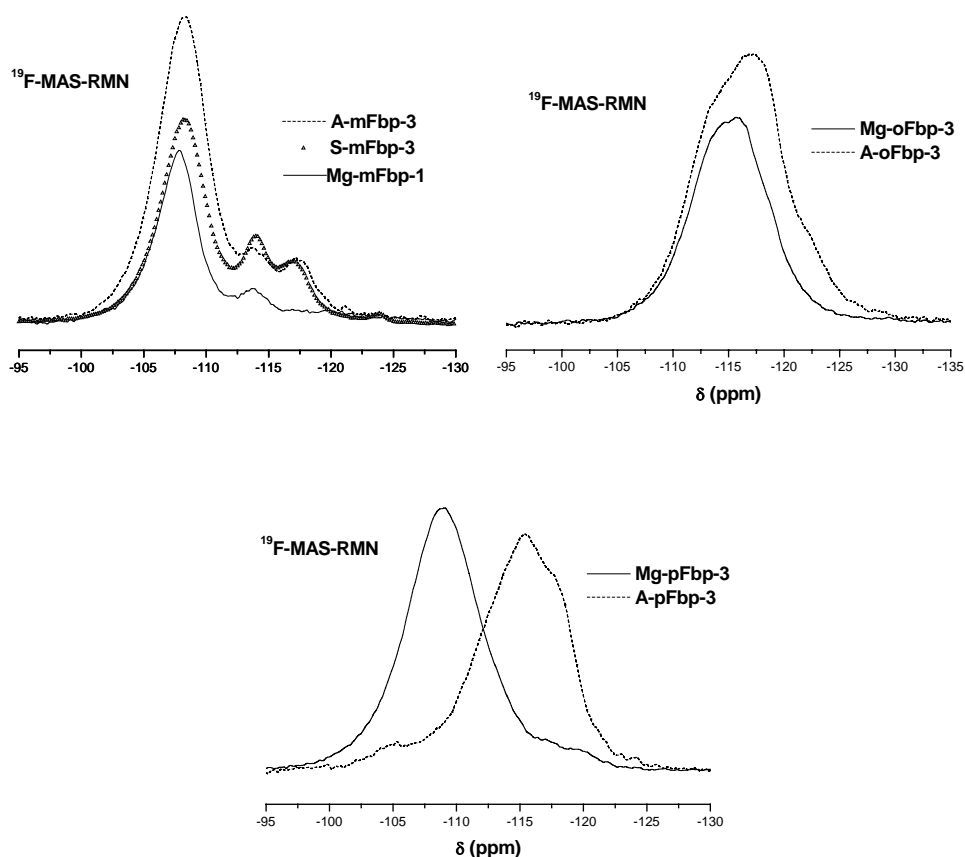


Figura 5.50. ^{19}F MAS-RMN de las muestras de AlPO, SAPO y MgAPO-5 sintetizadas con los tres derivados fluorados.

Las muestras sintetizadas con oFbp presentan una única banda compleja compuesta por varias señales, centrada a -117 en el caso del sólido A-oFbp-3 y a -115 ppm en el Mg-oFbp-3. Parece que esta señal a -115 ppm se debe a la presencia de la molécula de oFbp en conformación dimérica en el interior de la estructura AFI. La señal a -117 ppm podría asociarse a las moléculas de oFbp ocluidas en el interior del material amorfo.

En el caso de los sólidos obtenidos con las moléculas de pFbp se distinguen dos señales claramente diferenciadas. En la muestra A-pFbp-3, aparece una señal compleja centrada a -115 ppm, la cual a su vez parece estar acompañada de otra señal de menor intensidad hacia -117 ppm. Como se indicó previamente en la sección 5.3, esta muestra

posee, además de la fase APC, abundante material amorfo que ocluye en su interior moléculas orgánicas. Por tanto, estas señales se asocian a la presencia de la molécula pFbp en el interior del material amorfo. Como se demostró anteriormente, no parece que estas moléculas de pFbp en el material AlPO sean capaces de formar dímeros. Por tanto, se podría pensar que estas señales a -115 ppm y -117 ppm corresponden a la resonancia del flúor de pFbp en el material amorfo cuando se encuentra en estado monomérico. Sin embargo, la muestra Mg-pFbp-3, que contiene MgAPO-5, da una señal centrada a -109 ppm. Las moléculas de pFbp sí son capaces de dirigir la síntesis del MgAPO-5, y por tanto es lógico pensar que serán por tanto capaces de formar los dímeros. Así pues, esto sugiere que esa señal a -109 ppm correspondería a la frecuencia de resonancia del átomo de flúor de la molécula de pFbp cuando se encuentra formando dímeros en el interior de la estructura AFI. Esta muestra de Mg-pFbp-3 presenta también hombros en las regiones de -115 y -117 ppm, que se explicaría por la presencia de cantidades menores de pFbp en estado monomérico, ya sea en el interior del Mg-pFbp-3 u ocluido en el material amorfo que eventualmente podría acompañar al MgAPO-5.

En cualquier caso, los experimentos realizados hasta el momento de ^{19}F -MAS-RMN nos permiten verificar la presencia de las moléculas fluoradas en los materiales sólidos. No obstante, la asignación de las diferentes bandas se plantean como hipótesis iniciales. Se están llevando a cabo nuevos experimentos para tratar de resolver sin lugar a dudas las asignaciones de las diferentes señales.

Por último, la morfología cristalina de los sólidos MgAPO-5 se estudió por microscopía electrónica de barrido (Figura 5.51). Se aprecian dos morfologías cristalinas diferenciadas: una en forma de agregados de prismas alargados, como se muestra en la figura (a, b, c, f), y otra en forma de prismas hexagonales aislados muy grandes (d, e), que aparecen sobre todo en las muestras Mg-pFbp-3 y Mg-mFbp-1.

Los resultados presentados demuestran que todos los derivados son capaces de dirigir de manera eficaz la síntesis de la estructura AFI en presencia de magnesio, al contrario de lo que sucedió en los materiales AlPO y SAPO. Así, parece que el efecto que pueda ejercer el flúor sobre la capacidad de la bencilpirrolidina para dirigir la síntesis de la estructura AFI está influenciado fuertemente por la introducción de magnesio en la red, es decir, de una carga negativa en la estructura.

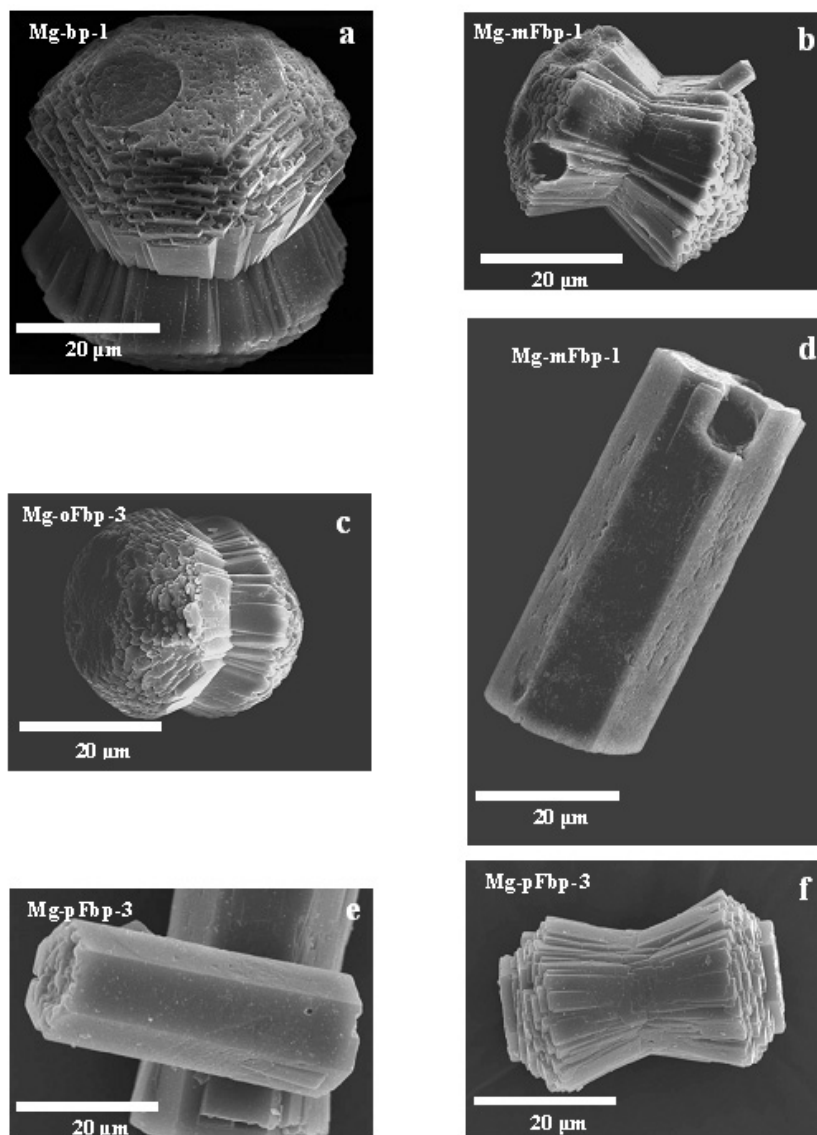


Figura 5.51. Micrografías SEM de las distintas muestras, en las que se muestran los dos tipos de morfologías cristalinas que aparecen (x1000 aumentos).

5.5.2. ESTUDIO COMPUTACIONAL.

Finalmente se intentó explicar por métodos computacionales los resultados experimentales respecto a la dirección de estructura del MgAPO-5 por parte de las distintas moléculas, tratando de determinar el efecto que supone la incorporación de una carga negativa en la estructura sobre la eficiencia de las moléculas de pFbp y oFbp para dirigir la síntesis de la misma.

5.5.2.1. Procedimiento computacional.

La preparación del modelo del MgAPO-5 para las simulaciones consistió en la incorporación de dos átomos de magnesio en la estructura AFI (5 c. u. a lo largo del eje “c”), y un ión de estroncio (+2) en el interior del canal principal para compensar la carga negativa generada por la presencia de los átomos de magnesio. Esta estructura se optimizó con el código GULP y el potencial de Gale y Henson. El contenido en magnesio estudiado equivale a 1 átomo de magnesio por cada molécula orgánica (1,33 Mg²⁺/c.u., similar al valor experimental observado). Una vez obtenida la estructura de partida del material microporoso MgAPO-5, sus coordenadas se mantuvieron fijas durante el resto de cálculos.

En el presente modelo se ha estudiado sólo una posible distribución de los átomos de magnesio, a pesar de que existen varias posibilidades diferentes. Se ha estudiado una distribución en la que no existen entornos de P(2Mg, 2Al), que son químicamente inestables. Sin embargo, hay varias distribuciones que cumplen esta condición. El estudio de todas ellas incrementaría enormemente el coste computacional, por lo que no se ha pretendido abordar tal estudio. En este apartado se ha realizado una mera estimación de la posible influencia de la presencia de metales divalentes en la estructura sobre la estabilidad de los dímeros moleculares, y así, sobre su capacidad de dirigir la síntesis del MgAPO-5. Por ello, sólo se ha estudiado una de las posibles distribuciones de magnesio (la que se muestra en la Figura 5.52, con los átomos de magnesio en verde), que cumple la condición impuesta por ³¹P-RMN de que no existan entornos P (2Mg, 2Al), y en la que los dos átomos de magnesio se encuentran en anillos de 6 diferentes, pero que comparten un lado.

Se empleó una metodología computacional similar a las anteriores. En la estructura previamente optimizada con el código GULP se insertó un dímero de cada una de las moléculas protonadas. La carga total de las moléculas se fijó a +1. La estabilidad de los dímeros se estudió por el mismo procedimiento computacional anteriormente descrito: en primer lugar se colocaron las moléculas en la orientación adecuada, para a continuación relajarlas por DM a 27 °C (10 ps en el modelo de cluster: 5 c. u. a lo largo del eje “c” de los átomos de las paredes del canal).

5.5.2.2. Resultados y discusión.

Como era de esperar, se observó que los dímeros de bp y mFbp son también estables, independientemente de la presencia de las cargas negativas generadas por la introducción del

magnesio. La localización final de ambas moléculas, tras la DM y ME, se presenta en la Figura 5.52.

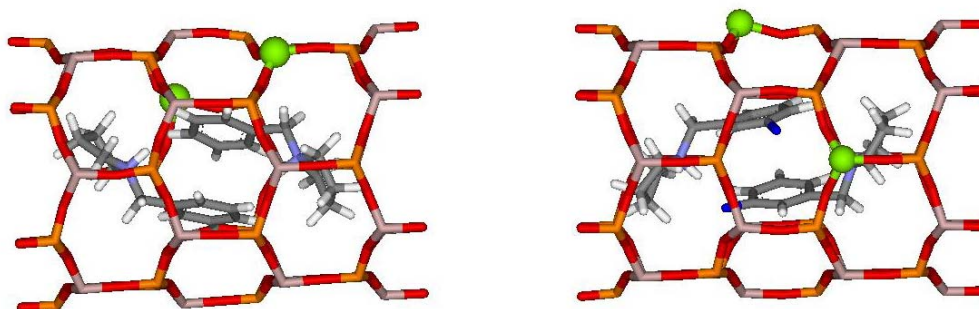


Figura 5.52. Posición final de bp (izquierda) y mFbp (derecha) protonados tras la DM y ME en el MgAPO-5.

Sin embargo, en el caso de la molécula de pFbp, se han encontrado diferencias con respecto al estudio del material sin dopantes. En el caso de que existan dos cargas negativas asociadas a los dos átomos de magnesio, los dímeros sí son estables, como se observa en la Figura 5.53, en la que se presenta la posición final de las moléculas de pFbp. La presencia de cargas negativas provocaría una fuerte atracción electrostática de las moléculas de ADE, que compensa la repulsión intermolecular creada por la presencia de los átomos de flúor en para, haciendo estables los dímeros. Esto explica la capacidad de esta molécula de pFbp para dirigir la síntesis del MgAPO-5, frente a su incapacidad de hacerlo en ausencia de esas cargas. Finalmente, la posición final del dímero formado por las moléculas de oFbp se presenta en la Figura 5.53, donde se observa que el dímero es también estable. Sin embargo, tanto en este caso como en el de la molécula de pFbp, la disposición que adoptan los anillos pirrolidínicos no es la adecuada para obtener el alto empaquetamiento que se comentó en la sección anterior. A falta de un estudio teórico más profundo y exhaustivo de la incorporación del magnesio en esta estructura, se podría sugerir que la incorporación del magnesio en la red, y por tanto, de cargas netas, ha de suponer el establecimiento de fuertes interacciones electrostáticas que compensen la menor estabilidad de la conformación en la que el anillo pirrolidínico se encuentra perpendicular a la dirección del canal. Esto explicaría la eficiencia de las moléculas pFbp y oFbp en la dirección de la estructura AFI en presencia de magnesio.

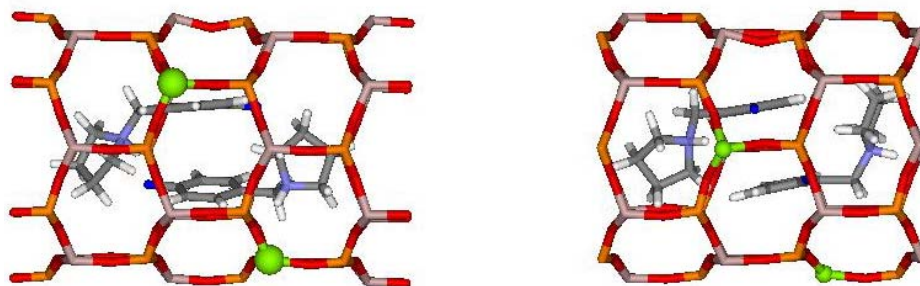


Figura 5.53. Posición final de los dímeros de pFbp (izquierda) y oFbp (derecha) protonados tras la DM y ME en el MgAPO-5.

Como resumen, se puede decir que la presencia de cargas puntuales en la estructura microporosa influye de manera importante en el efecto director de las moléculas orgánicas, estabilizando los dímeros a través de interacciones electrostáticas fuertes procedentes de la existencia de cargas netas localizadas. Así, moléculas que en ausencia de cargas no son capaces de dirigir la estructura pueden hacerlo cuando hay cargas en la red (pFbp y oFbp).

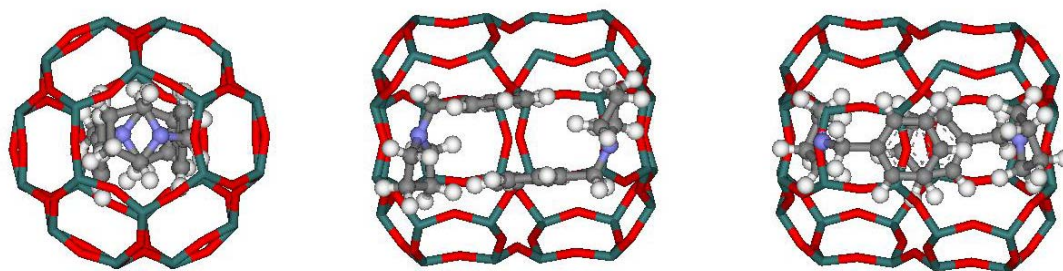


Figura 5.54. Dímeros de bp en la cavidad de la estructura CHA.

Desde un punto de vista experimental, la síntesis de MgAPO-5 suele ir acompañada, especialmente a contenidos altos de magnesio, de la cristalización del material MgAPO con estructura de chabazita (tipo estructural CHA)¹⁹. Esto no ocurre en los experimentos llevados a cabo en este trabajo, donde se usa como ADE la bp y sus derivados fluorados. Las dimensiones de los dímeros de bp son demasiado grandes como para alojarse en el interior de las cavidades de la estructura CHA, como se puede observar en la Figura 5.54. Por tanto, estos ADEs podrían ser empleados para obtener materiales MgAPO-5 libres de impurezas de la fase CHA.

5.5.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MGAP0-5-TEA.

Finalmente, se realizó la síntesis en las mismas condiciones que las descritas anteriormente de un material MgAPO-5 empleando como ADE una molécula comúnmente empleada para la síntesis de la estructura AFI, trietilamina (TEA). Este último experimento se llevó a cabo para usar el MgAPO-5 obtenido como referencia en las medidas de actividad catalítica. Se preparó un gel con la misma composición (1,00 TEA : 0,89 Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 0,22 MgO : 40,00 H₂O), que se calentó a 150 °C durante 24 h.

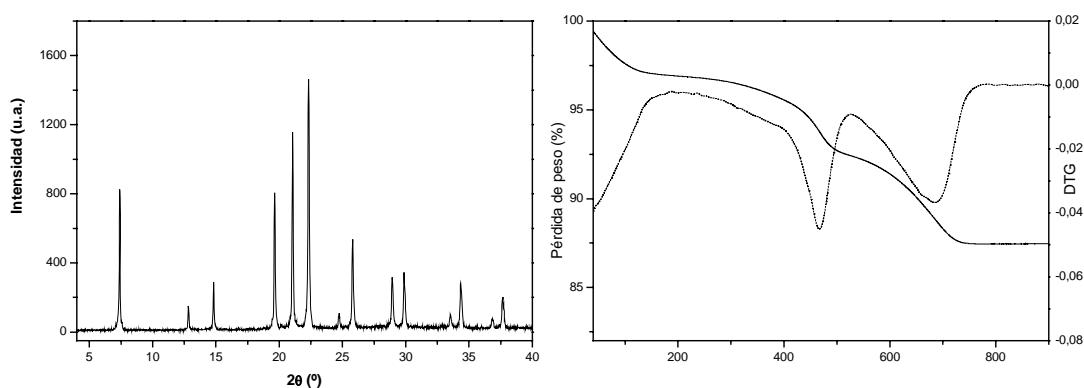


Figura 5.55. DRX (izquierda) y ATG (derecha) de la muestra de MgAPO-5 sintetizada con TEA.

El sólido obtenido fue caracterizado por las mismas técnicas que los anteriores. El patrón de difracción demuestra que el sólido se trata de MgAPO-5 sin impurezas (Figura 5.55). El análisis químico indica que la TEA se incorpora íntegramente (C: 5,61; H: 1,95; N: 1,20), ya que la relación C/N es de 5,5, muy próxima al valor teórico (6). Su contenido en orgánico es del 9,47 %, que equivale a 1,57 moléculas por celda unidad. Este mayor valor del empaquetamiento de las moléculas de TEA frente a las de bencilpirrolidina se debe a su menor tamaño. En el análisis termogravimétrico (Figura 5.55, derecha) se observa una pérdida intensa de agua a temperaturas inferiores a 100 °C (~2,5 %). Esta muestra posee mayor cantidad de agua adsorbida (no coordinada) que las anteriores, lo que se podría explicar teniendo en cuenta que el llenado de los poros por parte de esta molécula de TEA no debe ser tan eficiente como es con los derivados de bp, y por tanto, posee agua adsorbida en los canales principales. Al igual que ocurrió con los MgAPOs obtenidos anteriormente, se

observan dos etapas bien diferenciadas en la pérdida del orgánico, la primera centrada a 465 °C de 4,47 % y la segunda centrada a 680 °C de 4,97 %.

El contenido en magnesio, determinado por análisis químico (ICP-AES), es de 1,40 átomos por celda unidad, mayor que en las muestras de MgAPO-5 anteriores, debido a la mayor cantidad de moléculas por celda unidad, y por tanto, mayor cantidad de cargas positivas que compensarán la carga negativa asociada a la incorporación del magnesio.

El espectro de ^{27}Al MAS-RMN (Figura 5.56, derecha) consta de la señal de aluminio octaédrico en la estructura AFI a 37 ppm, y una señal menor a 8 ppm de pseudoboehmita y/o aluminio pentacoordinado. Sin embargo, no se observa ninguna señal a -10 ppm, lo que indica que en este caso no hay aluminio octaédrico coordinado con agua.

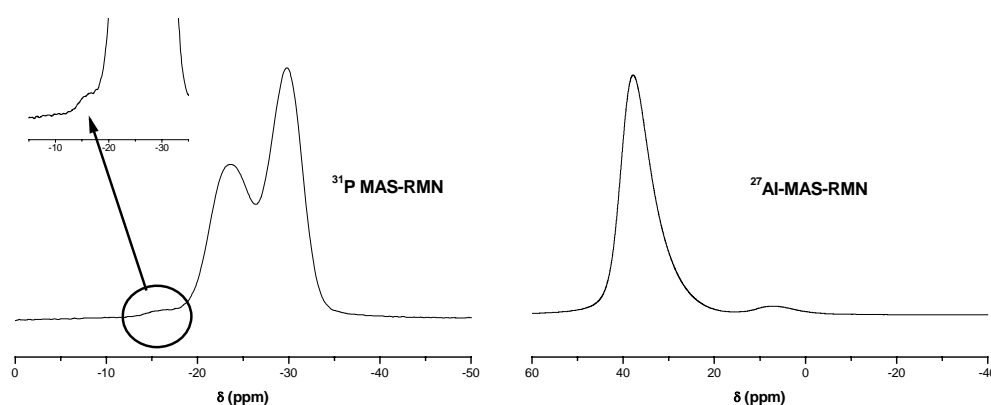


Figura 5.56. ^{31}P MAS-RMN (izquierda) y ^{27}Al MAS-RMN (derecha) de las muestras de MgAPO-5 sintetizados con TEA.

Finalmente, en el espectro de ^{31}P MAS-RMN (Figura 5.56, izquierda) se distinguen dos señales a -30 ppm y -24 ppm, pero además se aprecia claramente un hombro hacia -18 ppm, que no se observaba en los espectros anteriores. Esta última señal se atribuye a átomos de fósforo que poseen dos átomos de magnesio en la segunda esfera de coordinación¹¹. Al aumentar el contenido en magnesio en esta muestra, aumenta también por tanto la población de este tipo de entornos. Si se realiza la deconvolución sin incluir la curva para el entorno P(2Al,2Mg) (deconvolución tipo B que se empleó en los espectros anteriores), el contenido en magnesio que se obtiene es de 1,28 átomos por c. u., valor claramente inferior al obtenido por análisis elemental. Por tanto, en este caso se realizó la

deconvolución incluyendo una nueva curva para este entorno (deconvolución tipo C: Figura 5.57). Las áreas relativas de los entornos P (4Al), P (3Al, 1Mg), P (2Al, 2Mg) y P(X: no zeolítico+POH) son 54,6, 43,5, 1,2 y 0,7 %, respectivamente, y sus posiciones son -29,7, -23,6, -15,9 y -10,2 ppm, lo que equivale a un contenido en magnesio de 1,38 átomos por c. u., valor que ahora sí coincide con el obtenido por ICP-AES. Esto evidencia la mayor incorporación de magnesio en este material. La presencia de entornos de fósforo rodeado de dos átomos de magnesio es mayor que en las muestras obtenidas con los derivados de la bencilpirrolidina, debido probablemente al mayor contenido en magnesio del material obtenido con TEA. No obstante, esta proporción de entornos P (2Mg, 2Al) sigue siendo bastante pequeña, debido a la poca estabilidad de este tipo de entornos. De hecho, de nuevo la distribución al azar para el contenido en magnesio de 1,38 $\text{Mg}^{2+}/\text{c. u.}$ (61,34, 31,89, 6,21, 0,54 y 0,02 %, para entornos de P (4Al), P (3Al, 1Mg), P (2Al, 2Mg), P (1Al, 3Mg) y P (4Mg), respectivamente) es muy diferente de la obtenida experimentalmente.

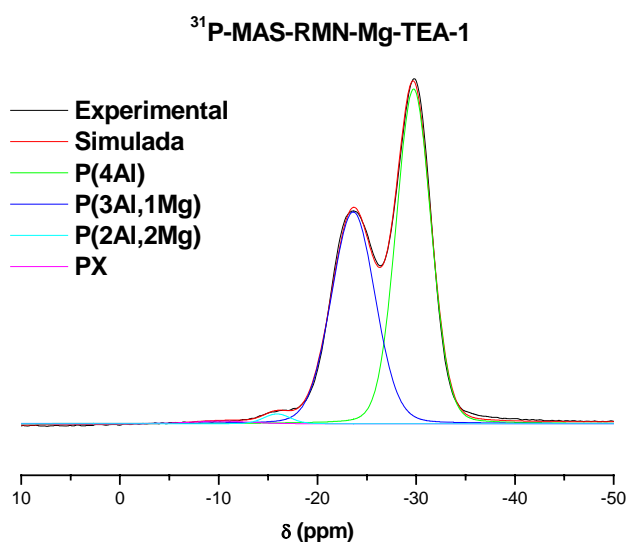


Figura 5.57. Deconvolución (tipo C) del espectro de ^{31}P -MAS-RMN de la muestra Mg-mFbp-1.

Bibliografía

- ¹ B. Duncan, M. Stöcker, D. Gwinup, R. Szostak y K. Vinje, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 129, (1992), 98.
- ² Atlas of zeolite framework types. Ch. Baerlocher, W. M. Meier y D. H. Olson (Eds), Elsevier, (2001).
- ³ L. B. McCusker, Ch. Baerlocher, E. Jahn y M. Vulgo, *Zeolites*, 11, (1991), 308.
- ⁴ B. Zibrowius, E. Löffler y M. Hunger, *Zeolites*, 12, (1992), 167.
- ⁵ R. D. Gougeon, E. B. Brouwer, P. R. Bodart, L. Delmotte, C. Marichal, J.-M. Chézeau y R. K. Harris, *J. Phys. Chem. B*, 105, (2001), 12249.
- ⁶ M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco y V. Fornés, *J. Catal.*, 173, (1998), 501.
- ⁷ R. Jelinek, B. F. Chmelka, Y. Wu, M. E. Davis, J. G. Ulan, R. Gronsky y A. Pines, *Catal. Lett.*, 15, (1992), 65.
- ⁸ E. Jahn, D. Müller, W. Wieker y J. Richter-Mendau, *Zeolites*, 9, (1989), 177.
- ⁹ T. Nakano y T. Yade, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, (2003), 15474.
- ¹⁰ A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater y S. Valencia, *Nature*, 431, (2004), 287.
- ¹¹ M. V. Giotto, M. da Machado, S. P. O. Ríos, J. Pérez-Pariente y D. Cardoso, *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, 4, (1998), 2481.
- ¹² M. da S. Machado, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, D. Cardoso, M. V. Giotto, J. L. García-Fierro y V. Fornés, *J. Catal.*, 205, (2002), 299.
- ¹³ F. Deng, Y. Yue, T. C. Xiao, Y. Du, C. Ye, L. An y H. Wang, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 6029.
- ¹⁴ P. J. Barrie y J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 93, (1989), 5971.
- ¹⁵ S. Prasad, D. H. Barich y J. F. Haw, *Catal. Lett.*, 39, (1996), 141.
- ¹⁶ A. Simon, L. Delmotte, J.-M. Chezeau y L. Huve, *Chem. Commun.*, 3, (1997), 263.
- ¹⁷ J. Peralta-Cruz y S. E. Meza-Toledo, *Magn. Reson. Chem.*, 42, (2004), 81.
- ¹⁸ A. Ariza-Castolo, J. A. Guerrero-Álvarez y J. Peralta-Cruz, *Magn. Reson. Chem.*, 41, (2003), 49.
- ¹⁹ P. Concepción, J. M. López-Nieto, A. Mifsud y J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 16, (1994), 56.

***VI. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DEL
CACIÓN DIBENCILDIMETILAMONIO Y SUS
DERIVADOS DIFLUORADOS***

"Cuando hables, procura que tus palabras sean mejores que el silencio"

(Proverbio indio)

6.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se ha llevado a cabo el estudio de la otra molécula cuya eficiencia en la dirección de estructura de aluminofosfatos microporosos cristalinos fue comprobada en el capítulo IV.

El catión dibencildimetilamonio, al igual que la bencilpirrolidina, es capaz de dirigir la síntesis de la estructura AFI, tanto en composición AlPO como SAPO. Se usó como contraión el hidróxido debido a la necesidad de neutralizar la acidez del ácido ortofosfórico. Esta nueva molécula posee dos anillos aromáticos, que serán de nuevo los portadores de flúor (Figura 6.1). Se sustituirá un átomo de flúor en posición orto, meta o para en cada uno de los anillos (en la misma posición en los dos anillos), lo cual supone un aumento del grado de sustitución del flúor en estas moléculas respecto a la bencilpirrolidina (2 átomos de F por 17 átomos de C+N).

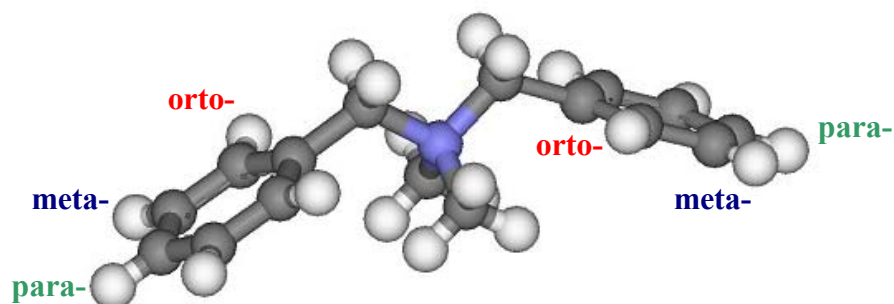


Figura 6.1. Catión dibencildimetilamonio y sus derivados difluorados en posiciones orto, meta y para de los dos anillos aromáticos.

6.2. SÓLIDOS ALPO Y SAPO: RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Una vez obtenido el hidróxido de dibencildimetilamonio y sus derivados difluorados en las distintas posiciones de los anillos aromáticos según se describe en el procedimiento experimental (sección 3.1.1.c), se estudió en primer lugar desde un punto de vista

experimental su eficiencia como ADE en la síntesis de aluminofosfatos microporosos en composiciones AIPO y SAPO, comparando siempre con el ADE no fluorado.

6.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS:

Se prepararon los geles de composición AIPO y SAPO con el hidróxido de dibencildimetilamonio y sus tres derivados difluorados según se describe en el capítulo III (sección 3.1.2).

a) Gel AIPO:

La composición general de los geles AIPO fue de 1,00 R : 1,00 Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 40,00 H₂O, donde R se refiere al hidróxido de dibencildimetilamonio (fluorado o no según los casos). El pH final de los geles antes de la cristalización osciló alrededor de 3, mientras que el pH de las aguas madres después del proceso de cristalización lo hizo entre 6 y 8. En la Tabla 6.1 se resumen las características principales de los experimentos llevados a cabo.

Tabla 6.1. Características de los experimentos realizados para los materiales AIPO. El rendimiento ρ (sólido) es la masa de sólido cristalino con respecto a la masa total de gel inicial.

Experimento		Comp. real	pH (gel)	T(°C)	Tiempo	ρ (sólido)
A-dbdm	-1	1,0:1,0:1,0:39,4	2,80	150	24 h	19,47 %
	-3				72 h	16,07 %
A-mmFFdbdm	-3	1,0:1,0:1,0:36,1	3,42	150	72 h	13,0 %
	-1				24 h	17,3 %
A-ooFFdbdm	-1	1,0:1,0:1,0:40,0	---	150	72 h	15,7 %
	-3				72 h	14,3 %
A-ppFFdbdm	-3	1,0:1,0:1,0:39,4	2,74	150	72 h	14,3 %

b) Gel SAPO:

Se prepararon geles SAPO de composición de 1,00 R : 1,00 Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 0,50 SiO₂ : 40,00 H₂O. El pH final de los geles osciló entre 2,8 y 3,6, y el de las aguas madres tras el proceso de cristalización entre 6 y 8. La Tabla 6.2 recoge las principales características de estos experimentos.

Tabla 6.2. Características de los experimentos realizados para los materiales SAPO. El pH (final) y ρ (sólido) están definidos igual que en la tabla anterior.

Experimento		Comp. real	pH (gel)	T ^a	Tiempo	ρ (sólido)
S-dbdm	-1	1,0:1,0:1,0:1,0:0,5:37,0	3,56	150	24 h	17,5 %
	-3				72 h	19,7 %
S-mmFFdbdm	-1	1,0:1,0:1,0:1,0:0,5:39,7	2,92	150	24 h	20,4 %
	-3				72 h	20,5 %
S-ooFFdbdm	-1	1,0:1,0:1,0:1,0:0,5:39,8	2,86	150	24 h	20,3 %
	-3				72 h	27,7 %
S-ppFFdbdm	-1	1,0:1,0:1,0:1,0:0,5:39,8	2,80	150	24 h	21,6 %
	-3				72 h	23,6 %

6.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS:

En lo sucesivo nos referiremos a las moléculas de ADE como dbdm (dibencildimetilamonio), mmFFdbdm (bis(metafluorobencil)dimetilamonio), ooFFdbdm (bis(ortofluorobencil)dimetilamonio) y ppFFdbdm (bis(parafluorobencil)dimetilamonio), precedidos como antes por A- o S- según se trate de sólidos AIPO o SAPO, respectivamente, y seguidos por -1 y -3 para los sólidos obtenidos tras 1 o 3 días de cristalización. La cristalinidad de las muestras se ha normalizado con respecto a la muestra más cristalina obtenida en este capítulo, A-ooFFdbdm-3 (100 % de cristalinidad).

a) Sólidos AIPO:

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos AIPO obtenidos tras tres días de cristalización se presentan en la Figura 6.2. Las cuatro moléculas dieron lugar a la cristalización del AIPO-5. En este caso no se encontraron diferencias notables salvo la cristalización de cantidades menores de la fase densa APC en el caso de la molécula no fluorada, y la presencia de otra fase no identificada en el caso de la molécula para-fluorada. No obstante, los cuatro derivados parecen eficientes agentes directores de la estructura AFI. Tampoco se encontraron diferencias notables al variar los tiempos de cristalización de 24 a 72 horas. Los parámetros de la celda unidad son similares en todos los casos, y similares también a los de la estructura AFI obtenida con las moléculas de bencilpirrolidina.

La integridad de los ADEs se determinó por análisis elemental (Tabla 6.3). La relación C/N es próxima a la teórica (16), lo que sugiere que las moléculas resistieron el tratamiento hidrotermal y se incorporaron íntegramente en los canales de la estructura AFI. La menor relación C/N comparada con la teórica puede estar relacionada con una

combustión incompleta del material al realizar la medida, como ya se describió en capítulos anteriores.

Muestra	-1		-3	
	a=b	c	a=b	c
A-dbdm-	13,6855	8,3956	---	---
A-mmFFdbdm-	---	---	13,6789	8,4148
A-ooFFdbdm-	13,7030	8,4125	13,7031	8,4223
A-ppFFdbdm-	---	---	13,6997	8,4256

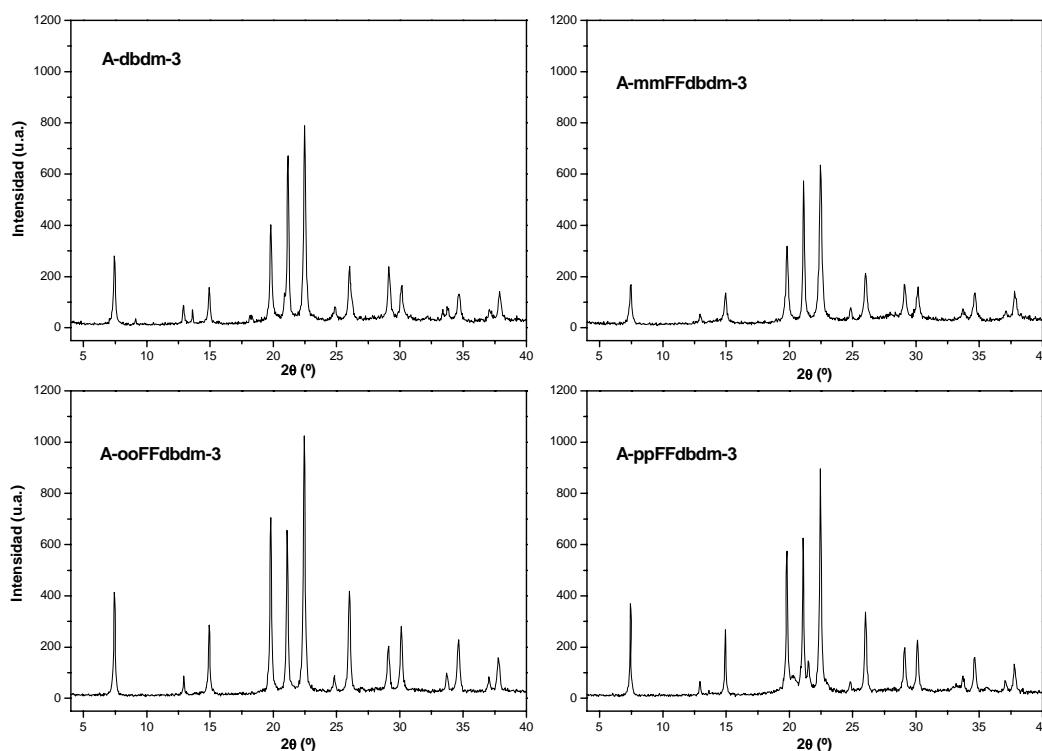


Figura 6.2. Difractogramas de los sólidos AlPO con dbdm, mmFFdbdm, ooFFdbdm o ppFFdbdm como ADEs. Arriba: parámetros de la celda unidad de los distintos sólidos.

Tabla 6.3. Análisis químico de las muestras AlPO; *: valor teórico entre paréntesis; **: moléculas por celda unidad entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*	% orgánico**
A-dbdm-3	9,20	---	0,72	14,9 (16)	10,8 (0,9)
A-mmFFdbdm-3	8,66	---	0,69	16,8 (16)	11,8 (0,8)
A-ooFFdbdm-3	11,13	1,43	0,98	13,3 (16)	15,2 (1,0)
A-ppFFdbdm-3	9,75	1,48	0,81	14,1 (16)	13,3 (0,9)

Muestra	% total	% agua	% agua coordinada	% orgánico
A-dbdm-3	17,74	~ 1,46	2,20	14,08
A-mmFFdbdm-3	18,52	3,46	---	15,06
A-ooFFdbdm-3	17,83	1,05	---	16,78
A-ppFFdbdm-3	17,16	0,81	2,94	13,40

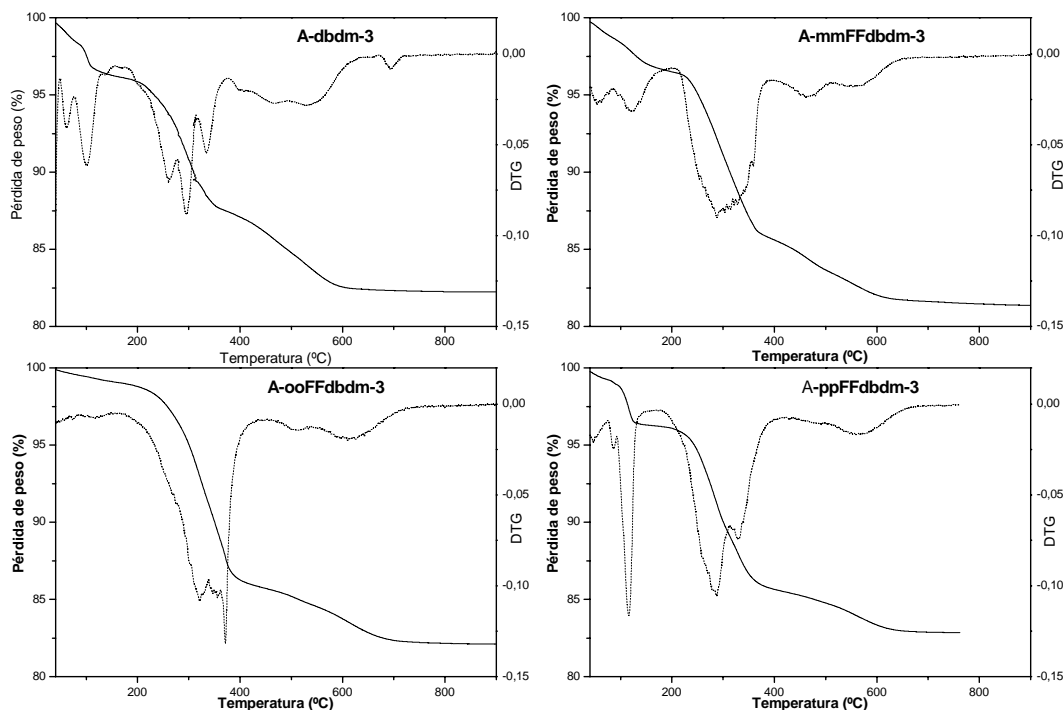


Figura 6.3. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de AlPO-5.

Los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 6.3. Se observa en todos los casos una pérdida de peso muy intensa entre 200 y 400 °C, donde se pierde la mayor parte del material orgánico, y una segunda pérdida de menor intensidad entre 500 y 600 °C. Todas las muestras pierden alrededor de un 18 % de su peso entre agua y orgánico; este valor es superior a las muestras de AlPO-5 de bp y mFbp (por debajo del 15 %), lo cual sugiere una mayor eficacia en el empaquetamiento de estas moléculas. En la muestra A-dbdm-3 se aprecia una pérdida de peso de 2,20 % alrededor de 100 °C debida a la desorción de agua coordinada con aluminio en la fase APC, cuya presencia había sido previamente detectada por DRX. Esta pérdida de peso correspondería a una proporción de la fase APC en el sólido del 12 %, aproximadamente. Se aprecia también una pérdida de 2,94 % a 120 °C en la

muestra A-ppFFdbdm-3, que se podría corresponder con la desorción de agua coordinada. Debido a que no se observa la fase APC por DRX en esta muestra, esta desorción de agua se debe probablemente a la presencia de aluminio coordinado con agua en esa fase no identificada que se mencionó previamente.

El contenido en orgánico de las muestras, calculado a partir de los datos de AE, se presenta en la Tabla 6.3. Los valores son inferiores a los determinados mediante ATG, debido a que en este último caso no se está restando la pérdida de peso correspondiente a la deshidroxilación, solapada con la pérdida de orgánico. Además, es posible que existan pérdidas de agua simultáneas a la desorción del orgánico, como se comprobará más adelante en el capítulo. Por estos motivos, el empaquetamiento molecular fue calculado a partir de los datos de AE. Los cuatro sólidos contienen entre 0,8 y 1,0 moléculas por celda unidad de material AlPO-5, lo cual implica, teniendo en cuenta la mayor cantidad de átomos de C y N en esta molécula de dbdm, un contenido en materia orgánica total superior a la de los sólidos obtenidos con la bencilpirrolidina, y por tanto una mayor eficiencia en el empaquetamiento.

b) Sólidos SAPO:

El mismo efecto que con los sólidos AlPO se observa cuando hay silicio en el gel, al igual que ocurrió con la molécula de bencilpirrolidina. Los patrones de DRX de los sólidos SAPO obtenidos tras tres días de cristalización se presentan en la Figura 6.4. Con los cuatro derivados se obtuvo el material SAPO-5 muy cristalino. Sin embargo, la cristalinidad de los sólidos obtenidos con los derivados difluorados es notablemente mayor que la del derivado no fluorado (Figura 6.5). Además, el patrón de difracción de este último presenta también las reflexiones de la fase APC, aunque su intensidad es pequeña. La muestra más cristalina, tanto en composición AlPO como en SAPO, es la obtenida cuando se emplea como ADE el derivado ortofluorado. Así, parece claro que las cristalinidades de las muestras obtenidas con los derivados fluorados son mayores que con el no fluorado, tanto en composición AlPO como SAPO.

Se aprecia un mayor tamaño de la celda unidad en los sólidos SAPO-5 sintetizados con las moléculas fluoradas, siendo el parámetro “c” de la muestra S-ppFFdbdm-3 el mayor (Figura 6.4). Además, se puede observar también un ligero incremento del parámetro “c” al aumentar el tiempo de cristalización de 1 a 3 días.

Muestra	-1		-3	
	a=b	c	a=b	c
S-dbdm	13,6811	8,3821	13,7000	8,3982
S-mmFFdbdm	13,7140	8,4078	13,7118	8,4201
S-ooFFdbdm	13,7165	8,4079	13,7017	8,4171
S-ppFFdbdm	13,7199	8,4242	13,7149	8,4324

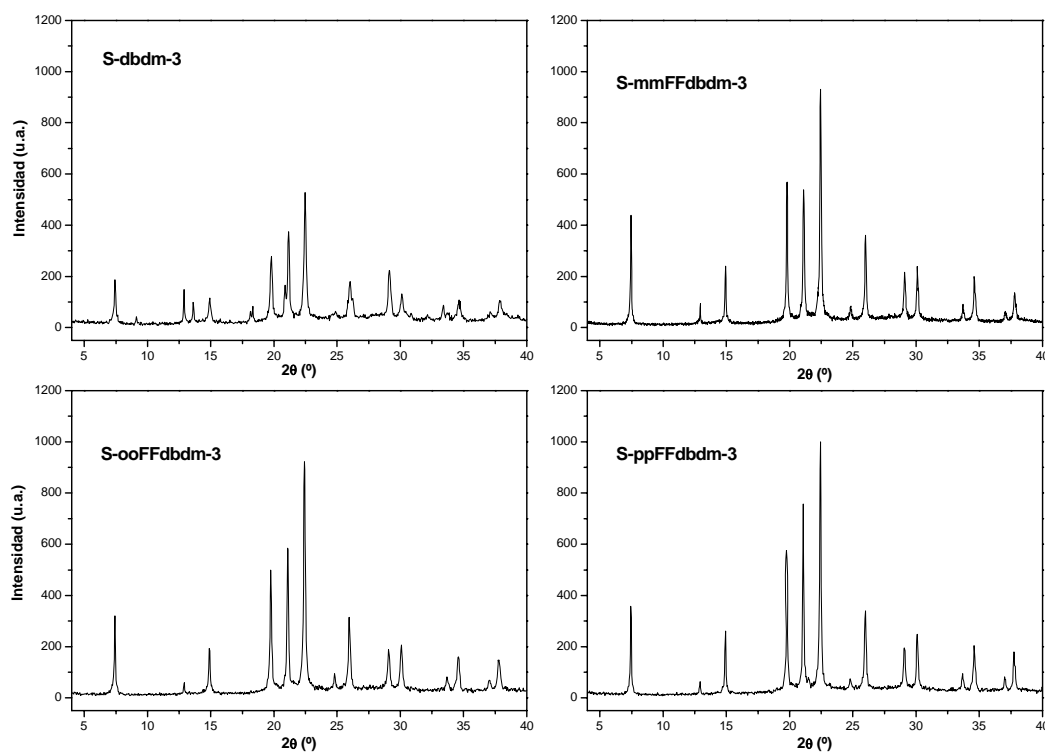


Figura 6.4. Difractogramas de los sólidos SAPO con dbdm, mmFFdbdm, ooFFdbdm o ppFFdbdm como ADEs.

Así pues, la cristalización de la fase AFI sigue exactamente la misma tendencia en los materiales SAPO que en los AlPO: la presencia de flúor mejora la capacidad del catión dibencildimetilamonio para dirigir la síntesis de la estructura AFI, independientemente de la posición que ocupe en el anillo aromático. Estos resultados son claramente diferentes a los que se encontraron previamente con la bencilpirrolidina, donde el efecto del flúor dependía de la posición en la que se encontrara en el anillo aromático.

Muestra	Cristalinidad (%)	
	-1	-3
A-ooFFdbdm-	93	100
S-dbdm-	65 *	59 *
S-mmFFdbdm-	82	76
S-ooFFdbdm-	83	88
S-ppFFdbdm-	77 *	81 *

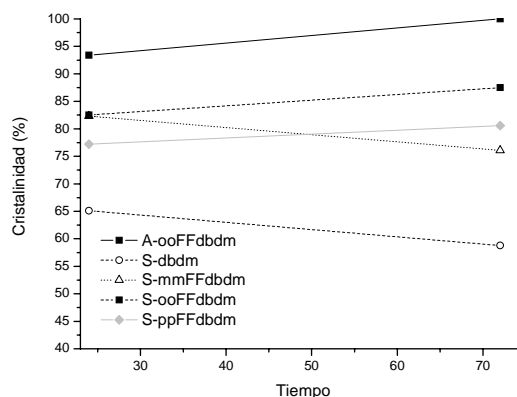


Figura 6.5. Cristalinidades de las diferentes muestras. *: el área incluye también el área (aunque muy pequeña) de reflexiones de fases diferentes a AFI; los valores reales de cristalinidad serán por tanto ligeramente inferiores.

Los análisis elementales de C, H, N (Tabla 6.4) sugieren que las moléculas se incorporaron intactas en el sólido, resistiendo por tanto el tratamiento hidrotermal. No obstante, en algunos casos las relaciones C/N son inferiores al valor teórico, debido posiblemente a una combustión incompleta del material orgánico al realizar la medida. Por tanto, la integridad de las moléculas en el interior de los sólidos será confirmada por ^{13}C -CP-RMN.

Tabla 6.4. Análisis químico de las muestras SAPO (3 días de cristalización) *: valor teórico entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*	% orgánico
S-dbdm-3	9,55	---	0,67	16,4 (16)	11,2
S-ooFFdbdm-3	11,38	1,71	1,03	12,9 (16)	15,5
S-mmFFdbdm-3	10,44	1,71	0,95	12,8 (16)	14,2
S-ppFFdbdm-3	13,73	1,84	1,11	14,4 (16)	18,7

Los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 6.6. De nuevo se aprecia una pérdida de peso muy intensa entre 200 y 400 °C, y una segunda pérdida de menor intensidad entre 500 y 600 °C. Sin embargo, la cantidad relativa de pérdida de peso en esta segunda etapa con respecto a la primera es mayor que en el caso de los materiales AIPO. Esto podría explicarse por la aparición de centros ácidos asociados al silicio después de desorberse las primeras moléculas orgánicas en la primera etapa, lo que dificultaría la desorción del material orgánico remanente por posibles procesos de polimerización del mismo. La pérdida total de peso es de alrededor de un 20 %, siendo este valor ligeramente

superior en el caso de la muestra S-ppFFdbdm-3, donde se produce una pérdida total del 24 %. Esta mayor pérdida coincide también con el mayor contenido de material orgánico determinado por análisis elemental. El mayor contenido de orgánico de la muestra S-ppFFdbdm-3 se debe probablemente a la presencia de moléculas orgánicas adsorbidas en la superficie del material.

Muestra	total	agua	agua coord.	hidroxilos ^a	orgánico			Empaquetam. (moléc./c. u.)
					1 ^a	2 ^a	Total ^b	
S-dbdm-3	20,69	1,37	4,52	3,41	7,51	7,30	11,39	0,9
S-mmFFdbdm-3	19,78	3,23	---	2,83	11,08	5,50	13,72	1,0
S-ooFFdbdm-3	19,85	3,05	---	1,87	10,46	6,37	14,96	1,0
S-ppFFdbdm-3	23,60	1,59	---	2,64	11,85	10,16	19,41	1,4

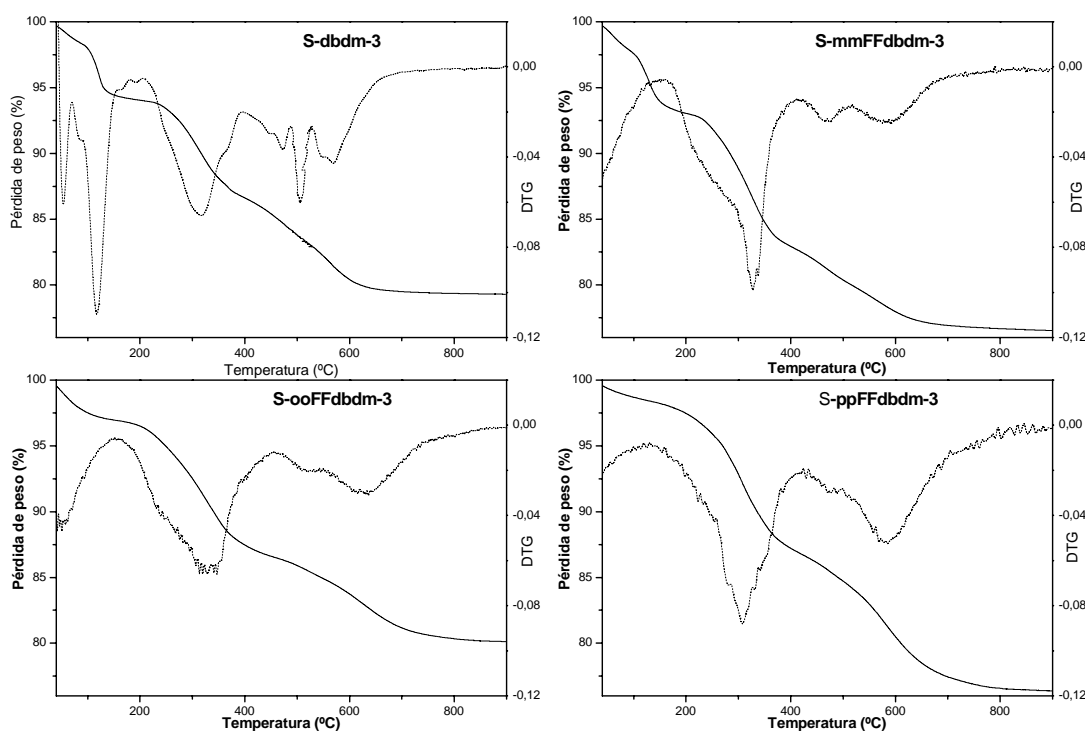


Figura 6.6. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de SAPO-5. Las pérdidas de orgánico se desglosan en la primera etapa (200-400°C, aproximadamente) y la segunda (400-900°C); ^a: la pérdida de hidroxilos se calculó a partir de los ATG de las muestras calcinadas (pérdida de peso a temperatura superior a 200 °C); ^b: restando la pérdida correspondiente a hidroxilos.

En la muestra S-dbdm-3 se aprecia además una pérdida de agua de 4,5 % en coordinación con el aluminio, lo que confirma la presencia de la fase APC, correspondiendo

a un 24 % en peso del sólido. Los contenidos en orgánico obtenidos por ATG son ligeramente superiores a los de los SAPOs obtenidos con la bencilpirrolidina y sus derivados, lo cual demuestra de nuevo el mayor empaquetamiento de estas moléculas. El valor de empaquetamiento es de 1 molécula por celda unidad, aproximadamente, excepto en el caso del sólido S-ppFFdbdm-3, donde era mayor.

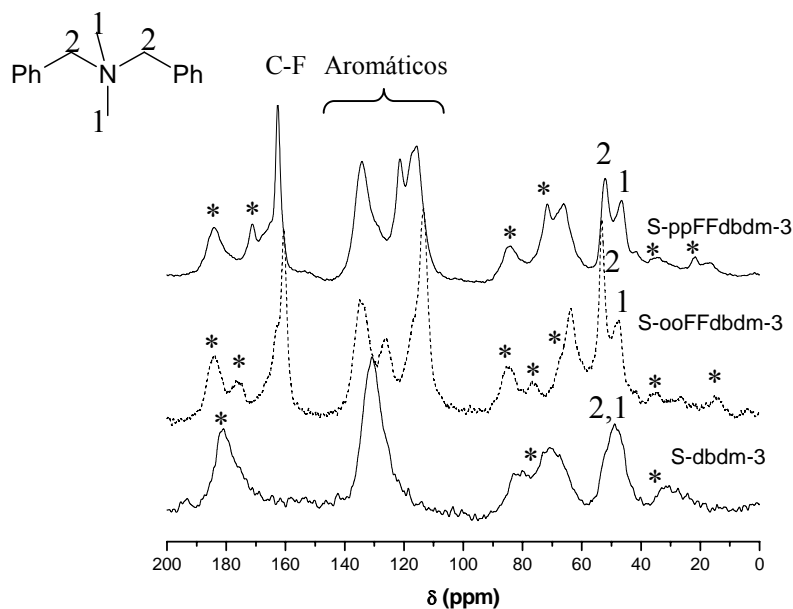


Figura 6.7. ^{13}C -MAS-RMN de las muestras de SAPO-5. *: bandas de rotación.

La integridad de las moléculas en el interior de los sólidos SAPO-5 se verificó por espectroscopía de ^{13}C CP-MAS-RMN. En la Figura 6.7 se presentan los espectros de los sólidos obtenidos con las moléculas de dbdm, ooFFdbdm y ppFFdbdm. En todos los casos se observan dos bandas a aproximadamente 45 y 55 ppm, aunque en el caso de la muestra con el ADE no fluorado no se diferencian bien las dos componentes. La primera banda (~45 ppm) corresponde a la resonancia de los carbonos metílicos (C1), mientras que la segunda (~55 ppm) corresponde a la de los carbonos metilénicos (C2). Se observa también una banda intensa a 130 ppm, procedente de la resonancia de los carbonos aromáticos. Esta banda se desdobra en tres señales debido a la presencia de flúor en posición orto ó para. En estos dos últimos casos de las moléculas fluoradas, aparece también una banda muy intensa a 160 ppm correspondiente a la resonancia del carbono perteneciente al enlace C-F. El resto de

bandas que aparecen son debidas a la rotación. De este modo queda demostrado que estos cationes de dibencildimetilamonio también resistieron al tratamiento hidrotérmal.

La incorporación de las moléculas en el interior de los sólidos SAPO-5 se estudió también por IR y ^{19}F -MAS-RMN, resultados que se presentarán en las secciones 8.3.2 y 6.4.1.2, respectivamente.

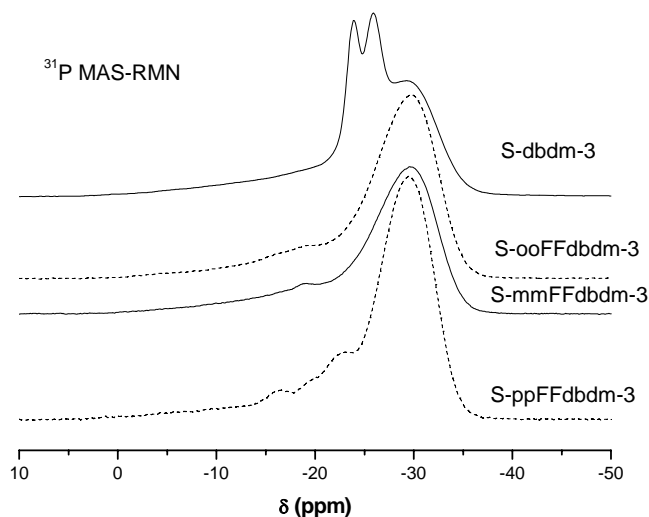


Figura 6.8. ^{31}P -MAS-RMN de las muestras de SAPO-5.

Los materiales SAPO fueron caracterizados también por espectroscopía de ^{31}P y ^{27}Al -MAS-RMN. Los espectros de fósforo se presentan en la Figura 6.8. Están compuestos de una señal ancha centrada a -30 ppm, característica del fósforo tetraédrico en la estructura AFI. La muestra obtenida con el catión no fluorado presenta también dos señales a -26 y -24 ppm, propios del fósforo en la estructura del AlPO-C , al igual que ocurrió en la muestra de S-bp-3. La muestra de S-ppFFdbdm-3 presenta además dos picos a -23 y -16 ppm; estas señales parecen estar asociadas a la presencia de subproductos en la muestra¹.

Los resultados de la espectroscopía de ^{27}Al se presentan en la Figura 6.9. Todos los espectros poseen una señal principal en torno a 38 ppm, correspondiente al aluminio en coordinación tetraédrica en el interior de la estructura AFI. Se observa además una señal de menor intensidad a 8 ppm y otra más ancha entre 0 y -25 ppm. Esta última señal es característica del aluminio en coordinación octaédrica, con dos moléculas de agua como dos de los ligandos. Como ya se observó, la señal a 8 ppm se suele atribuir a la presencia de

pseudoboehmita sin reaccionar o también a aluminio pentacoordinado, por coordinación con una sola molécula de agua. La muestra S-dbdm-3 presenta además otro pico superpuesto a la señal principal a 40 ppm, que se corresponde con la resonancia de los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica de la fase APC. La mayor intensidad de las señales a 8 y -15 ppm en esta última muestra se explica por la presencia de esa fase densa APC que contiene aluminio octaédrico, así como de una mayor cantidad de material amorfo.

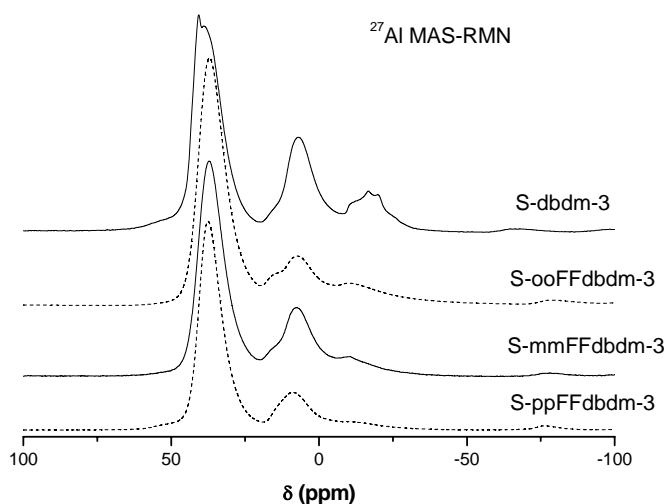


Figura 6.9. ^{27}Al -MAS-RMN de las muestras de SAPO-5.

La incorporación de los átomos de silicio en la estructura AFI se estudió por ^{29}Si -MAS-RMN (Figura 6.10). Los espectros de los cuatro materiales SAPO presentan una banda ancha y asimétrica centrada en torno a -105 ppm, que engloba todos los entornos posibles de silicio, lo cual evidencia la presencia de dominios de silicio. La asimetría de la banda en la zona de campo bajo sugiere la presencia de especies de ^{29}Si rodeados de átomos de aluminio en su segunda esfera de coordinación ($\text{Si}(\text{nAl})$ $1 \leq n \leq 3$), propias de los bordes de las islas de silicio. Se observa un desplazamiento del borde derecho de la banda hacia δ menores al usar los ADEs fluorados, especialmente en el caso de los materiales obtenidos con los derivados orto y meta-fluorados. Este desplazamiento de la banda hacia menores δ parece indicar que la presencia de flúor en las moléculas de ADE, especialmente en las posiciones orto y meta, tiende a dirigir la incorporación de los átomos de silicio hacia la formación de islas de silicio. Esta diferente distribución del silicio se deberá ver reflejada en la actividad catalítica de estos materiales.

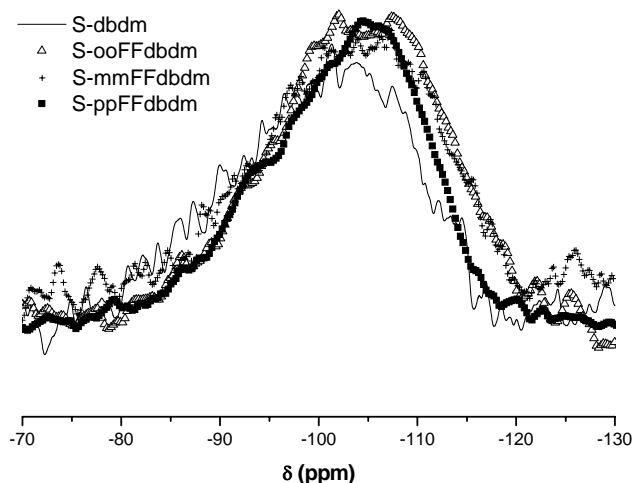


Figura 6.10. ^{29}Si -MAS-RMN de las muestras de SAPO-5.

La cantidad de silicio incorporada en el material se determinó por análisis elemental (ICP-AES). Los sólidos SAPO-5 sintetizados con dbdm, mmFFdbdm, ooFFdbdm y ppFFdbdm contienen un porcentaje atómico de silicio de 8,5, 4,6, 4,1 y 9,0 % (referido a $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$), respectivamente, que equivale a 2,0, 1,1, 1,0 y 2,2 átomos de silicio por celda unidad, suponiendo que todo el silicio presente en la muestra se incorpora en la fase AFI. Esta cantidad es sensiblemente inferior a la que había en el gel (3,0 átomos de silicio por celda unidad).

La composición química de cristales individuales y la homogeneidad de composición de las muestras se analizó por SEM-EDX (Tabla 6.5). El contenido en silicio de las muestras es relativamente heterogéneo, oscilando normalmente entre 1 y 3. La cantidad media de silicio es próxima a 2 átomos por celda unidad en todos los casos salvo en la muestra S-ppFFdbdm-3, donde es ligeramente menor (1,6). Estos valores son muy diferentes de los obtenidos por ICP-AES, donde el contenido de las muestras S-mmFFdbdm-3 y S-ooFFdbdm-3 era notablemente inferior. Esta diferencia se puede deber a una mala disgregación de la muestra al realizar la medida del ICP-AES, ó también a la presencia de amorfo en el sólido. Se tomarán los resultados de los análisis por EDX como la medida válida de composición de las muestras. La relación atómica de fósforo es menor que la de aluminio, lo que concuerda con los mecanismos de incorporación del silicio previamente comentados.

Tabla 6.5. Composición de los sólidos SAPO determinada por SEM-EDX (átomos por c. u., referido a 24 átomos T). Se presentan análisis de diversos cristales de las muestras. El valor medio por c. u. se presenta en negrita.

S-dbdm-3			S-mmFFdbdm-3			S-ooFFdbdm-3			S-ppFFdbdm-3		
Si	Al	P	Si	Al	P	Si	Al	P	Si	Al	P
2,5	11,0	10,5	1,8	12,5	9,8	2,7	10,4	10,9	2,2	10,2	11,6
3,9	11,2	8,9	1,7	12,4	9,9	3,2	11,2	9,6	0,7	11,9	11,4
2,0	12,3	9,7	2,0	12,1	9,9	3,1	11,4	9,5	1,2	12,9	9,9
3,2	11,5	9,3	1,6	11,5	11,0	3,3	11,1	9,6	0,7	11,9	11,4
2,0	12,1	9,9	1,8	12,3	10,0	2,8	11,8	9,5	0,6	10,9	12,4
0,3	12,2	11,5	3,0	11,6	9,5	1,5	12,3	10,2	0,9	11,4	11,7
1,8	11,7	10,5	2,0	11,9	10,1	2,4	11,4	10,2	1,6	11,6	10,7
2,2	11,7	10,1	3,3	11,5	9,1	0,8	12,5	10,8	2,0	11,5	10,6
2,2	11,7	10,2	2,0	11,3	10,7	1,3	11,8	10,9	1,7	11,9	10,4
0,6	12,3	11,2	2,3	12,2	9,5	1,8	11,4	10,8	1,2	11,2	11,6
			2,1	12,3	9,6	1,2	12,2	10,6	2,1	11,2	10,6
			2,2	11,8	10,0	2,3	12,9	8,8	1,7	11,5	10,8
			1,9	11,4	10,7	2,3	12,8	8,9	0,8	11,4	11,8
						3,1	11,3	9,6	3,8	10,6	9,5
									1,5	11,4	11,1
									2,7	10,3	11,0
									2,9	11,4	9,8
									1,0	11,9	11,1
2,1	11,8	10,2	2,1	11,9	10,0	2,1	10,9	9,3	1,6	11,4	11,0

Por último, la morfología cristalina se estudió por SEM (Figura 6.11). Se observa en todos los casos la formación de agregados cristalinos esféricos. Los agregados de la muestra S-ooFFdbdm-3 son de menor tamaño que los de las demás, mientras que los cristales que conforman estos agregados en la muestra S-mmFFdbdm-3 parecen ser de mayor tamaño. Los cristales que forman los agregados de las muestras S-ppFFdbdm-3 y S-ooFFdbdm-3 son muy pequeños; esto podría explicar el alto contenido de orgánico de la muestra S-ppFFdbdm-3 observado previamente, debido a la elevada superficie externa capaz de adsorber moléculas orgánicas.

Parece claro el efecto que supone la incorporación de flúor en la molécula de dibencildimetilamonio sobre su capacidad de dirigir la síntesis de la estructura microporosa AFI: la presencia de flúor en cualquiera de las posiciones de los dos anillos aromáticos del dbdm mejora la capacidad de la misma para dirigir la síntesis de la estructura. Además, se aprecia una fuerte influencia del flúor en la incorporación del silicio en la red, que en este caso depende fuertemente de la posición en la que se encuentre el flúor en los anillos aromáticos, y así de la distancia a la que se encuentre de las paredes del material. El mayor

efecto se observa cuando se encuentra en posición orto o meta, que es cuando más próximo se coloca a las paredes de la estructura.

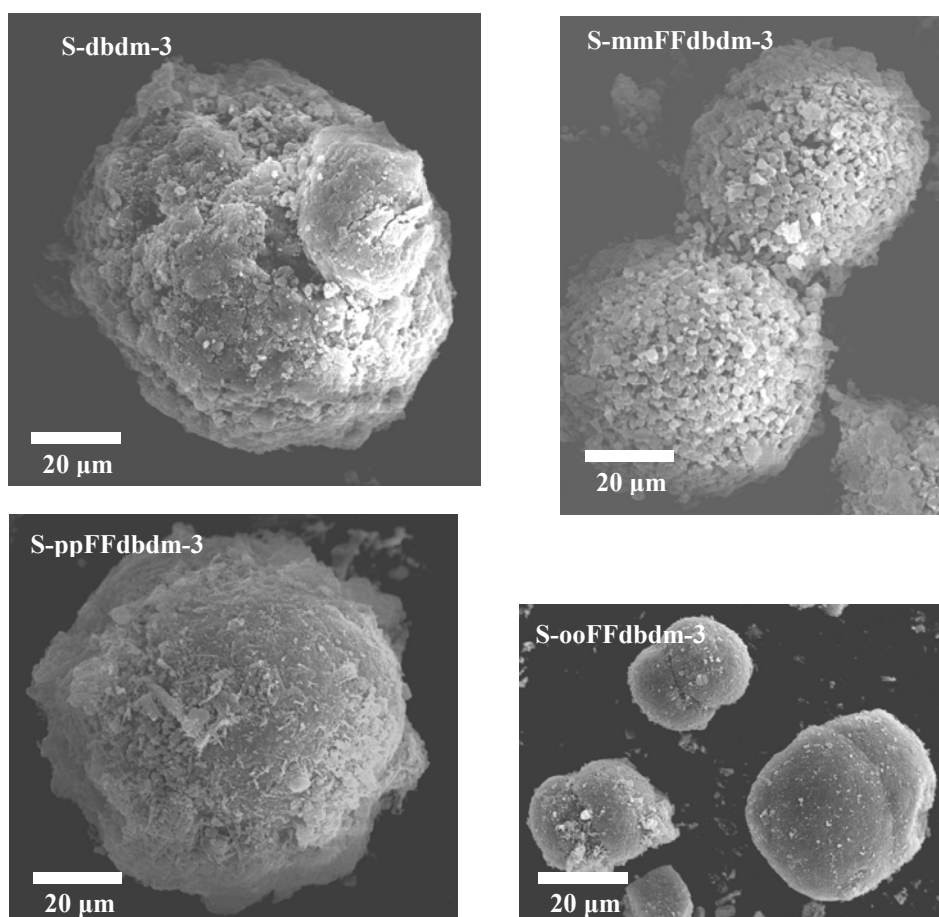


Figura 6.11. Micrografías SEM de las muestras de SAPO obtenidas con los diferentes ADEs (x800 aumentos).

6.3. SÓLIDOS ALPO Y SAPO: RESULTADOS COMPUTACIONALES.

Al igual que en el capítulo anterior, el siguiente paso consistió en tratar de entender y explicar los resultados experimentales obtenidos previamente. Para ello se siguió una metodología similar a la descrita en el capítulo anterior, realizando en primer lugar un

estudio por métodos DFT de la conformación molecular más estable en vacío, estudiando la influencia del flúor en la geometría molecular así como en la basicidad del átomo de nitrógeno. A continuación se llevó a cabo un estudio por métodos de mecánica molecular de la localización y energía de interacción de los distintos derivados del dibencildimetilamonio en el interior de la estructura AFI.

6.3.1. ESTUDIOS “AB INITIO” DE LAS MOLÉCULAS EN VACÍO.

El procedimiento computacional consistió de nuevo en una optimización geométrica de las moléculas por un método de minimización energética (ME), según el procedimiento descrito en la sección 3.2.1. Se optimizaron los cationes de dibencildimetilamonio, imponiendo una carga neta total de +1.

En la Figura 6.12 se presentan dos imágenes rotadas entre sí 90° (arriba y abajo) de la conformación de la molécula antes (izquierda) y después (derecha) de la optimización geométrica. La conformación más estable en vacío de las moléculas de dbdm corresponde a poseer los anillos bencénicos “perpendiculares” a la dirección de la cadena CH₂-N-CH₂, según se observa en la Figura 6.12 (derecha) (en realidad no es exactamente perpendicular, pero lo referimos así por definirlo de algún modo).

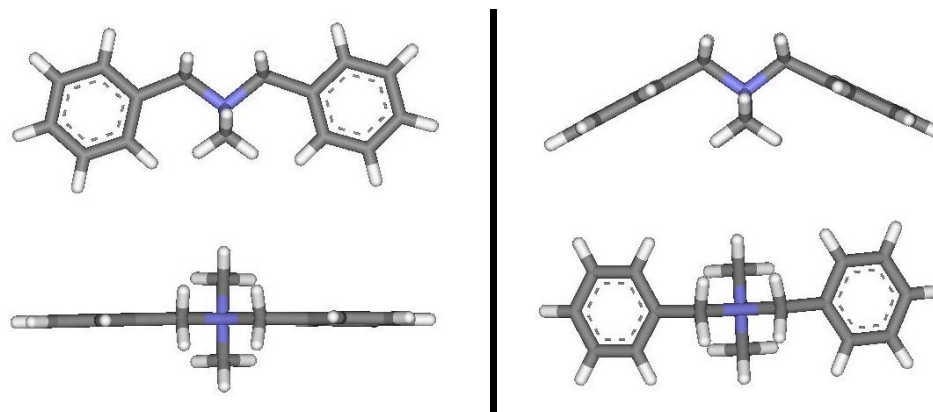


Figura 6.12. Dos vistas (arriba y abajo) de la molécula de dibencildimetilamonio antes (izquierda) y después (derecha) de la optimización.

Se encontraron las mismas conformaciones de equilibrio en vacío para los distintos derivados difluorados (Figura 6.13). En este caso, parece que la presencia de los átomos de

flúor en cualquiera de las posiciones de los anillos aromáticos no influye en la conformación más estable de equilibrio. En el caso de la bencilpirrolidina se observó una fuerte influencia de la presencia de flúor en posición orto sobre la geometría molecular (ver sección 5.3.1), debido a las interacciones que se establecían entre este átomo de flúor y el anillo pirrolidínico, los cuales se encontraban próximos entre sí en el espacio. Sin embargo, en el caso del dbdm, ni siquiera el flúor en posición orto parece afectar a la geometría molecular. Esto se podría explicar teniendo en cuenta el menor volumen estérico de los sustituyentes metílicos en comparación con el del anillo pirrolidínico, que hace que en este caso no se establezcan contactos próximos entre los átomos. Además, en el caso del ooFFdbdm, el flúor se encuentra a ambos lados del grupo amonio (puesto que hay dos átomos de flúor), y por tanto las posibles interacciones repulsivas que pudieran producirse podrían ser anuladas la una con la otra.

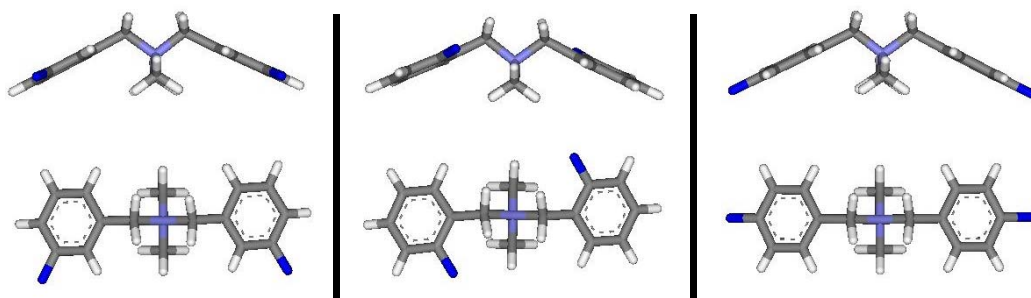


Figura 6.13. Dos vistas de las moléculas de los derivados fluorados del dibencildimetilamonio tras la optimización geométrica: mmFFdbdm (izquierda), ooFFdbdm (medio) y ppFFdbdm (derecha).

En el caso de los derivados meta y ortofluorados, hay dos posibles orientaciones relativas de los átomos de flúor entre sí, ambos en lados opuestos o en el mismo lado (Figura 6.14). Se calculó la energía de ambas configuraciones, observando que las diferencias energéticas entre ambas eran despreciables. Esta degeneración se debe a la gran distancia existente entre los dos átomos de flúor, que hace que no se produzca interacción entre ellos.

Finalmente, se observa también que, al igual que ocurrió en la molécula de bencilpirrolidina, la carga atómica del átomo de nitrógeno, y por tanto la basicidad de los distintos derivados, no se ve notablemente afectada por la presencia de flúor, debido nuevamente a la distancia que los separa (las cargas del N son $-0,414$, $-0,416$, $-0,423$ y

-0,414 para las moléculas de dbdm, mmFFdbdm, ooFFdbdm y ppFFdbdm, respectivamente).

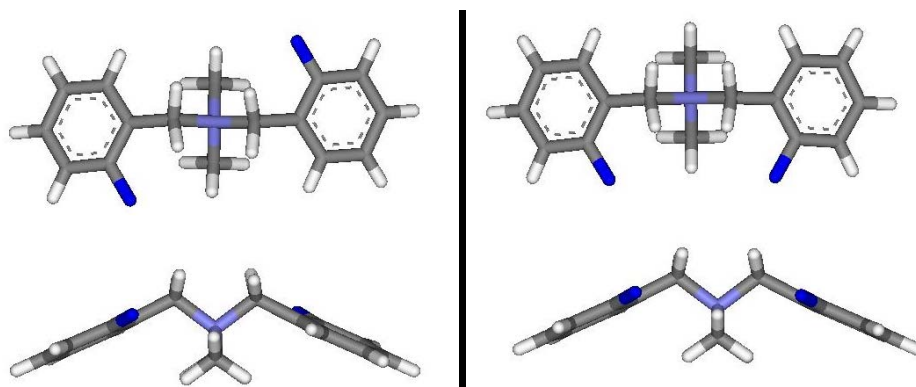


Figura 6.14. Dos vistas de la molécula de ooFFdbdm, con los átomos de flúor en lados opuestos (izquierda) o en el mismo lado (derecha).

Por tanto, podemos concluir de este estudio preliminar de las moléculas en vacío, que la presencia de flúor en cualquiera de las posiciones de los anillos aromáticos no afecta ni a la geometría molecular de equilibrio en vacío ni a la basicidad de la molécula, y por tanto se pueden descartar estos factores como determinantes de la diferente actividad de estas moléculas para dirigir la síntesis de la estructura AFI.

6.3.2. ESTUDIO POR MECÁNICA MOLECULAR DEL EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA.

Se procedió a continuación al estudio de la actividad de los distintos derivados del dbdm para dirigir la síntesis de la estructura microporosa AFI por métodos de mecánica molecular.

6.3.2.1. Procedimiento computacional.

La metodología computacional que se ha empleado para el estudio de estas moléculas es similar a la descrita en el capítulo anterior. Los detalles computacionales generales se describen en la sección 3.2.2.

En este caso las moléculas son cationes (+1), y por tanto esta carga positiva ha de ser compensada por la red inorgánica para mantener la neutralidad eléctrica. Se empleó un método de balance de carga que hace referencia al método uniforme de balance de carga, tal y como se explicó en la sección 3.2.2. Se modificó la carga de todos los átomos de fósforo, reduciéndola de 3,4 a 3,3167 para obtener la neutralidad eléctrica.

El protocolo computacional fue similar al descrito en el capítulo anterior. Se estudió el empaquetamiento entre dos moléculas (modelo 2ADE), insertando una primera molécula por una simulación de Monte Carlo; la segunda molécula fue insertada en la posición requerida manualmente. Este primer modelo incluía sólo un cluster de la estructura formado por los átomos que conforman las paredes del canal AFI, con una longitud de 8 c. u. a lo largo del eje c. Se simularon entonces 10 ps de DM a 27 °C (300 K) con el fin de relajar las posiciones de las moléculas y que se colocaran a la distancia óptima intermolecular. Este primer modelo, similar al del capítulo anterior, se empleó para estudiar cómo se empaquetan dos moléculas de dbdm entre sí.

A continuación se estudió el empaquetamiento entre un mayor número de moléculas con el modelo 4ADE, con el fin de obtener el valor teórico de empaquetamiento de las moléculas en el interior de la estructura AFI. Para ello, se insertaron 4 moléculas en las posiciones requeridas en un cluster del canal de 10 c. u. de longitud a lo largo del eje c (sin PBC), y se relajaron las posiciones de las moléculas por DM (10 ps en las mismas condiciones que el modelo anterior). Se midió finalmente la distancia entre dos átomos de nitrógeno de moléculas consecutivas para calcular el valor de empaquetamiento, normalizándolo seguidamente al parámetro c de la celda unidad AFI (8,6 Å).

El valor que se obtuvo del modelo anterior fue en todos los casos muy próximo a 1 molécula por c. u. Por tanto, para obtener las energías de interacción y posiciones definitivas de las moléculas, se construyó un sistema formado por 4 c. u. a lo largo del eje c de la estructura AFI (bajo PBC), e insertando 4 moléculas, manteniendo así el valor de empaquetamiento de 1,0 moléculas por c. u. (modelo 4ADE-sa). La razón de incluir 4 c. u. a lo largo del eje c fue para tratar de disminuir las restricciones impuestas por la periodicidad del sistema, que son mayores cuanto menores sean las dimensiones del mismo, así como para estudiar posibles agregaciones moleculares que impliquen a varias moléculas. Las energías de interacción y la localización más estable de las moléculas en la estructura AFI se

calcularon por un procedimiento de “*simulated annealing*” en las mismas condiciones que en el capítulo anterior, tratando de obtener el mínimo global de energía del sistema.

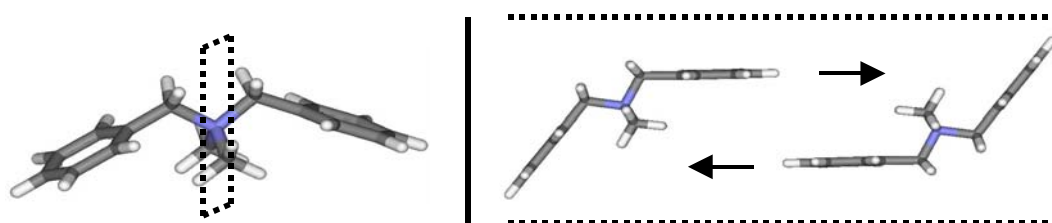


Figura 6.15. Izquierda: plano de simetría de la conformación molecular del dbdm. Derecha: única posible aproximación entre dos moléculas de dbdm.

6.3.2.2. Resultados y discusión.

En las moléculas de dibencildimetilamonio, la existencia de un plano de simetría en el centro de la molécula implica que ambos lados de la molécula son equivalentes (Figura 6.15, izquierda). Por tanto, en este caso hay un único modo de aproximar dos moléculas de dbdm entre sí, y es enfrentando los anillos aromáticos de cada una de las dos moléculas, de manera que se coloquen paralelamente uno al otro, (Figura 6.15, derecha), formando dímeros similares a los que se describieron en el capítulo anterior.

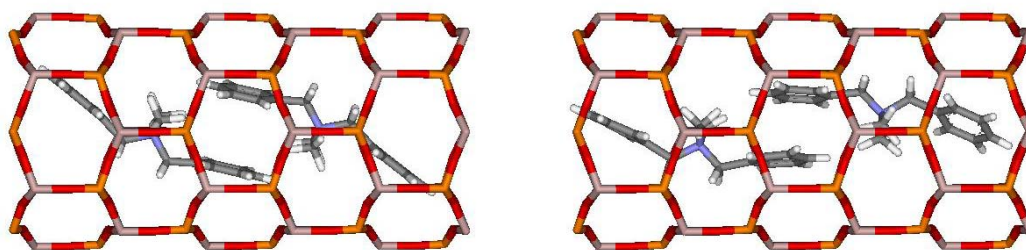


Figura 6.16. Localización de dos moléculas de dbdm antes (izquierda) y después (derecha) de la simulación de DM.

La estabilidad de estos dímeros se estudió por DM, relajando los sistemas de manera que las moléculas se colocaran en la configuración más estable, a la distancia óptima intermolecular. La localización de las moléculas de dbdm antes y después de la DM se presenta en la Figura 6.16. Se observa que los dímeros son estables, puesto que permanecen

con los anillos aromáticos acoplados durante todo el proceso de DM, proporcionando un empaquetamiento bastante efectivo. De este modo sugerimos que la dirección de estructura de estas moléculas de dbdm tendrá lugar con esos anillos aromáticos de moléculas consecutivas acoplados entre sí y paralelos el uno al otro, formando dímeros similares a los que formaba la molécula de bencilpirrolidina.

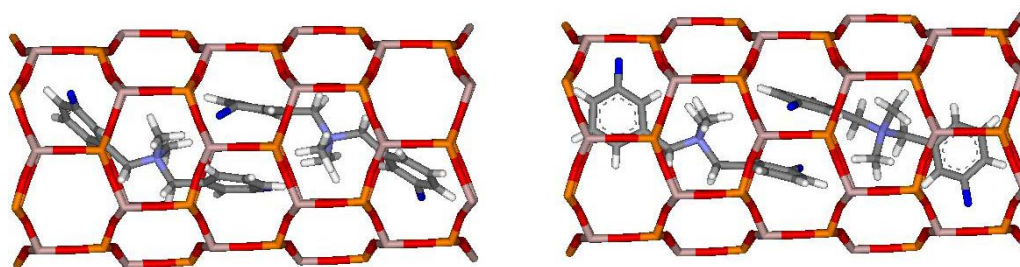


Figura 6.17. Localización de dos moléculas de mmFFdbdm antes (izquierda) y después (derecha) de la simulación de DM (modelo 2ADE).

Se estudió a continuación la posibilidad de los derivados difluorados de formar estos mismos dímeros. En la Figura 6.17 se presenta la localización de las moléculas de mmFFdbdm antes y después de la simulación de DM. Se comprueba que, al igual que ocurrió con el derivado metafluorado de la bencilpirrolidina, también éstos son capaces de empaquetarse eficientemente en forma de dímeros. Se observa además que los dos anillos aromáticos de la misma molécula se disponen perpendicularmente entre sí. Así, la presencia de flúor parece no afectar a la capacidad de la molécula de mmFFdbdm para formar esos dímeros, y por tanto, desde el punto de vista del empaquetamiento, podría actuar eficientemente como ADE de la estructura AFI.

Se estudió seguidamente el empaquetamiento de las moléculas parafluoradas. En la Figura 6.18 se presenta la posición de las moléculas antes y después de la simulación de DM. Al contrario de lo que ocurrió con el derivado para-fluorado de la bencilpirrolidina, los dímeros de ppFFdbdm sí son estables, ya que las dos moléculas permanecen unidas (“dimerizadas”) tras la DM, sin alejarse una de la otra. Parece que, en este caso, la presencia de los átomos de flúor en posición para no provoca esa repulsión intermolecular que hacía inestables a los dímeros de pFbp.

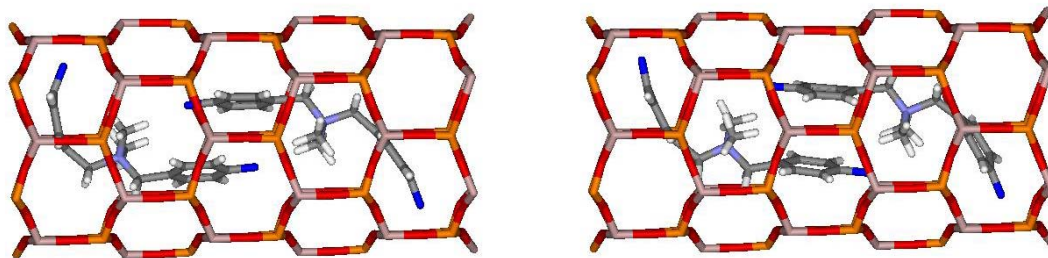


Figura 6.18. Localización de dos moléculas de ppFFdbm antes (izquierda) y después (derecha) de la simulación de DM (modelo 2ADE).

En la Figura 6.19 se muestra la posición inicial y final de los derivados para-fluorados de bp (arriba) y dbdm (abajo). Se puede apreciar claramente una diferencia entre las dos moléculas; en el caso de la pFbp, la presencia de flúor provoca una repulsión con el anillo pirrolidínico, el cual es bastante voluminoso, y obliga a las moléculas a alejarse entre sí, lo que hace que estos dímeros sean inestables. Sin embargo, no ocurre lo mismo en la molécula de ppFFdbm; en este caso, los sustituyentes son dos grupos metílicos, cuyo volumen estérico es bastante menor que el del anillo pirrolidínico y, por tanto, no se produce un enfrentamiento directo del átomo de flúor contra ningún otro átomo, como se observa claramente en la figura (abajo). Así, en este caso la presencia de flúor no provoca ninguna repulsión intermolecular, lo que explica la estabilidad de estos dímeros frente a los de pFbp.

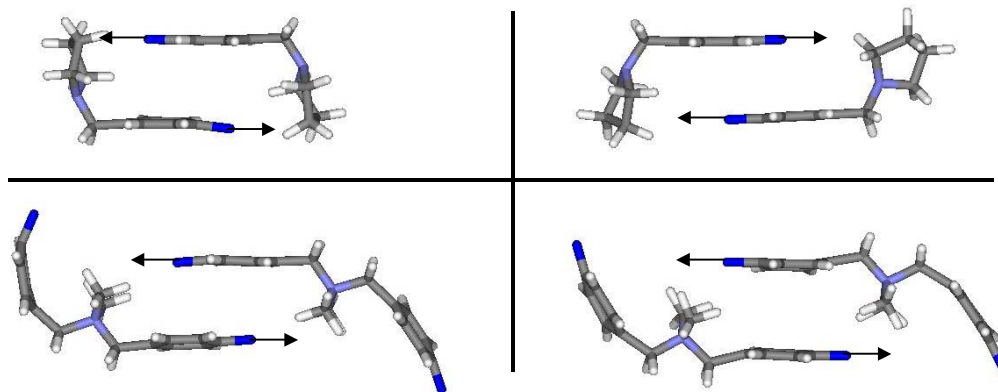


Figura 6.19. Posición de los dímeros para-fluorados de bp (arriba) y dbdm (abajo) antes (izquierda) y después (derecha) de las simulaciones de DM.

Finalmente se estudió la estabilidad de los dímeros formados por las moléculas de ooFFdbdm (Figura 6.20). En este caso estos dímeros también son estables tras la relajación por DM y, al igual que los de mmFFdbdm, se disponen con los anillos aromáticos formando un ángulo de 90° . En el capítulo anterior se comprobó que las moléculas de oFbp (sección 5.3.2.2) no eran capaces de empaquetarse eficientemente debido a una repulsión intramolecular con el anillo pirrolidínico provocada por la presencia de flúor en esa posición. En el presente caso, de nuevo se observa que la ausencia de ese grupo voluminoso que supone el anillo pirrolidínico, sustituido por los dos grupos metílicos, de menor volumen estérico, implica que la molécula de ooFFdbdm es capaz de empaquetarse eficientemente en forma de dímeros: la presencia de flúor en posición orto no afecta a la estabilidad de la conformación que adopta la molécula en el interior de la estructura, necesaria para conseguir esa alta eficiencia de empaquetamiento.

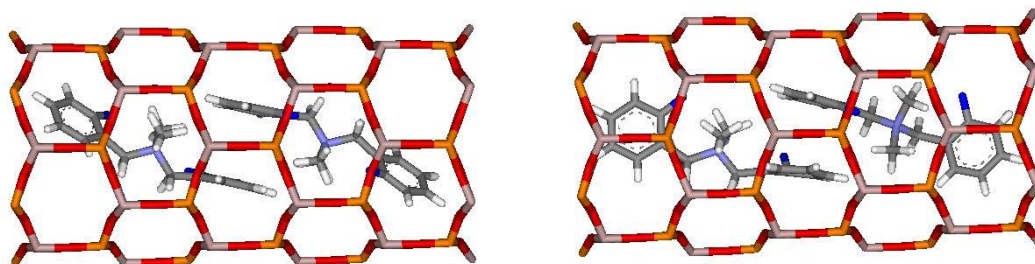


Figura 6.20. Localización de dos moléculas de ooFFdbdm antes (izquierda) y después (derecha) de la simulación de DM (modelo 2ADE).

Hasta el momento se ha demostrado que las moléculas de dbdm se empaquetan en el interior de la estructura AFI con los anillos aromáticos de moléculas consecutivas paralelos el uno al otro, y que la presencia de flúor en cualquiera de las posiciones de los anillos bencílicos no afecta a este empaquetamiento de las moléculas. Así, el siguiente paso consistirá en estudiar de manera precisa la localización y las energías de interacción para sistemas periódicos y completamente cargados de moléculas, para lo cual hay que conocer previamente el valor de empaquetamiento. Se estudió por tanto a continuación el empaquetamiento entre 4 moléculas a través del modelo 4ADE para determinar la densidad de ADEs en sistemas completamente cargados de moléculas, midiendo la distancia a la que

se colocaban las moléculas entre sí (Figura 6.21, distancia “d”). En la figura se presenta la localización final de las moléculas tras la relajación por DM. Se observa que esos “dímeros” previamente mencionados permanecen durante toda la simulación. La distancia (d) a la que se colocaron las moléculas entre sí fue de 8,80 Å, que, normalizando al parámetro c de la celda unidad de la estructura AFI, da un valor de empaquetamiento de 0,97 moléculas por celda unidad, valor muy próximo a 1. Así pues, el valor teórico de empaquetamiento obtenido para estas moléculas fue de 1,0 molécula por celda unidad. Este mismo valor se encontró para los derivados difluorados. Este valor de empaquetamiento de 1,0 moléculas por celda unidad es muy similar al que se obtuvo experimentalmente a partir de los datos de ATG y AE (sección 6.2.2.b).

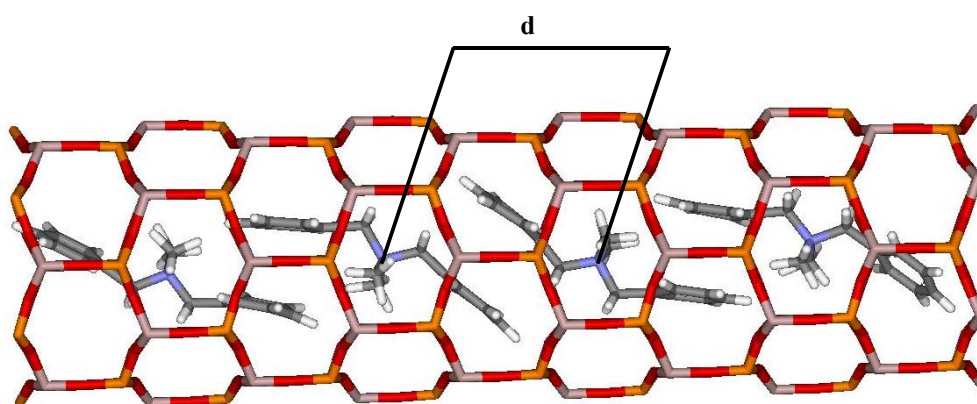


Figura 6.21. Localización de cuatro moléculas de dbdm tras la simulación DM (modelo 4ADE).

Finalmente, una vez conocido y confirmado experimentalmente el valor de empaquetamiento, procedimos al último paso del estudio computacional consistente en calcular de manera precisa las energías de interacción y la localización final de las moléculas, a través del procedimiento de *simulated annealing*. En la Figura 6.22 se presenta la localización inicial de las moléculas antes del *simulated annealing*; en este caso, las moléculas se han colocado en la misma conformación estable en la que se encontraban en vacío (sección 6.3.1).

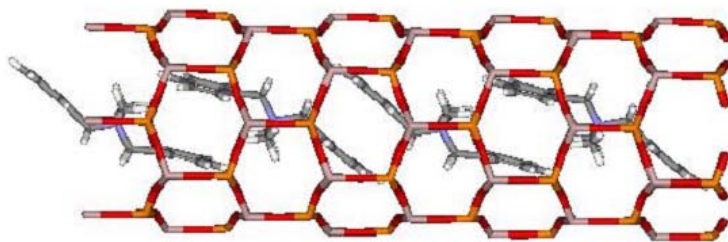


Figura 6.22. Localización inicial de las moléculas de dbdm antes del proceso de *simulated annealing*, con las moléculas de dbdm en la conformación paralela estable en vacío.

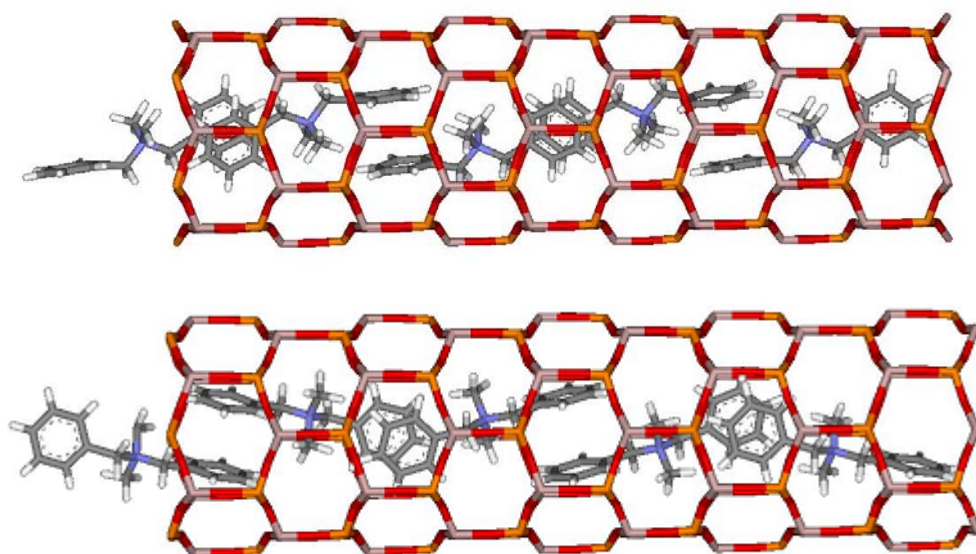


Figura 6.23. Localización de cuatro moléculas de dbdm tras el proceso de *simulated annealing*; se presentan dos proyecciones rotadas entre sí 90° .

La disposición final más estable de las moléculas de dbdm tras el cálculo se muestra en la Figura 6.23; se presentan dos proyecciones de la misma, rotadas 90° entre sí. La posición más estable que adoptan las moléculas de dbdm en el interior del canal de la estructura AFI es, como se esperaba, acoplando los anillos aromáticos de las moléculas contiguas. No obstante, hay que destacar además que los anillos aromáticos de una misma molécula se disponen formando ángulos próximos a 90° entre sí (los valores de los ángulos entre los anillos aromáticos de cada molécula son $80,6$, $88,0$, $88,1$ y $80,8^\circ$). En este caso, la agregación molecular del dbdm se explica mejor como la formación de cadenas de moléculas en la dirección del canal de la estructura AFI. La energía de interacción del sistema en esta

configuración es $-147,5$ kcal/mol por c. u. Esta configuración en forma de cadenas es $3,1$ kcal/mol por c. u. más estable que la configuración inicial de partida, con las moléculas en la conformación más estable en vacío (Figura 6.22). Esta agregación molecular en forma de cadenas con los anillos aromáticos perpendiculares maximiza el empaquetamiento y, consecuentemente, la energía de interacción entre las moléculas orgánicas y la red microporosa.

Se calculó la energía de la conformación molecular con los anillos aromáticos perpendiculares entre sí en vacío, observando que es $4,6$ kcal/mol menos estable que la conformación más estable en vacío (Figura 6.24). Por tanto, la menor estabilidad de la conformación que adoptan las moléculas de dbdm en el interior de los canales de la estructura AFI ha de ser compensada por una mayor energía de interacción con la red inorgánica. Esto explicaría que, globalmente, el sistema sea más estable cuando las moléculas se disponen en esa conformación con los anillos perpendiculares, a pesar de que la individualmente la conformación molecular sea menos estable. La mayor interacción de las moléculas de dbdm en esta conformación se podría explicar debido a que esta perpendicularidad de los anillos aromáticos permite que ambos se coloquen más o menos paralelos al eje del canal y con los anillos aromáticos en la posición óptima a lo largo del eje del canal de $z = 0,0$ ó $0,5$, (Figura 5.22); esta disposición no se puede obtener con la conformación inicial de la molécula.

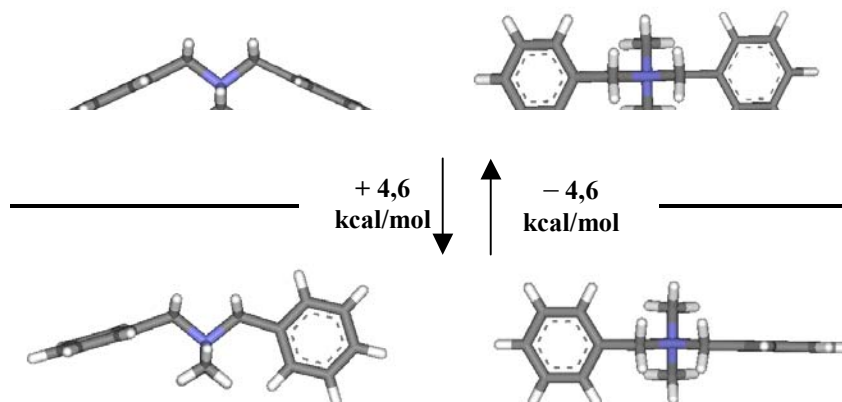


Figura 6.24. Conformación más estable de la molécula en vacío (arriba) y en el interior de la estructura AFI (abajo).

Tabla 6.6. Energías de interacción de los distintos sistemas, desglosadas en sus términos, expresadas en energía de interacción (kcal/mol) por celda unidad.

Molécula	Energía total	Energía VdW	Energía Coulomb
dbdm	-147,5	-69,0	-82,3
mmFFdbdm (1-2)	-150,1	-67,7	-87,3
mmFFdbdm (1-1)	-150,1	-67,3	-88,0
ooFFdbdm (1-2)	-142,3	-69,7	-78,6
ooFFdbdm (1-1)	-136,6	-68,5	-75,4
ppFFdbdm	-150,4	-64,6	-90,6

Se estudiaron a continuación los derivados fluorados. Las energías de interacción de los distintos sistemas se presentan en la Tabla 6.6. La configuración final de las moléculas de mmFFdbdm tras el cálculo de *simulated annealing* se presenta en la Figura 6.25. Se observa que forman los mismos agregados moleculares en forma de cadenas con los anillos aromáticos formando un ángulo aproximadamente perpendicular entre sí.

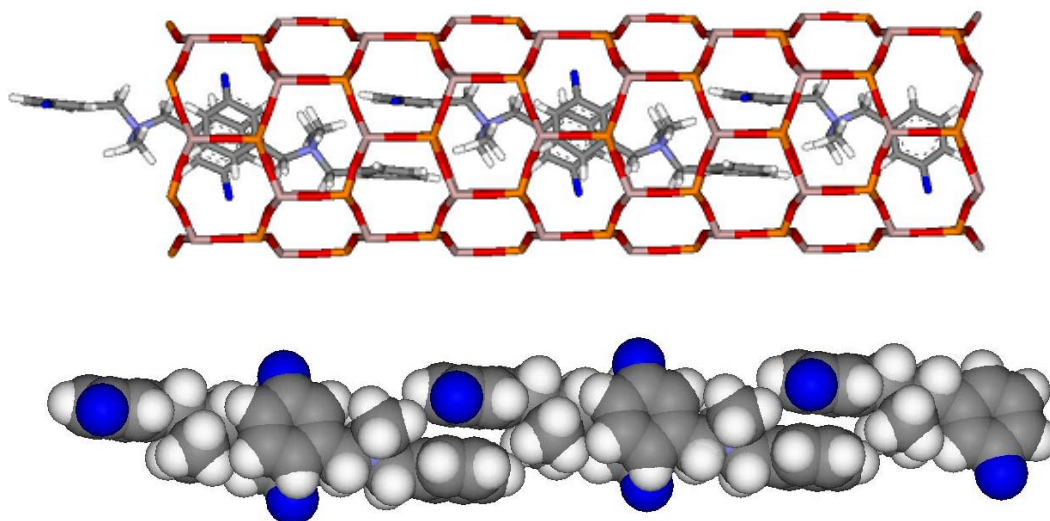


Figura 6.25. Arriba: configuración más estable de las moléculas de mmFFdbdm, con los átomos de flúor en lados opuestos (1-1). Abajo: la configuración de las moléculas en modelo CPK.

Al igual que en la molécula de mFbp, los átomos de flúor pueden colocarse ambos en el mismo lado (1-1) o en lados opuestos (1-2). En este caso las energías de ambas configuraciones son idénticas (Tabla 6.6), al contrario de lo que ocurrió en el caso de la mFbp. La energía de interacción del sistema con las moléculas de mmFFdbdm, en cualquiera de las orientaciones, es $-150,1$ kcal/mol; esta interacción es mayor que la del derivado no-fluorado. De nuevo esta mayor estabilidad viene dada por una mayor interacción de tipo

electrostático debido a la presencia de flúor (la interacción electrostática es 5,0 kcal/mol por c. u. mayor que con el derivado no fluorado). Además, también las energías de empaquetamiento, definidas como las energías de interacción exclusivamente entre las moléculas en la misma configuración que en el interior de la estructura, son mayores debido al término electrostático, lo que sugiere que la formación de estas cadenas estará más favorecida durante el proceso de síntesis. Estos resultados explican el mejor comportamiento de esta molécula como ADE frente al derivado no-fluorado, como se comprobó experimentalmente.

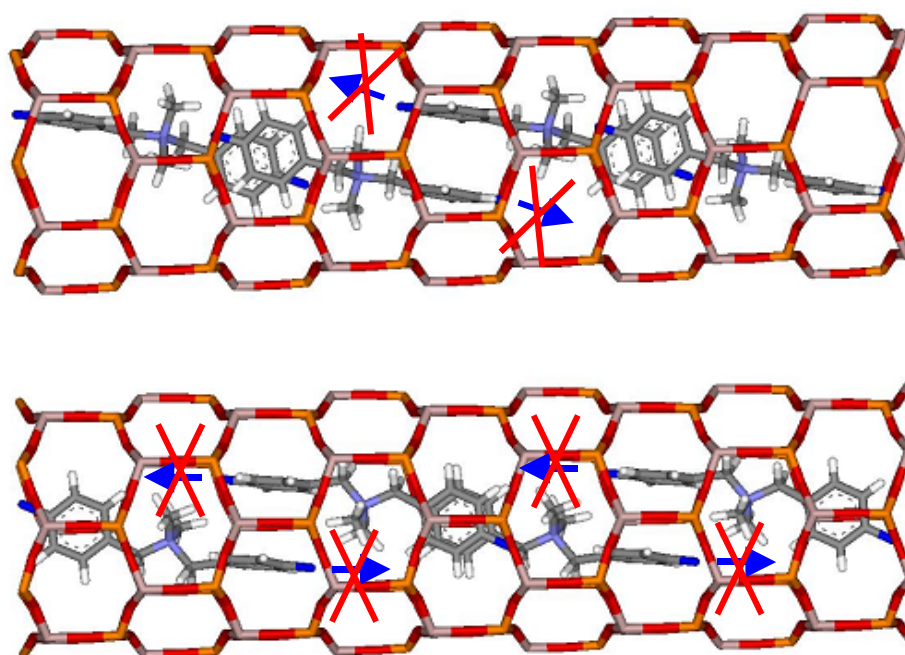


Figura 6.26. Dos vistas de la configuración final más estable de las moléculas de ppFFdbm. Las flechas indican la ausencia de repulsiones intermoleculares debidas a la presencia del flúor.

La misma configuración final se obtuvo para el derivado para-fluorado (Figura 6.26); en este caso hay una única posible orientación de los átomos de flúor. Las moléculas de ppFFdbm formaron los mismos agregados moleculares en forma de cadenas con los anillos aromáticos perpendiculares entre sí. Además, en la figura se observa claramente que, en este caso, la presencia de flúor en posición para no implica la aparición de repulsiones intermoleculares que disminuyeran la estabilidad de las cadenas de ADEs, como ocurrió en los dímeros de pFbp, puesto que los átomos de flúor no se colocan enfrentados directamente

a ningún otro átomo. La energía de interacción calculada para este sistema es de $-150,4$ kcal/mol, mayor que la del derivado no-fluorado, debido a mayores interacciones electrostáticas (8 kcal/mol por c. u. mayor). También la energía de empaquetamiento es mayor que en el caso del derivado no fluorado. De nuevo esto explica el mejor comportamiento de esta molécula como ADE frente al derivado no-fluorado.

Por último se estudió el derivado orto-fluorado. De nuevo las moléculas se dispusieron como agregados moleculares formando las mismas cadenas con los anillos aromáticos de la misma molécula perpendiculares entre sí (Figura 6.27). Como en mmFFdbdm, existen dos posibles orientaciones de los átomos de flúor, en lados opuestos (1-2) o en el mismo lado (1-1). Las energías de ambas configuraciones se presentan en la Tabla 6.6. En este caso se observa que es mucho más estable la orientación 1-2, cuando ambos átomos de flúor se colocan en lados opuestos. La diferencia energética entre ambas es bastante elevada, siendo la orientación 1-2 en torno a 6 kcal/mol por c. u. más estable. Por tanto, en este caso se espera que las moléculas se coloquen siempre en la orientación 1-2.

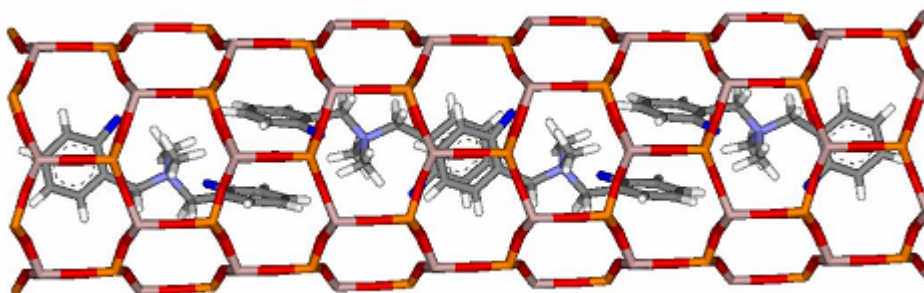


Figura 6.27. Configuración final más estable de las moléculas de ooFFdbdm.

La energía de interacción del sistema ooFFdbdm(1-2) es de $-142,3$ kcal/mol, que es menor que la del derivado no-fluorado ya que las interacciones electrostáticas son menores. Esto podría deberse a que el flúor en posición orto se encuentra más próximo a los átomos de oxígeno de la pared del canal, generando por tanto una repulsión electrostática entre ambos que hace disminuir la interacción. La energía de empaquetamiento es también menor que la del derivado no fluorado. Estos resultados están en contradicción con la mejor capacidad de esta molécula para dirigir la síntesis de la estructura AFI, como se comprobó experimentalmente. Esta discordancia demuestra que se han de tener en cuenta otros parámetros al evaluar la capacidad de las moléculas orgánicas para dirigir las síntesis de

estructuras microporosas. La energía de interacción de los ADEs con la estructura microporosa tipo AIPO (sin dopar) es un parámetro razonable y generalmente realista a la hora de estimar la dirección de estructura de los ADEs. Sin embargo, otros factores, aparte de la capacidad de empaquetamiento, tales como el efecto del agua contenida en la estructura, factores cinéticos o la distribución de los dopantes, pueden afectar también a la naturaleza de la fase microporosa que se obtiene.

6.3.2.3. Inclusión de agua en la estructura.

Finalmente, se estudió la incorporación del agua en las estructuras. Las moléculas de agua fueron insertadas del mismo modo que en el capítulo anterior, a través de una simulación de Monte Carlo. Las posiciones del sistema (el obtenido tras el cálculo de *simulated annealing*, con 4 moléculas en 4 c. u. a lo largo del eje c) se mantuvieron fijas. El cálculo se realizó manteniendo fija la presión a 1000 kPa (2,5 millones de configuraciones). Tras la simulación los sistemas se optimizaron por minimización energética.

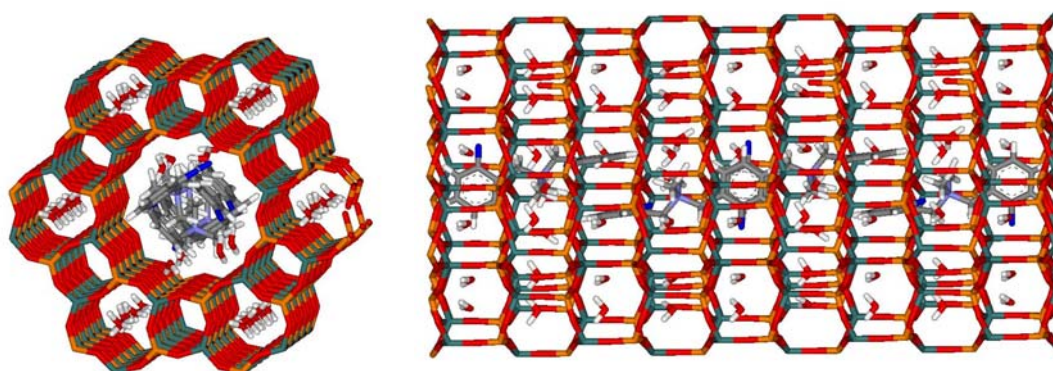


Figura 6.28. Localización de las moléculas de agua en el sistema oFFdbm(1-2). Se presentan 4 celdas unidad, equivalente al tamaño del sistema en la simulación de MC.

En la Figura 6.28 se presenta la localización de las moléculas de agua tras la simulación en el sistema oFFdbm(1-2). Las moléculas de agua se colocaron en los canales de 6 miembros de la estructura, colocándose 4 moléculas por celda unidad (16 moléculas de agua en las cuatro celdas unidad), de la misma manera que en los sistemas con bencilpirrolidina (bp). Sin embargo, en este caso se encontró que las moléculas de agua también se incorporaron en el interior del canal principal, colocándose 2 moléculas por celda

unidad (8 moléculas de agua en las cuatro celdas unidad), lo que equivale a 2 moléculas de agua por cada molécula de ooFFdbdm. Estas moléculas de agua se situaron próximas al grupo amino y a los átomos de flúor de las moléculas. El contenido total de agua de este sistema fue de 6 moléculas de agua por celda unidad (4 en los canales de 6 y 2 en el canal principal), frente a las 4 que poseían los sistemas con bp. Estos resultados ponen de manifiesto la existencia de un cierto espacio vacío en los canales de 12 de la estructura AFI rellenos de las moléculas de ooFFdbdm, en las zonas próximas al grupo dimetilamonio ($\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$). Este grupo orgánico es menos voluminoso que el anillo pirrolidínico de la bp, lo que explica que en este último caso no se colocara ninguna molécula de agua en el canal principal, ya que no existía espacio vacío para alojarlas.

En la Figura 6.29 se presentan las localizaciones de las moléculas de bp y de dbdm en los canales de la estructura AFI, donde se aprecia el mayor espacio vacío que existe junto a los grupos dimetilamonio en el sistema con dbdm, que no existe en el caso de la bp debido a la presencia del anillo pirrolidínico. Estos resultados demuestran también el eficiente llenado del canal por parte de los anillos bencénicos acoplados, que no permiten la incorporación de agua entre ellos.

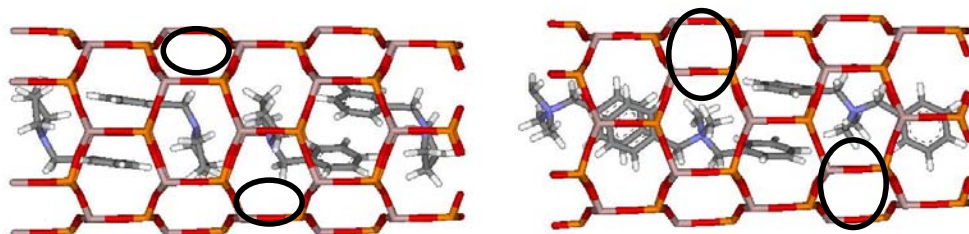


Figura 6.29. Localización de las moléculas de bp (izquierda) y dbdm (derecha), mostrando el mayor espacio vacío existente en este segundo sistema.

Exactamente lo mismo ocurrió con las moléculas de mmFFdbdm(1-2): se colocaron 2 moléculas por celda unidad en el canal principal próximas al grupo dimetilamonio de las moléculas, aparte de las moléculas de agua que se colocaron en los canales de 6 miembros (4 moléculas por celda unidad).

No se obtuvieron los mismos resultados, sin embargo, con los sistemas de dbdm y ppFFdbdm. En ambos casos, los canales de 6 miembros se llenaron de moléculas de agua (4

por c. u.) del mismo modo que en el resto de los sistemas. Sin embargo, en el caso del dbdm, aparte de esas, sólo se incorporaron 7 moléculas de agua (en las cuatro celdas unidad) en lugar de 8 como ocurrió con las moléculas orto y meta-fluoradas (Figura 6.30). En el caso del sistema con ppFFdbdm, sólo se colocaron 5 moléculas de agua en el canal principal (Figura 6.30). Así pues, parece que la presencia de flúor en orto y meta provoca una mayor tendencia en los sistemas a incorporar agua en los canales principales de la estructura, mientras que en para dificulta esa entrada de agua en el canal principal. Estos datos sugieren que la interacción de las moléculas de agua en el canal principal con las moléculas de dbdm y ppFFdbdm es menor que en el caso de los derivados orto y meta-fluorados.

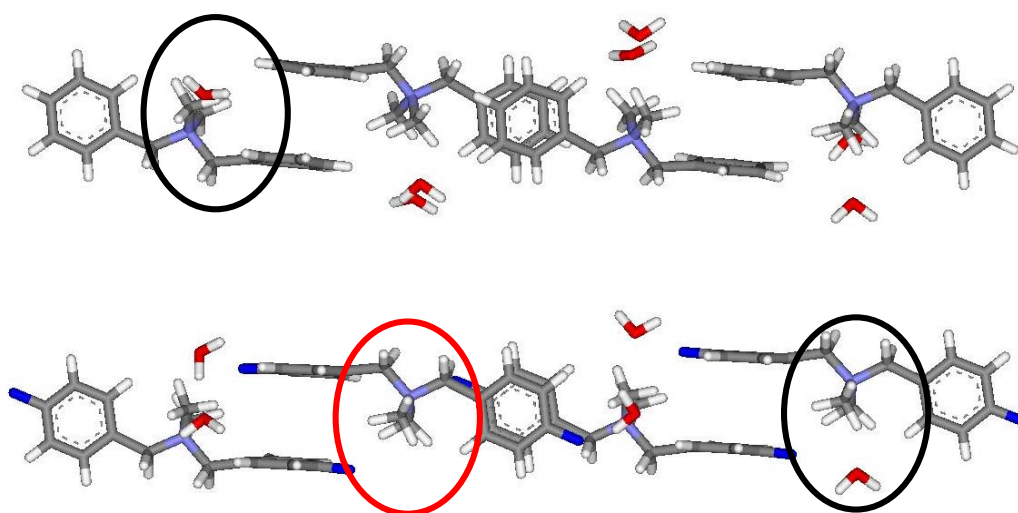


Figura 6.30. Localización de las moléculas de agua en los sistemas dbdm y ppFFdbdm tras la simulación de MC a 1000 kPa. Se señalan las zonas donde faltaría una (círculo en negro) ó dos (círculo en rojo) moléculas de agua, en comparación con ooFFdbdm y mmFFdbdm. No se muestra la estructura AFI para mayor claridad.

Se realizó una segunda simulación de Monte Carlo con las moléculas de dbdm y ppFFdbdm a mayor presión para tratar de incorporar la máxima cantidad de agua en el sistema, es decir, 6 moléculas de agua por celda unidad (4 en canales de 6 + 2 en canal principal, igual que en los sistemas de ooFFdbdm y mmFFdbdm). A continuación se calcularon las energías de interacción para poder así comparar los cuatro sistemas. Se realizó una segunda inserción de las moléculas de agua por simulación de MC, fijando esta vez la presión a 10000 kPa. De este modo se consiguió la carga completa de moléculas de agua en los sistemas con las moléculas de dbdm y ppFFdbdm. A continuación se obtuvo la

localización final de todos los componentes así como las energías de interacción de los diferentes sistemas por un cálculo de *simulated annealing* (3 ciclos).

Tabla 6.7. Energías de interacción de los distintos sistemas, desglosadas en sus diferentes términos. Todas las energías están expresadas en energía por celda unidad. Se presenta la energía de interacción total (en negrita) así como su desglose en los términos: interacción estructura AFI-moléculas ADE, estructura AFI-agua y moléculas ADE-agua.

Sistema		Energías (kcal/mol)		
Molécula	Energía de interacción	Total	Van der Waals	Electrostática
dbdm	Total	-222,5	-70,2	-159,7
	AFI-ADE	-145,9	-68,2	-81,9
	AFI-H ₂ O	-67,8	0,2	-70,9
	ADE- H ₂ O	-8,8	-2,2	-6,8
mmFFdbdm (1-2)	Total	-230,0	-69,7	-168,5
	AFI-ADE	-148,2	-66,8	-86,4
	AFI-H ₂ O	-66,0	-0,7	-68,5
	ADE- H ₂ O	-15,8	-2,3	-13,6
ooFFdbdm (1-2)	Total	-225,7	-64,7	-171,2
	AFI-ADE	-140,0	-68,4	-77,3
	AFI-H ₂ O	-65,6	0,7	-70,4
	ADE- H ₂ O	-20,1	3,0	-23,5
ppFFdbdm	Total	-227,4	-63,4	-172,9
	AFI-ADE	-148,1	-60,8	-91,1
	AFI-H ₂ O	-65,7	0,4	-70,0
	ADE- H ₂ O	-13,6	-2,9	-11,7

Las energías de interacción se presentan en la Tabla 6.7, desglosadas en los términos de Van der Waals y electrostático. Se analizó la contribución de los distintos tipos de interacciones a la energía total, incluyendo la interacción entre la estructura AFI y las moléculas orgánicas, entre la estructura AFI y el agua y entre las moléculas orgánicas y el agua. Para calcular estos términos se eliminó en cada caso el componente adecuado; para calcular la interacción AFI-ADE se eliminaron las moléculas de agua, para calcular la interacción AFI-H₂O se eliminaron las moléculas de ADE. Finalmente la interacción ADE-H₂O se calculó restando la energía total menos la energía de las dos interacciones anteriores, AFI-agua y AFI-ADE.

Las energías de interacción total siguen el orden mmFFdbdm(1-2) > ppFFdbdm > ooFFdbdm (1-2) > dbdm, y por tanto ahora sí están de acuerdo con los resultados experimentales. Estos resultados evidencian que, para caracterizar completamente un sistema, no sólo hay que tener en cuenta las energías de interacción entre las moléculas de

ADE y la estructura inorgánica, sino que también se ha de incluir el efecto de la interacción con el agua, pues puede modificar completamente la energética de los sistemas.

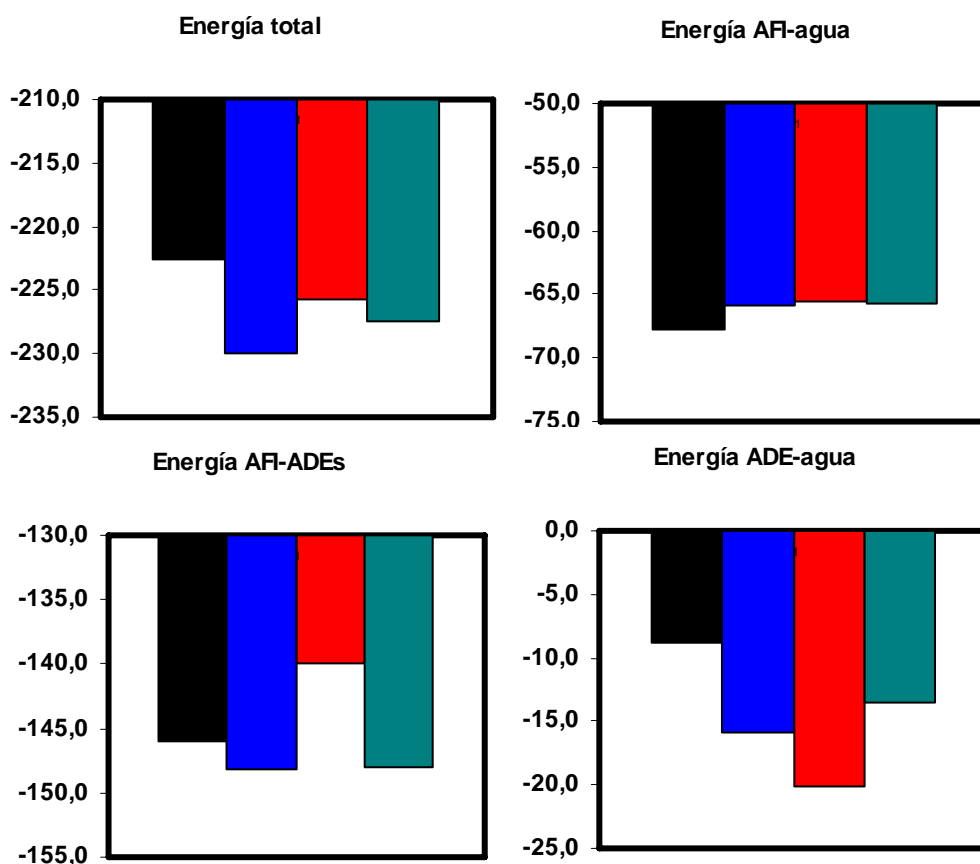


Figura 6.31. Gráfico de las energías de interacción de los distintos sistemas, desglosadas en sus diferentes términos. Todas las energías están expresadas en kcal/mol por celda unidad. Negro: dbdm; azul: mmFFdbdm(1-2); rojo: ooFFdbdm (1-2); verde: ppFFdbdm.

En la Figura 6.31 se presenta un gráfico de todos los componentes de la energía para los diferentes sistemas. En la gráfica de arriba a la izquierda se muestra la energía total, en la que se observa la mayor interacción de los derivados fluorados frente al no fluorado, de acuerdo con los resultados experimentales. La energía de interacción entre las moléculas de ADE y la estructura AFI (abajo a la izquierda) sigue la misma tendencia que se encontró previamente, es decir, la presencia de flúor en posición meta o para aumenta esa interacción, debido al establecimiento de mayores interacciones electrostáticas, mientras que disminuye cuando el flúor se encuentra en posición orto. Por otra parte, se observa que la energía de

interacción entre las moléculas de agua y la estructura AFI es similar en todos los casos, ligeramente mayor en el caso del derivado no-fluorado. Esta diferencia se debe a las moléculas de agua que se colocan en el interior del canal principal de la estructura, cuya localización difiere según la molécula estudiada.

Las diferencias principales entre los cuatro sistemas provienen del término de interacción entre las moléculas de agua y las de ADE. La energía de interacción es considerablemente mayor en el caso de la molécula ooFFdbdm(1-2), seguido de la de mmFFdbdm(1-2), ppFFdbdm y finalmente dbdm, que es la que presenta una menor interacción con el agua. Esta interacción entre las moléculas de agua y las moléculas orgánicas se debe al agua presente en el canal principal, puesto que, como se observó en el capítulo anterior, las moléculas de agua en los canales de 6 de la estructura no interaccionan con los ADEs debido a la gran distancia que los separa.

Las posiciones relativas de las moléculas de ADE y de las de agua en el interior de los canales de 12 miembros se presenta en la Figura 6.32. Se observa que la mayor interacción de las moléculas de agua con las de ooFFdbdm se debe a la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre el átomo de flúor y los de hidrógeno de las moléculas de agua (líneas verdes en la Figura 6.32). Esto proporciona una fuerte estabilización al sistema, que hace que esta molécula, a pesar de que su interacción con la red no es muy elevada, sea un buen agente director de la estructura AFI, como se comprobó experimentalmente.

En la molécula de dbdm no hay átomos de flúor que puedan formar esos enlaces por puente de hidrógeno, lo cual explica su menor interacción con las moléculas de agua. Esto, unido a su menor interacción con la red, convierte a esta molécula en el agente orgánico que menos eficientemente dirige la síntesis de la estructura AFI.

En el caso del derivado meta-fluorado también hay una mayor interacción entre estas moléculas con el agua que en el caso del dbdm, debido a mayores interacciones electrostáticas. Sin embargo, la posición meta de los átomos de flúor no permite la formación de enlaces por puente de hidrógeno por la mayor distancia a la que se encuentran de las moléculas de agua, lo que explica que la interacción no sea tan fuerte como en el caso del ooFFdbdm.

Finalmente, las moléculas de ppFFdbdm también son capaces de formar enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas de agua. Sin embargo, esta interacción no es tan alta como en el caso de las moléculas de ooFFdbdm (Tabla 6.7), lo que ha de deberse a que en

este caso el flúor en para también debe provocar algún tipo de repulsión con el agua que contrarreste la estabilización por la formación de los enlaces por puente de hidrógeno.

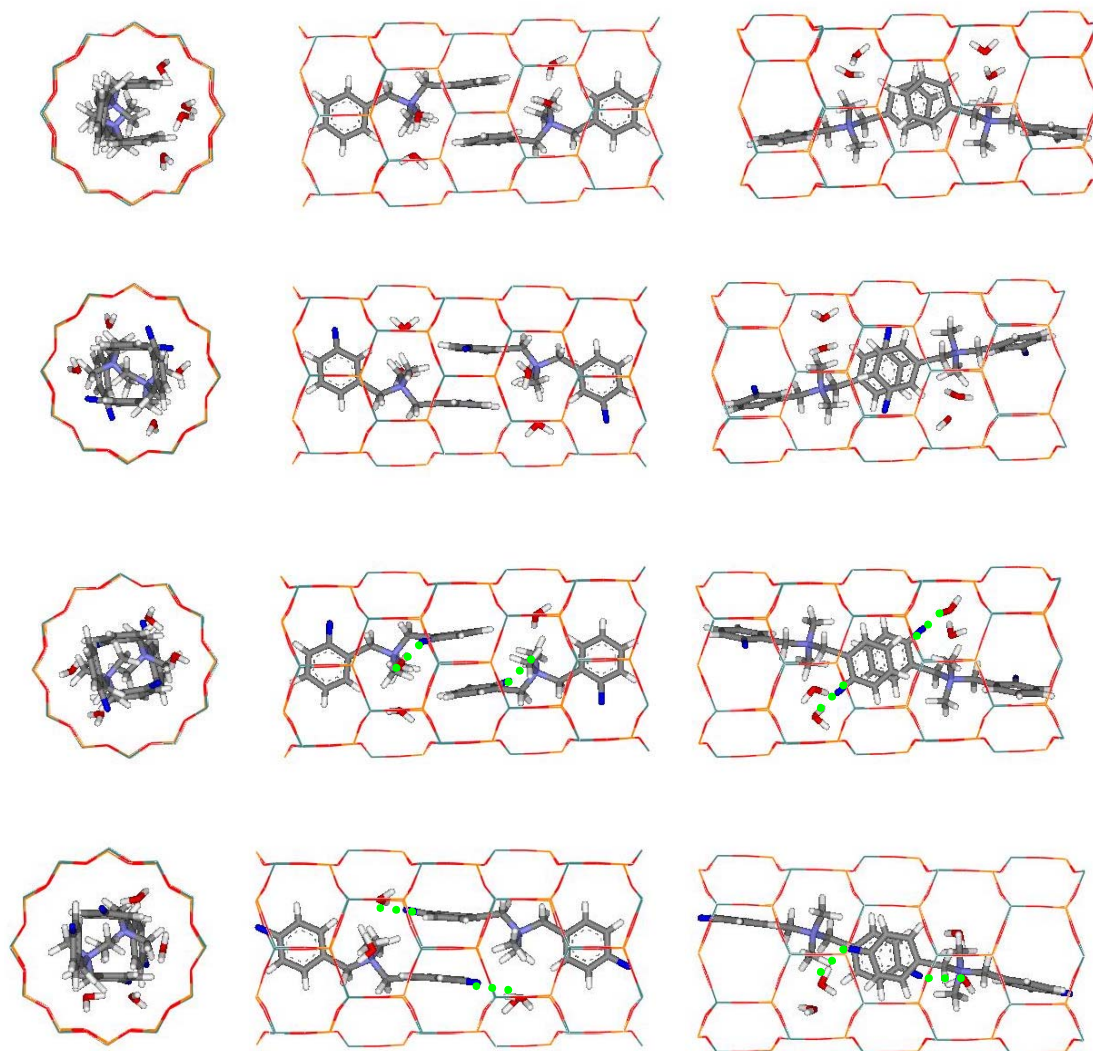


Figura 6.32. Localización de las moléculas de ADE y de agua en tres vistas distintas. De arriba a abajo: dbdm, mmFFdbm(1-2), ooFFdbm(1-2), ppFFdbm. Las líneas punteadas verdes indican la formación de enlaces por puente de hidrógeno con el flúor.

Por último, se incluye un gráfico de los cuatro sistemas con las diferentes energías de interacción desglosadas en sus términos, mostrando la contribución relativa de cada uno de ellos a la energía total (Figura 6.33). Hay que destacar la importancia de la interacción no sólo entre la estructura AFI y el agua, sino también entre el agua y las moléculas orgánicas.

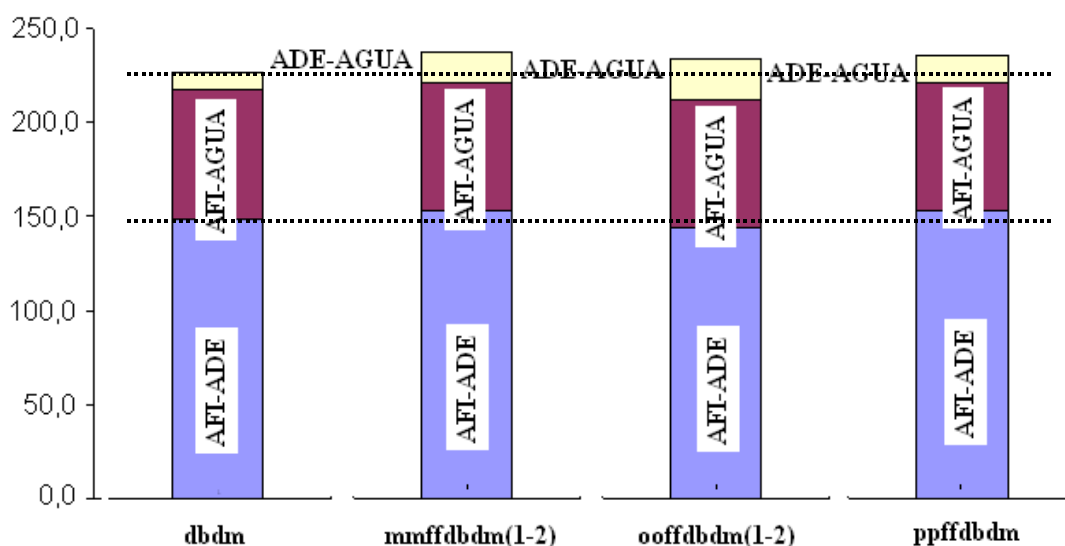


Figura 6.33. Contribución relativa de los componentes energéticos de la interacción. Azul: interacción AFI-ADE; granate: AFI-agua; amarillo: ADE-agua. Energía en kcal/mol por c. u.

6.3.3. COMPROBACIÓN DE LA EXISTENCIA DE AGUA EN EL CANAL PRINCIPAL POR ATG-MASAS.

En la Figura 6.34 (arriba) se presentan los valores teóricos obtenidos de contenido en orgánico y agua en tanto por ciento relativo. Estos valores debieran equivaler a las pérdidas de peso observadas en los ATG. La desorción de las moléculas de agua situadas en el canal principal, al encontrarse ocluidas entre las moléculas orgánicas, requiere la previa combustión de las mismas. Por tanto, es de esperar que estas moléculas de agua se desorban a temperaturas altas, donde ya ha comenzado la desorción del material orgánico.

Se compararon los valores teóricos de pérdida de peso con los experimentales en la muestra de A-ooFFdbdm-3, que es la muestra más cristalina y no posee ningún tipo de impureza. En la Figura 6.34 (abajo) se presenta el análisis termogravimétrico de la muestra A-ooFFdbdm-3, a la que se sometió previamente al tratamiento de hidratación (muestra en atmósfera saturada de agua a temperatura ambiente durante 48 horas). Se observa una pérdida de peso de agua a temperaturas inferiores a 100 °C de 4,3 %, que corresponde a la desorción de agua ocluida en los canales de 6 miembros. Este valor se corresponde bien con el valor teórico previamente obtenido (3,9 %). La pérdida total de materia a temperaturas

superiores a 100 °C es de 17,0 %; esta pérdida de peso incluye material orgánico, hidroxilos y agua ocluida en los canales de 12 miembros entre las moléculas de ADE. La cantidad de material orgánico teórica es de 14,3 %, valor que es similar, aunque ligeramente inferior, al determinado por análisis elemental de carbono (15,2 %: Tabla 6.3). Por tanto, el resto de la pérdida de peso hasta 17,0 % (~2 %) ha de ser debido a la presencia de esa agua ocluida en los canales de 12 miembros y, eventualmente, a posibles deshidroxilaciones del material. De hecho, la derivada de la pérdida de peso presenta dos máximos bien diferenciados en las temperaturas correspondientes a la desorción del material orgánico, lo cual podría explicarse por la desorción de esas moléculas de agua previa combustión de las primeras moléculas de ADE.

Molécula	Total	Agua C6	Agua C12	Orgánico
dbdm	18,6	4,0	2,0	12,6
mmFFdbdm (1-2)	20,2	3,9	2,0	14,3
ooFFdbdm (1-2)	20,2	3,9	2,0	14,3
ppffdbdm	20,2	3,9	2,0	14,3

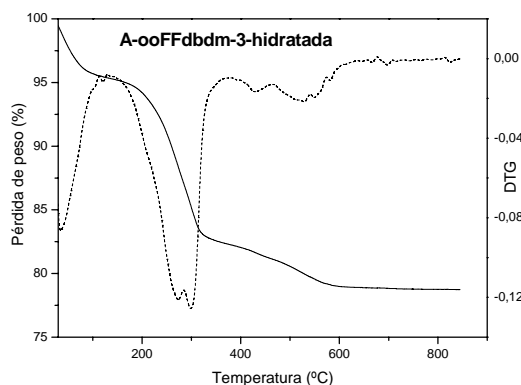


Figura 6.34. Arriba: Contenido teórico en % de material orgánico y agua según el modelo computacional. Abajo: ATG (línea continua) y DTG (línea punteada) de la muestra A-ooFFdbdm-3-hidratada.

Se realizaron ATG acoplados al espectrómetro de masas para tratar de confirmar la desorción de agua ocluida en el interior de los canales principales. Como ya se ha comentado, la desorción de estas moléculas de agua requiere la descomposición previa del material orgánico. Por tanto, se monitorizó el ATG del material con un detector por espectrometría de masas, tratando de identificar la desorción de los distintos compuestos. Estos ATG se realizaron en helio en lugar de aire, y por tanto se pueden encontrar ligeras diferencias con respecto a los ATG presentados previamente. Estos análisis se

realizaron también para el sólido AlPO obtenido con bencilpirrolidina (A-bp-3), dentro del cual supuestamente no existe agua ocluida en los canales principales debido a la falta de

espacio (ver sección 5.3.2.3). En la Figura 6.35 se presentan los resultados para las muestras A-ooFFdbdm-3 y A-bp-3.

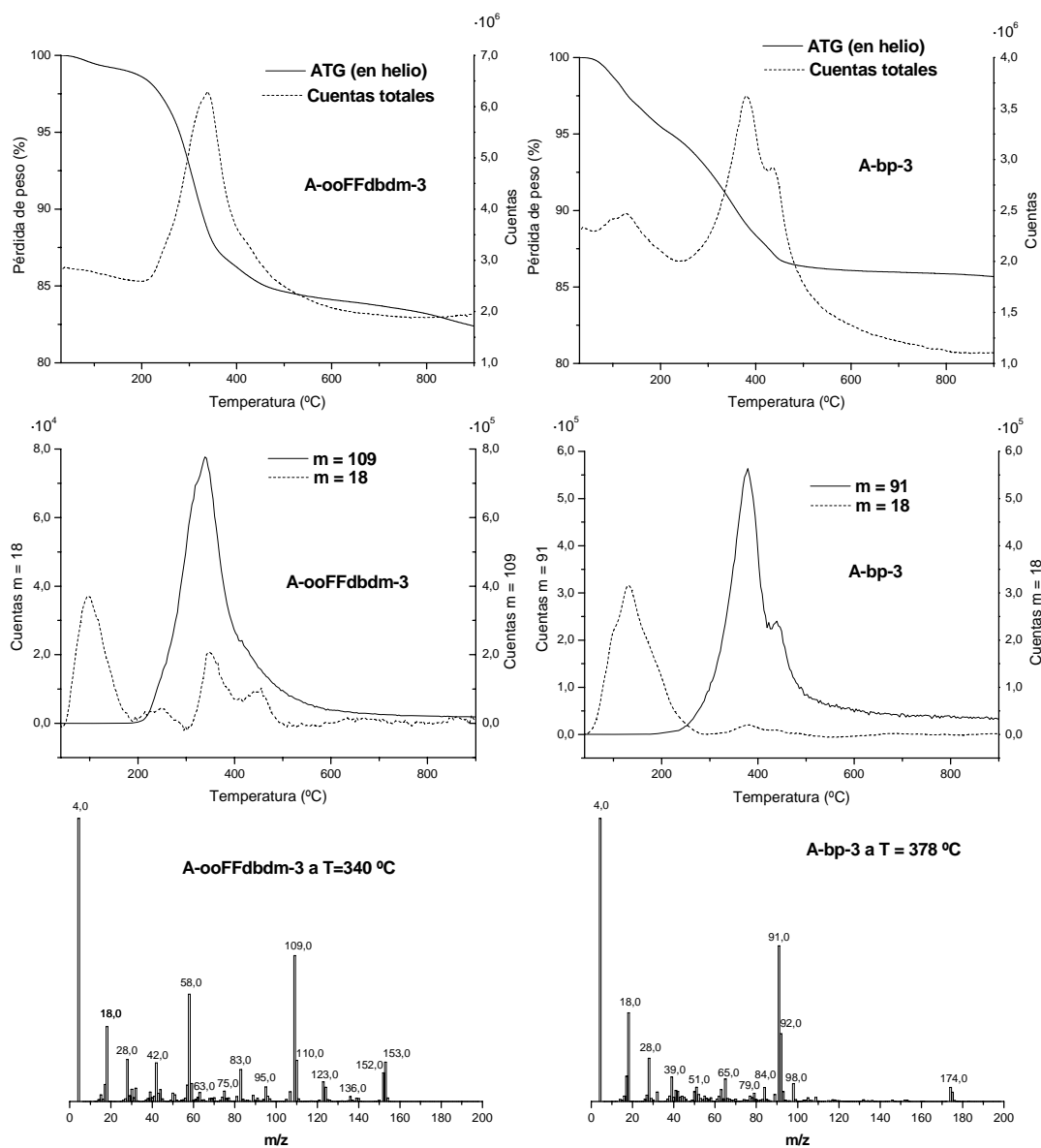


Figura 6.35. ATG-masas de A-ooFFdbdm-3 (izquierda) y A-bp-3 (derecha) en helio. Arriba: ATG y cuentas totales de iones; medio: cuentas de las masas correspondientes a la desorción del orgánico ($m/z = 109$ para ooFFdbdm y 91 para bp) y del agua ($m/z = 18$) (se presentan los resultados empleando una línea base de 6 puntos). Abajo: espectros de masas de las dos muestras a las temperaturas de máxima desorción.

En la muestra A-ooFFdbdm-3, la pérdida de peso principal tiene lugar en torno a 350 °C. En el espectro de masas a esa temperatura se observa que la principal masa principal que se pierde es 109, que corresponde a la pérdida del ión (F-Ph-CH₂⁺) (aparte de la masa 4 correspondiente al helio). Por tanto, tomaremos esta masa 109 como referencia de la desorción de la molécula de ooFFdbdm. La desorción del agua corresponde a la masa 18.

Al analizar los ATG-masas de la muestra A-ooFFdbdm-3 (medio-izquierda) se observa que se produce una primera desorción de agua a temperaturas en torno a 100 °C, correspondiente al agua ocluida en los canales de 6 de la estructura. No obstante, en el pico máximo de desorción de la masa 109 (ooFFdbdm) a temperaturas en torno a 350 °C, se observa también un pico de la masa 18, lo que quiere decir que la desorción de la molécula orgánica conlleva también una desorción de moléculas de agua. Por tanto, esto confirma los resultados computacionales previamente expuestos sobre la presencia de agua ocluida entre las moléculas orgánicas en el interior de los canales principales de la estructura AFI. Al analizar los resultados de la muestra A-bp-3 (donde la masa de referencia de la desorción del orgánico es 91, correspondiente al ión (Ph-CH₂⁺)), se observa que en este caso no hay un pico de desorción de agua asociada a la desorción del orgánico (~400 °C). Se observa un pequeño hombro, pero probablemente sea debido a la señal de fondo del agua.

Por tanto estos resultados demuestran inequívocamente la existencia de estas moléculas de agua ocluidas entre las moléculas de ADE en el canal principal en los sistemas con ooFFdbdm, y no en los obtenidos con bp, confirmando los resultados computacionales previos. Estos resultados refuerzan la teoría de que la mayor eficiencia del ooFFdbdm como ADE de la estructura AFI ha de estar relacionada con la interacción establecida entre éste y las moléculas de agua cercanas al mismo en el interior de los canales de 12 miembros de la estructura, con las que forma enlaces por puente de hidrógeno.

Se repitieron estos mismos análisis para los materiales AIPO-5 obtenidos con las moléculas de dbdm, mmFFdbdm y ppFFdbdm (Figura 6.36). En todos los casos se aprecia un pico de desorción de agua ocluida en los canales de 6 de la estructura (a temperaturas inferiores a 150°C), muy intenso en el caso de las muestras A-dbdm-3 y A-ppFFdbdm-3 debido a la presencia del agua coordinada que se comentó previamente en los ATG (Figura 6.3). Sin embargo, sólo se aprecia un ligero pico de desorción de agua asociada a la desorción del material orgánico, a temperaturas en torno a 300 °C, en la muestra A-mmFFdbdm-3, si bien su intensidad es bastante inferior que en el caso de la muestra

A-ooFFdbdm-3. En los otros casos se aprecian también hombros, que son difíciles de distinguir del fondo de la señal de agua.

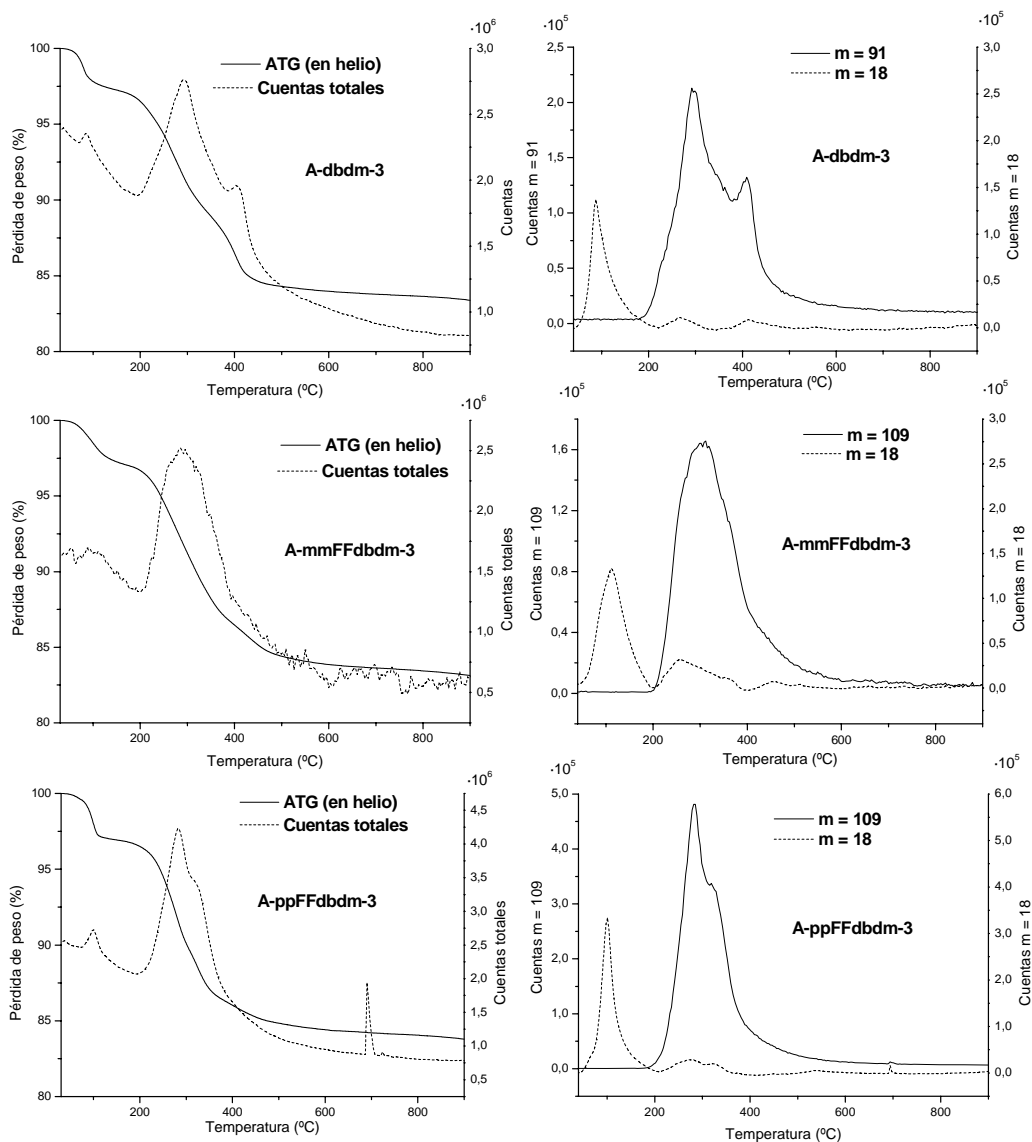


Figura 6.36. ATG-masas de las muestras A-dbdm-3 (arriba), A-mmFFdbdm-3 (medio) y A-ppFFdbdm-3 (abajo) en helio. Izquierda: ATG y cuentas totales de iones; derecha: cuentas de las masas correspondientes a la desorción del orgánico ($m/z = 109$ para mmFFdbdm y ppFFdbdm y 91 para dbdm) y del agua ($m/z = 18$) (con línea de base de 6 puntos).

La ausencia de la desorción de moléculas de agua simultáneamente a la desorción de las moléculas orgánicas en estos sistemas se puede explicar, bien asumiendo que no se

incorporaron en estos canales durante la síntesis, o bien, suponiendo que sí lo hicieron, pero se desorbieron a menores temperaturas, a través de los canales de 6, debido a la menor interacción que establecen con las moléculas orgánicas. En cualquier caso, ambas explicaciones confirman la menor interacción de las moléculas de agua en los canales principales con las moléculas de ADE mmFFdbdm, y especialmente, ppFFdbdm y dbdm.

Para concluir, se puede decir que de nuevo el flúor afecta a la capacidad de la molécula de dbdm para dirigir la síntesis de estructuras microporosas. Los resultados experimentales nos permitieron demostrar que la presencia de flúor en cualquiera de las posiciones de los dos anillos aromáticos de la molécula mejora la capacidad de las mismas para dirigir la síntesis de la estructura en composiciones AlPO y SAPO. Parece que la presencia de flúor sí afecta en este caso a la incorporación de silicio en los materiales microporosos: el flúor en posiciones orto y meta del dbdm, que se coloca más cerca de las paredes del material, dirige preferentemente la incorporación del silicio hacia la formación de islas.

El estudio computacional nos permitió comprobar que en este caso la presencia de flúor en cualquiera de las posiciones no parece afectar a la capacidad de las moléculas para empacarse en el interior de los canales de la estructura AFI. En el caso de las moléculas de mmFFdbdm y ppFFdbdm la presencia del flúor aumenta las interacciones electrostáticas con la estructura AFI. Sin embargo, esto no ocurre para la molécula de ooFFdbdm, donde la interacción con la estructura disminuye por la presencia de esos átomos de flúor.

No obstante, la presencia de flúor en posición orto provoca una incorporación pareja de moléculas de agua en el interior de los canales de 12 debido a la formación de enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas orgánicas, lo cual compensa con creces la menor interacción de esta molécula con la red, y por tanto, explica que esta molécula sea un buen agente director de estructura. Así, en este caso, parece ser que el verdadero agente director de estructura no es la molécula ooFFdbdm en sí, sino el agregado molecular formado por la combinación de la molécula orgánica y las de agua. Se podría definir la dirección de la estructura por parte de la molécula de ooFFdbdm como un efecto cooperativo entre el compuesto orgánico y el agua que lleva asociada.

6.4. SÓLIDOS MgAPO.

Se trató de determinar a continuación si la introducción de cargas en la red inorgánica modificaba el efecto observado de la presencia del flúor, como ya ocurrió con la molécula de bencilpirrolidina. Así pues, se estudió la incorporación de magnesio (Mg^{2+}) en sustitución del aluminio (Al^{3+}), introduciendo por tanto una carga neta negativa en la red microporosa, la cual será compensada por la carga positiva del catión dibencildimetilamonio.

6.4.1. ESTUDIO EXPERIMENTAL.

6.4.1.1. Síntesis de los materiales microporosos:

Se prepararon geles de composición 1,00 R : 0,89 Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,22 MgO : 40,00 H_2O , donde R se refiere a los distintos hidróxidos de dibencildimetilamonio (no-fluorado o difluorados). El pH final de los geles (antes de la cristalización) osciló entre 2,8 y 3,0, mientras que el pH de las aguas madres tras el proceso de cristalización varió entre 5,5 y 6,5. En la Tabla 6.8 se presentan las principales características de los experimentos.

Tabla 6.8. Características de los experimentos realizados para los materiales MgAPO. El rendimiento ρ (sólido) es la masa de sólido cristalino con respecto a la masa total de gel inicial.

Experimento		Comp. real	pH (gel)	T(°C)	Tiempo	ρ (sólido)
Mg-dbdm	-1	1:0,89:1,0:0,22:40,0	2,84	150	24 h	17,1 %
	-3				72 h	19,5 %
Mg-mmFFdbdm	-1	1,0:0,8:1,0:0,4:40,0	2,87	150	24 h	19,4%
	-3				72 h	19,1 %
Mg2-mmFFdbdm	-1	1,8:0,8:1,0:0,4:40,0	---	150	24 h	19,4%
Mg-ooFFdbdm	-1	1:0,89:1,0:0,22:40,0	2,80	150	24 h	19,8 %
	-3				72 h	20,9 %
Mg-ppFFdbdm	-1	1:0,89:1,0:0,22:40,0	---	150	24 h	18,6 %

6.4.1.2. Caracterización de los materiales microporosos.

El prefijo de las muestras MgAPO será Mg-, indicativo de la presencia de este átomo en los sólidos, y el resto de la nomenclatura es la misma que en la sección anterior.

En la Figura 6.37 se presentan los difractogramas de los sólidos MgAPO obtenidos tras 24 horas de cristalización a 150 °C con los distintos cationes.

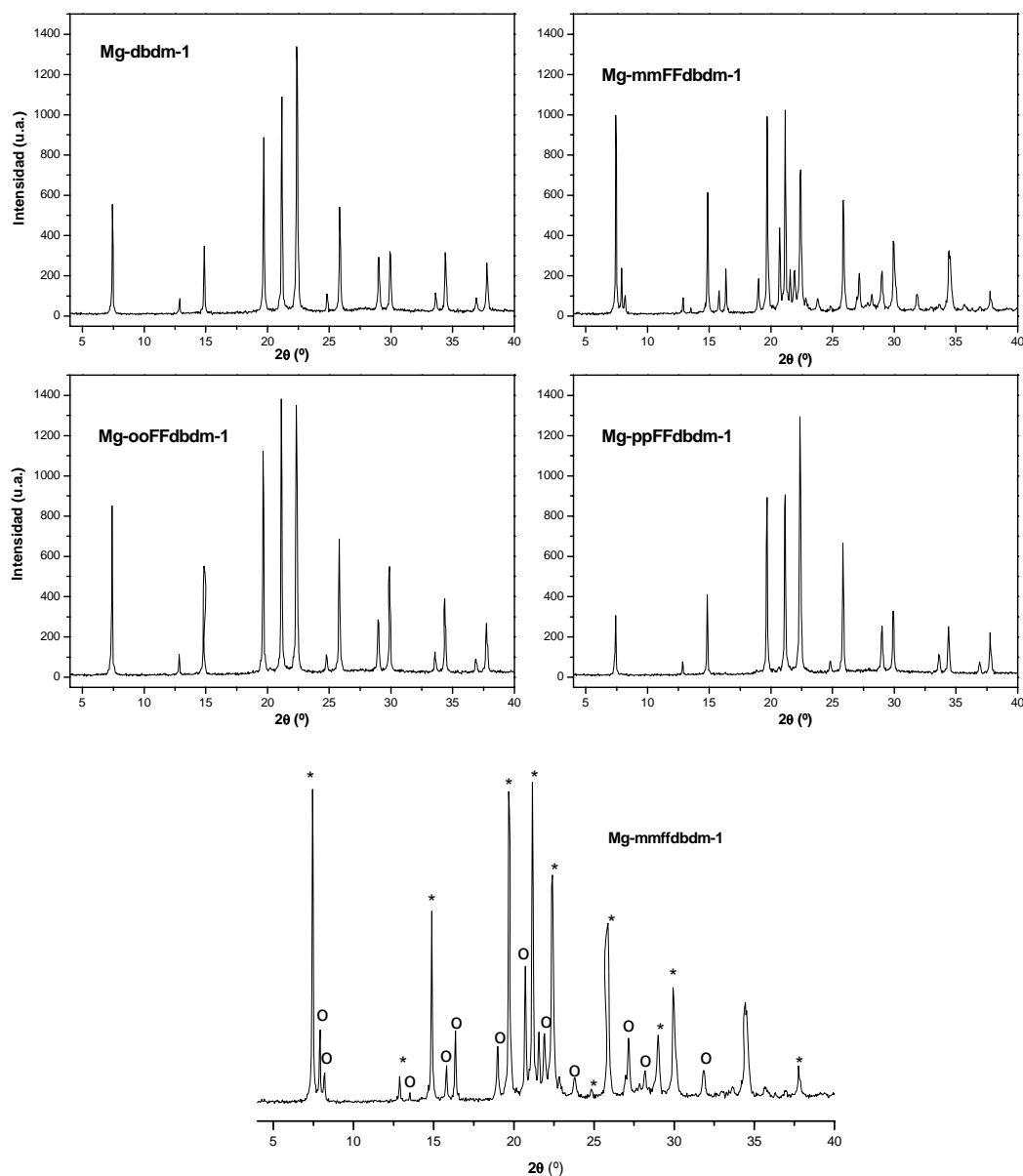


Figura 6.37. Arriba: DRX de los sólidos MgAPO obtenidos tras 24 horas de cristalización a 150 °C con los distintos derivados del dbdm. Abajo: DRX de la muestra Mg-mmFFdbdm-1, donde * indica las difracciones de la fase AFI y ° los de la fase ATS.

Los sólidos obtenidos con el derivado no-fluorado, así como con los derivados difluorados en posiciones orto y para del anillo aromático, presentan el patrón de difracción característico de la fase AFI (MgAPO-5), con una elevada cristalinidad, similar a la de las muestras de AlPO y SAPO (102, 116 y 98 % para las muestras Mg-dbdm-1,

Mg-ooFFdbdm-1 y Mg-ppFFdbdm-1, respectivamente, con respecto a la muestra A-ooFFdbdm-3), y sin diferencias notables entre los tres casos. No se observaron diferencias al aumentar el tiempo de cristalización de 24 a 72 horas. Sin embargo, en el caso del derivado difluorado en posición meta, además de las difracciones características de la fase AFI (MgAPO-5), aparece otra serie de difracciones, que fueron identificados como el patrón característico de la fase ATS (MgAPO-36: ver introducción). En la parte inferior de la Figura 6.37 se indican los picos correspondientes a cada una de las dos fases AFI y ATS en esta muestra Mg-mmFFdbdm-1.

Los parámetros de la celda unidad de los materiales AFI se presentan en la Tabla 6.9. En este caso, la presencia del magnesio, independientemente del derivado orgánico empleado, implica un ligero aumento del parámetro “a” (=“b”, en torno a 13,8) con respecto a los materiales AlPO y SAPO (13,7). Sin embargo, el parámetro “c” es similar. Este valor de c es ligeramente inferior al de los MgAPO-5 obtenidos con la bp y sus derivados.

Tabla 6.9. Parámetros “a” y “c” de la fase AFI de los distintos sólidos MgAPO obtenidos tras 1 ó 3 días de cristalización.

Muestra	-1		-3	
	a=b	c	a=b	c
Mg-dbdm	13,8048	8,4184	13,8072	8,4171
Mg-mmFFdbdm	---	---	---	---
Mg-ooFFdbdm	13,8110	8,4183	13,8160	8,4183
Mg-ppFFdbdm	13,8027	8,4123	---	---

En la Figura 6.38 se presentan los difractogramas del sólido MgAPO obtenido con mmFFdbdm tras 24 y 72 horas de cristalización. No se observa una tendencia clara de reorganización de una fase hacia la otra al aumentar el tiempo de cristalización: los picos de la fase ATS parecen no variar su intensidad. Sin embargo, los de la fase AFI sí que lo hacen, aunque no siguen una tendencia global: unos aumentan de intensidad y otros disminuyen. Este cambio de intensidades parece ser debido más a un cambio de la morfología cristalina que a una disolución de la fase AFI. Por tanto, no parece que el aumento del tiempo de cristalización modifique la distribución relativa de los componentes de la mezcla, lo que sugiere que ambas fases son estables termodinámicamente en este sistema.

Generalmente, la fase ATS está favorecida a concentraciones elevadas de orgánico². Por tanto, se trató de redireccionar la síntesis del MgAPO empleando mmFFdbdm como ADE hacia la cristalización de la fase ATS, aumentando el contenido en orgánico del gel a 1,8 (experimento Mg2-mmFFdbdm-1 en la Tabla 6.8). Sin embargo, se obtuvo de nuevo una

mezcla de las dos fases: parece que la fase AFI cristaliza en menor cantidad, pero sin embargo no se aprecia un aumento de la cristalización de la fase ATS (Figura 6.39).

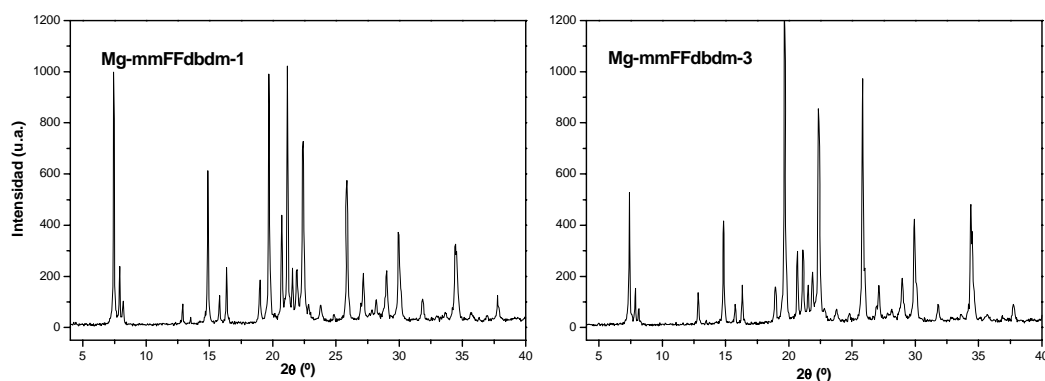


Figura 6.38. DRX de las muestras de MgAPO obtenidas con mmFFdbdm como ADE tras 24 (izquierda) o 72 (derecha) horas de cristalización.

La integridad de las moléculas en el interior de las estructuras microporosas se estudió por análisis elemental (Tabla 6.10). Las relaciones C/N son inferiores a los valores teóricos. No obstante, esto se debe al gran tamaño de los cristales de estas muestras, que impiden una combustión completa del material orgánico ocluido en el interior de las estructuras microporosas. Por tanto, la resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotérmal será verificada por ^{13}C -CP-MAS-RMN.

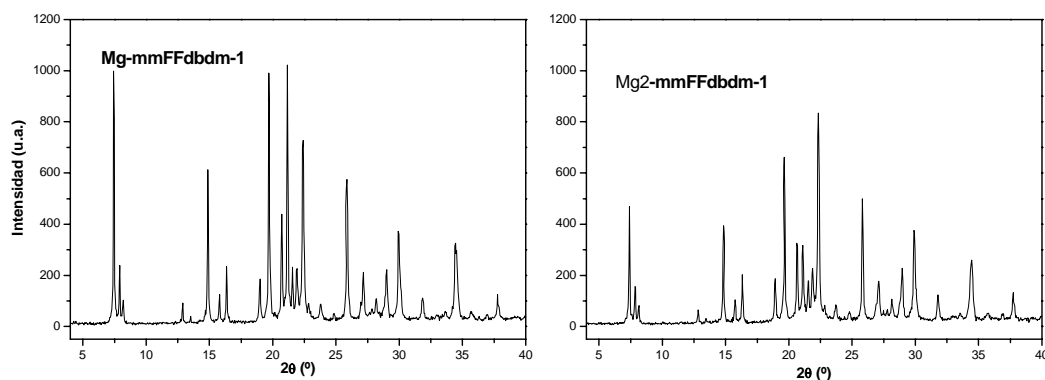


Figura 6.39. DRX de las muestras de MgAPO obtenidas con mmFFdbdm como ADE, en dos composiciones de R: 1,0 (Mg-mmFFdbdm-1, izquierda) ó 1,8 (Mg-mmFFdbdm-3, derecha).

Tabla 6.10. Análisis elemental C, H, N de los sólidos MgAPO. Relación C/N teórica en negrita.

Muestra	C	H	N	C/N
Mg-dbdm-1	8,86	1,52	0,88	11,8 (16)
Mg-mmFFdbdm-1	11,79	1,39	1,06	13,0 (16)
Mg-ooFFdbdm-1	9,89	1,27	0,96	12,0 (16)
Mg-ppFFdbdm-1	9,26	1,36	0,87	12,4 (16)

Los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 6.40. Se observa un aumento notable de la temperatura de combustión del material orgánico, al igual que se describió en el capítulo anterior con los MgAPOs obtenidos con la bencilpirrolidina: tras desorberse el material orgánico en la primera etapa de la combustión (a temperaturas de hasta 550 °C), se generan centros ácidos en la red asociados al magnesio, que provocan una polimerización del material orgánico en el interior de la estructura, haciendo por tanto más difícil su combustión.

La combustión del material se produce principalmente en dos etapas, a temperaturas inferiores o superiores a 550 °C: en la primera se desorbe el orgánico, del mismo modo que en el material AlPO, mientras que en la segunda se desorbe el material polimerizado. Parece que la presencia de flúor en posición orto en el ADE produce un incremento de la temperatura máxima de combustión en la segunda etapa, lo cual sugiere una mayor retención de la molécula, y por tanto, una mayor polimerización de la misma; esto debería ir asociado en principio a una mayor acidez del material.

En el caso de la muestra Mg-mmFFdbdm-1, se observa que la derivada de la pérdida de peso en la segunda etapa es bastante ancha debido, probablemente, a la presencia de las dos fases distintas AFI y ATS.

En estos casos no se observa un alto contenido en agua coordinada, ni siquiera en la muestra obtenida con el ADE meta-fluorado (como ocurrió con la muestra Mg-mFbp-1). El ATG de la muestra Mg-mmFFdbdm-1 (la que posee mezcla de las dos fases AFI y ATS), presenta una pérdida de peso total superior a los casos anteriores, en torno al 20 %, lo que sugiere un mayor empaquetamiento de las moléculas de mmFFdbdm en la fase ATS. La pérdida de peso de los materiales AFI, es decir, aquellos obtenidos con dbdm, ooFFdbdm y ppFFdbdm, es de alrededor del 16 %. El empaquetamiento de las moléculas orgánicas en el interior de los materiales MgAPO-5, calculado a partir de los datos de ATG, es próximo a 1,0 molécula por celda unidad, coincidiendo con los valores encontrados para los sólidos AlPO y SAPO, y con el obtenido en el estudio computacional.

Muestra	total	agua	agua coordinada	hidroxilos ^a	orgánico			Empaq. mol/c. u.
					1 ^a	2 ^a	Total ^b	
Mg-dbdm-1	16,37	0,61	1,53	1,81	3,48	10,75 (690)	12,42	1,0
Mg-mmFFdbdm-1	20,00	0,30	1,19	---	4,77	13,74 (740)	18,51*	---
Mg-ooFFdbdm-1	16,28	0,00	0,79	1,85	3,03	12,49 (825)	13,67	0,9
Mg-ppFFdbdm-1	17,20	0,14	1,16	1,73	3,76	12,14 (760)	14,17	1,0

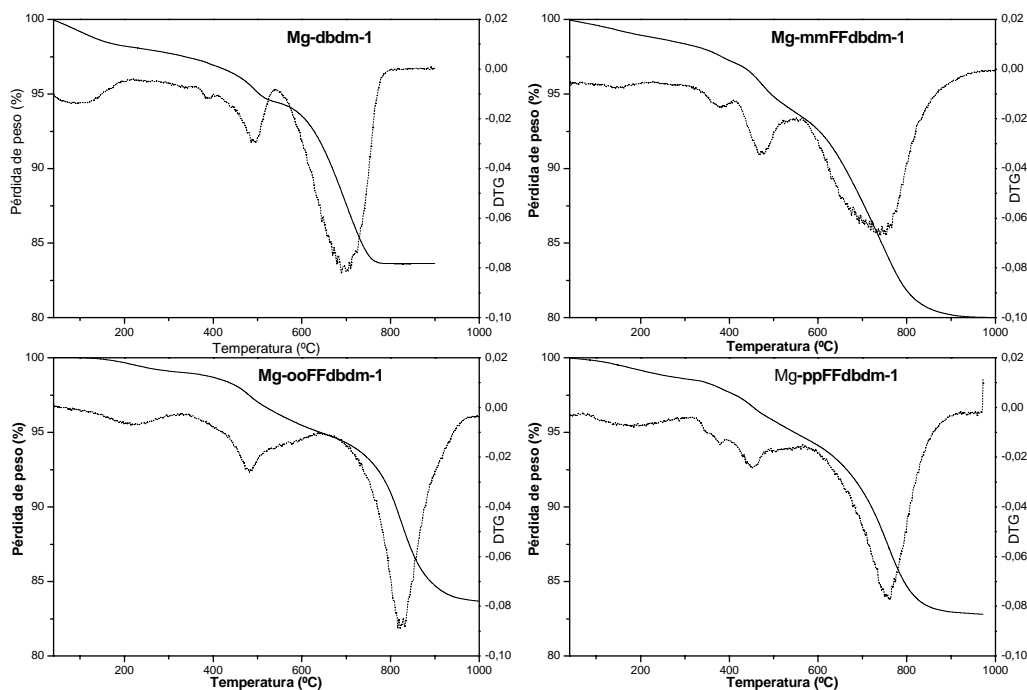


Figura 6.40. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de MgAPO-5. Arriba: % de pérdidas de peso de las distintas muestras. Se consideró % de agua la pérdida hasta 85 °C, de agua coordinada entre 85 y 275 °C, la primera etapa de pérdida de orgánico entre 300 °C y 550 °C, y la segunda entre 550 y 1000 °C; entre paréntesis se incluye el máximo (temperatura) de la derivada (DTG). ^a: la pérdida de hidroxilos se calculó a partir de los ATG de las muestras calcinadas (pérdida de peso a temperaturas superiores a 200 °C). ^b: el % total de pérdida de orgánico se calculó como la suma de las pérdidas de las dos primeras etapas menos la pérdida de hidroxilos. *: en la muestra Mg-mmFFdbdm-1 no se restó la pérdida de hidroxilos.

La resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotermal se verificó por ¹³C-CP-MAS-RMN. En la Figura 6.41 se presentan los espectros de los distintos materiales. Se observa en todos los casos dos bandas a ~45 y 55 ppm, correspondientes a la resonancia de los átomos de carbono metílicos y metilénicos, respectivamente. Se observan además dos bandas a 131 y 125 ppm en la muestra Mg-dbdm-1 correspondientes a la frecuencia de los carbonos aromáticos; éstas bandas se desdoblán en varias señales en las muestras obtenidas con las moléculas fluoradas debido a la presencia de flúor en posiciones orto, meta o para. Finalmente se observa una banda hacia 160 ppm en estas últimas muestras debido a la

frecuencia de resonancia del carbono del enlace C-F. El resto de las bandas son debidas a la rotación. De este modo se demuestra la resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotermal, a pesar de los resultados obtenidos en el análisis elemental.

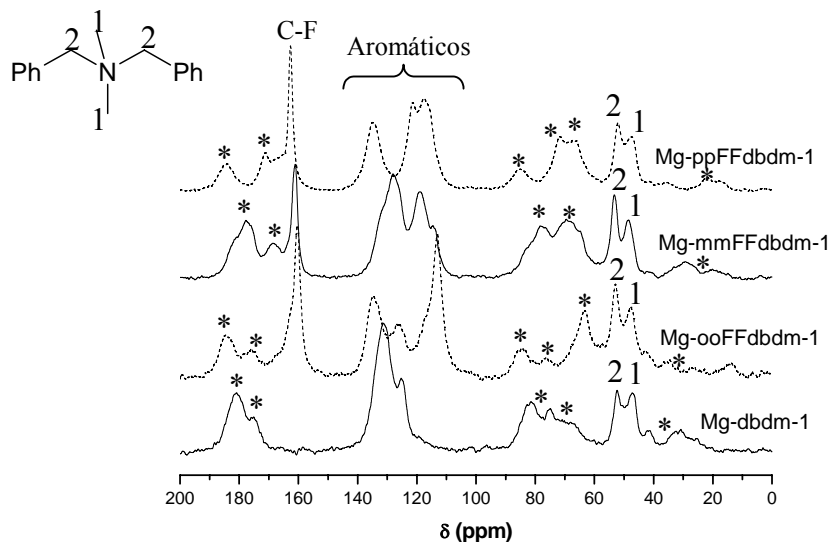


Figura 6.41. ^{13}C -MAS-RMN de las muestras de MgAPO-5; *: bandas de rotación.

Tabla 6.11. Cantidad de magnesio por celda unidad en los sólidos MgAPO-5.

Muestra	Mg/c. u. ICP-AES	Mg/c. u. ^{31}P RMN	Mg/c. u. EDX (valor medio)
Mg-dbdm-1	1,34	1,12	1,19
Mg-mmFFdbdm-1	1,32	---	1,48
Mg-ooFFdbdm-1	1,25	1,14	1,09
Mg-ppFFdbdm-1	1,31	1,21	1,30

La incorporación total de magnesio en la estructura se determinó mediante análisis elemental por plasma (ICP-AES: Tabla 6.11). La cantidad total de magnesio incorporada en los materiales MgAPO fue próxima a 1,3 átomos de magnesio por celda unidad en todos los casos, valor muy próximo a la composición del gel (1,33). Estos valores son superiores a la cantidad de moléculas por celda unidad (el empaquetamiento es de 1,0 moléculas por c. u.), lo que sugiere que, o bien parte de las cargas negativas introducidas por el magnesio en la estructura son compensadas por algún tipo de defecto en la red, o bien todo el magnesio que se incorpora en el material no lo hace en la estructura AFI, sino en forma de fosfatos de

magnesio o compuestos similares, con cristales de tamaño suficientemente pequeño o concentración suficientemente baja como para no ser detectados por DRX.

La composición de los sólidos se estudió también por SEM-EDX, para determinar la homogeneidad de las muestras y el contenido en magnesio de los diferentes cristales (Tabla 6.12). Se observa un valor medio de contenido en magnesio de 1,2, 1,5, 1,1 y 1,3 para las muestras Mg-dbdm-1, Mg-mmFFdbdm-1, Mg-ooFFdbdm-1 y Mg-ppFFdbdm-1, respectivamente. Las muestras son relativamente heterogéneas: en todos los casos se observa en ocasiones un contenido excesivamente alto en magnesio, que podría provenir de fases con alto contenido en magnesio, diferentes del MgAPO-5. En la muestra Mg-mmFFdbdm-1, no se consiguieron distinguir los dos tipos de fases AFI y ATS.

Tabla 6.12. Cantidad de magnesio por c. u. en los sólidos MgAPO-5, determinados por SEM-EDX. Se muestran los análisis de distintos cristales. El valor medio se muestra en negrita.

Mg-dbdm-1			Mg-mmFFdbdm-1			Mg-ooFFdbdm-1			Mg-ppFFdbdm-1		
Mg	Al	P	Mg	Al	P	Mg	Al	P	Mg	Al	P
1,3	11,4	11,3	1,6	11,5	10,9	1,1	10,6	12,4	1,1	11,2	11,7
1,2	11,4	11,3	1,2	11,3	11,5	0,9	11,2	11,9	1,4	11,5	11,1
1,1	11,1	11,8	1,3	9,9	12,8	1,1	10,4	12,5	1,2	11,8	11,0
1,0	11,4	11,6	1,3	11,5	11,2	1,4	11,7	10,9	1,0	11,9	11,1
1,4	12,1	10,6	1,8	11,1	11,1	1,0	10,5	12,5	1,4	12,1	10,5
1,1	11,2	11,7	1,5	10,2	12,3	1,0	11,1	12,0	1,1	11,5	11,5
1,3	11,8	11,0	1,5	10,6	12,0	1,4	12,3	10,3	1,7	11,8	10,6
1,1	11,1	11,8	1,2	10,8	12,0	0,9	11,3	11,7	1,2	12,1	10,7
1,2	11,6	11,2	1,7	11,0	11,3				1,4	11,6	11,0
1,3	11,8	11,0	1,8	11,2	11,1				1,5	12,0	10,5
1,2	10,6	12,3									
1,1	11,4	11,6									
1,2	11,4	11,4	1,5	10,9	11,6	1,1	11,1	11,8	1,3	11,7	11,0

La incorporación efectiva del magnesio en la estructura microporosa se estudió por ^{31}P -MAS-RMN (Figura 6.42). Se observan dos señales principales centradas a -30 y -24 ppm correspondientes a la presencia de los átomos de fósforo rodeados de 4 Al ó de 3 Al y 1 Mg en la segunda esfera de coordinación, respectivamente. También se observa en todos los casos un hombro en torno a -10 ppm. La muestra Mg-mmFFdbdm-1 presenta las bandas principales ligeramente desplazadas a δ mayores, debido a la presencia de la fase ATS, cuyos átomos de P(4Al) resuenan a mayores δ^3 . Si se realiza la deconvolución de tipo A descrita en el capítulo anterior (Tabla 5.14), incluyendo los cuatro tipos de entornos de fósforo (P(4Al), P(3Al, 1Mg), P(2Al, 2Mg) y P(1Al, 3Mg), se obtienen unos valores de contenido en

magnesio estructural de 2,0, 2,2 y 2,2 átomos de magnesio por c. u. en las muestras de Mg-dbdm-1, Mg-ooFFdbdm-1 y Mg-ppFFdbdm-1, respectivamente (Tabla 6.13). Estos valores son claramente erróneos, lo cual demuestra de nuevo que la banda que se observa entre 5 y -20 ppm no corresponde a esos entornos de fósforo rodeado de más de un átomo de magnesio.

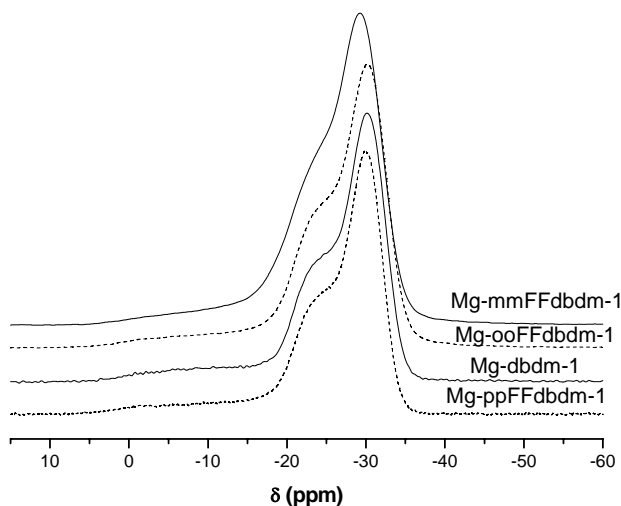


Figura 6.42. ^{31}P -MAS-RMN de las muestras de MgAPO-5. Los espectros han sido desplazados verticalmente para mayor claridad.

Tabla 6.13. Deconvolución A de las señales de los espectros de ^{31}P -MAS-RMN con cuatro curvas correspondientes a los cuatro entornos P(nAl, mMg). Se presenta la posición de los picos y el área relativa.

Muestra	P (4Al)		P (3Al, 1Mg)		P (2Al, 2Mg)		P (1Al, 3Mg)		Mg/c. u.
	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	
Mg-dbdm-1	-30,4	51,7	-24,4	35,1	-17,0	7,4	-8,1	5,9	2,03
Mg-ooFFdbdm-1	-30,6	46,3	-24,7	39,4	-19,7	8,6	-8,9	5,7	2,21
Mg-ppFFdbdm-1	-30,2	46,1	-24,8	41,0	-18,4	5,9	-7,9	7,1	2,22

Se realizó por tanto la deconvolución de tipo B de los espectros (Tabla 6.14). En la Figura 6.43 se presenta la deconvolución del espectro de la muestra Mg-ooFFdbdm-1 como ejemplo. El contenido en magnesio en las tres muestras es en torno a 1,1 átomos de magnesio por c. u., valores claramente inferiores a los obtenidos por análisis elemental y por EDX (Tabla 6.11). Por tanto, no todo el magnesio presente en el sólido se incorpora en la estructura. Sólo 1,1 átomos de magnesio del total de magnesio presente en el sólido se

incorporan en la red microporosa, valor que se corresponde con el contenido en moléculas orgánicas. Esto demuestra la incorporación pareja del magnesio y las moléculas de ADE debido a la necesidad de compensar la carga. Por tanto, el resto de magnesio que se incorpora en los sólidos lo hace en forma de magnesio extraestructural, ya sea en forma de cationes de magnesio presentes en los canales de la estructura, o bien en forma de compuestos tipo fosfatos de magnesio que acompañan al MgAPO-5. De hecho, el área de la señal correspondiente a P-X (fósforo no zeolítico y asociado a grupos OH), es superior en estas muestras que en los materiales MgAPO obtenidos con la bencilpirrolidina, lo que sugiere la mayor presencia de especies tipo fosfatos de magnesio en estas muestras. Estos resultados demuestran que el límite de incorporación del magnesio viene dado por la necesidad de compensar su carga a través de la presencia de las moléculas orgánicas cargadas positivamente.

Tabla 6.14. Deconvolución B de las señales de los espectros de ^{31}P -MAS-RMN con tres curvas, dos correspondientes a los dos entornos P(4Al), P(3Al,1Mg) y otra que engloba al fósforo no zeolítico y asociado a grupos POH (P-X). Se presenta la posición de los picos y el área relativa.

Muestra Deconvolución B	P (4Al)		P (3Al, 1Mg)		P-X		Mg/c. u.
	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	
Mg-dbdm-1	-30,2	53,2	-24,2	37,4	-10,2	9,4	1,12
Mg-ooFFdbdm-1	-30,4	52,6	-24,4	37,9	-10,8	9,5	1,14
Mg-ppFFdbdm-1	-30,2	48,5	-24,6	40,3	-10,7	11,2	1,21

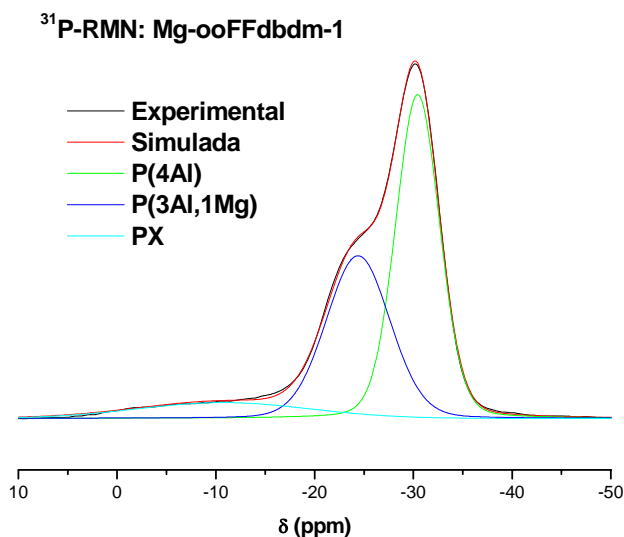


Figura 6.43. Deconvolución (tipo B) del espectro de ^{31}P -MAS-RMN de la muestra Mg-ooFFdbdm-1.

La espectroscopía de ^{27}Al se presenta en la Figura 6.44. La señal principal de aluminio tiene una frecuencia de resonancia a 37 ppm, que corresponde a la resonancia de los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica en la fase AFI. No se observa un desdoblamiento de esta señal para la muestra Mg-mmFFdbdm-1, que presenta dos fases distintas, AFI y ATS, lo cual indica que la frecuencia de resonancia del aluminio tetraédrico ha de ser similar en las dos estructuras³. Se observa además otra señal en torno a 7 ppm, que corresponde o bien a la presencia de pseudoboehmita sin reaccionar o bien a la presencia de aluminio pentacoordinado, coordinado a una sola molécula de agua, además de a los 4 átomos de oxígeno de la red.

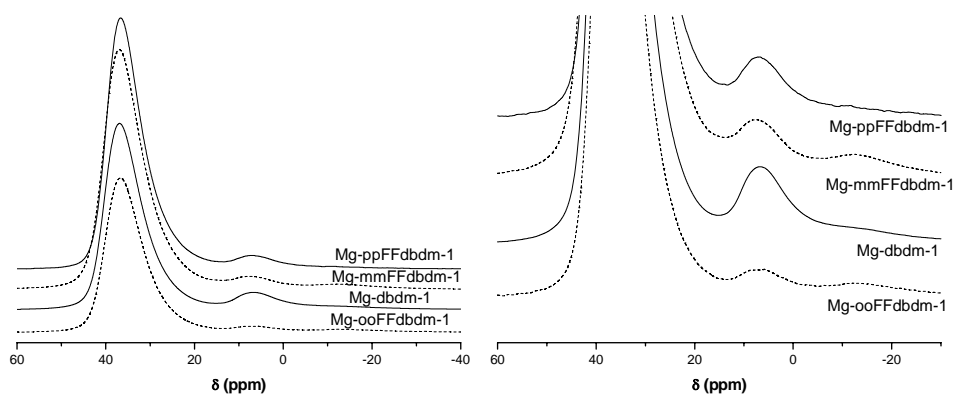


Figura 6.44. ^{27}Al -MAS-RMN de las muestras de MgAPO-5, y su ampliación a la derecha. Los espectros han sido desplazados para mayor claridad.

Por último, la incorporación de las moléculas fluoradas se estudió también por ^{19}F -MAS-RMN (Figura 6.45). En los sólidos obtenidos con mmFFdbdm, se observan las tres mismas señales que se observaron en el caso de la mFbp. La señal principal en los tres materiales aparece a -108 ppm, y de nuevo la asociamos a la presencia de los átomos de flúor de la molécula mmFFdbdm en el interior de la estructura AFI, formando en este caso los agregados moleculares en forma de cadenas. Parece que la incorporación de dopantes no afecta al desplazamiento químico de esta señal, igual que ocurrió con los sólidos obtenidos con mFbp. Sin embargo, aparece también en caso del MgAPO y del SAPO una señal a -114 ppm, y en el SAPO y sobre todo en el AlPO se aprecia otra a -117 ppm. Ésta última se asocia de nuevo a la presencia de mmFFdbdm ocluida en el material amorfo que acompaña a los sólidos AlPO y SAPO; la mayor cristalinidad del sólido MgAPO explicaría que esta señal no aparezca en este sólido. Finalmente, la señal a -114 ppm aparece con mayor

intensidad en los sólidos con dopantes, pero aún no se ha conseguido aclarar su asignación. En el sólido Mg-mmFFdbdm-1, en el que se observa la mezcla de fases AFI y ATS, no aparecen señales distintas, lo que sugiere que la disposición de las moléculas de mmFFdbdm en ambas estructuras ha de ser similar, y por tanto formando esas mismas cadenas con los anillos aromáticos enfrentados.

En los sólidos obtenidos con ooFFdbdm aparece una señal principal centrada en los tres casos a -114 ppm que, al igual que en la molécula de oFbp, se asocia a la presencia de la molécula de ooFFdbdm formando esas cadenas de agregados. No obstante, aparece también otra señal en el caso del AIPO a -117 ppm, y en el caso del AIPO y del MgAPO a -121 ppm, cuya asignación no está clara por el momento.

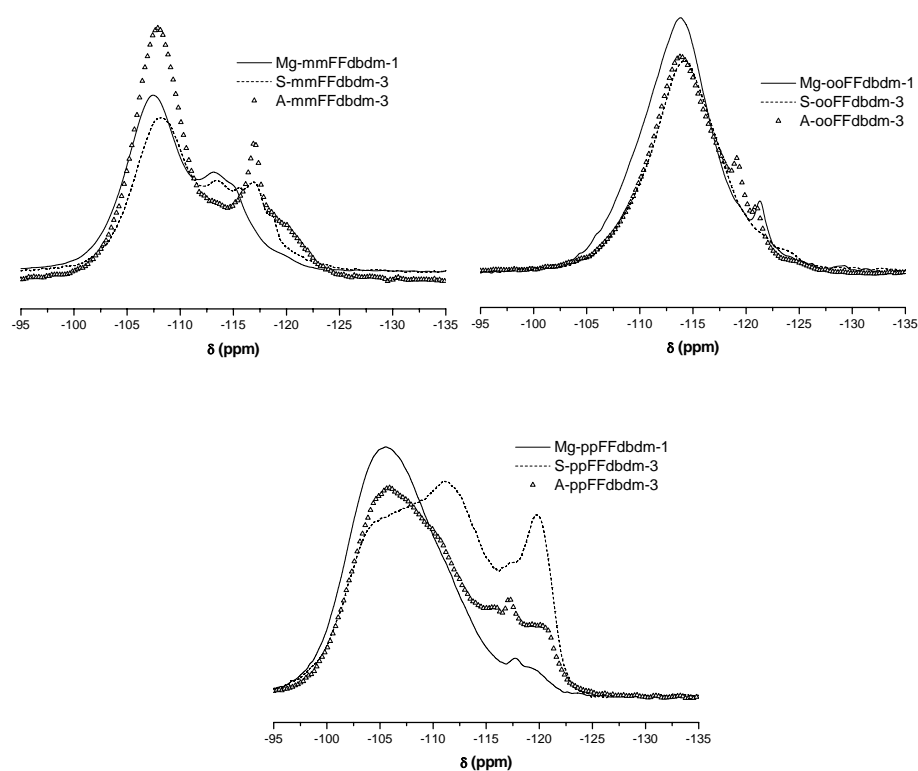


Figura 6.45. ^{19}F -MAS-RMN de los distintos derivados del dbdm en los sólidos AIPO, SAPO y MgAPO.

Finalmente, en el caso de los sólidos obtenidos usando como ADE el derivado para-fluorado, se observan al menos cuatro señales bien diferenciadas a -105 , -111 , -117 y -120 ppm. La banda a -105 ppm constituye la señal principal en los sólidos MgAPO y

AlPO, y parece corresponder a la resonancia del flúor de las moléculas agregadas en forma de cadenas. En el sólido SAPO aparece también esa señal a -105 ppm, aunque la de mayor intensidad en este caso es la de -111 ppm. También se observa la señal de -117 ppm y con una elevada intensidad la de -120 ppm. Estas mismas señales se observan en el material AlPO y MgAPO, aunque su intensidad es menor. No está clara por el momento la asignación de cada una de las diferentes bandas.

Por último, la morfología cristalina de los materiales MgAPO se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 6.46). Se observa que la muestra Mg-ooFFdbdm-1 se obtiene en una morfología cristalina muy peculiar, formando agregados por apilamiento de pequeños prismas (a) que crecen alrededor de ambos lados de un prisma hexagonal muy grande (b, c). La muestra Mg-dbdm-1 (d) presenta una morfología cristalina similar en algunos cristales, aunque se observan otros con morfología diferente: agregados cristalinos sin ese prisma hexagonal central. Además, en esta muestra se observa la presencia de material no cristalino. En el sólido obtenido con ppFFdbdm se observa una morfología similar a la del Mg-ooFFdbdm-1, aunque en este caso los agregados que crecen alrededor del prisma central son más pequeños (f, h). Por último, la morfología cristalina de la muestra Mg-mmFFdbdm-1 es diferente. Esta muestra cristaliza en forma de agregados esféricos (e) formados por prismas alargados (g). No se llegaron a apreciar dos morfologías bien diferenciadas que se pudieran asociar a las dos fases diferentes AFI y ATS.

Estos resultados demuestran que los cuatro derivados del dibencildimetilamonio resisten el tratamiento hidrotermal y son capaces de dirigir la síntesis de la estructura AFI en presencia de magnesio. No obstante, el derivado meta-fluorado dirige tanto la fase AFI como la fase ATS, mientras que el resto dirigen únicamente la síntesis de la estructura AFI. La fase ATS suele cristalizar siempre en presencia de magnesio, puesto que éste estabiliza su estructura. Los canales de la fase ATS son ovalados, en lugar de los canales cilíndricos que conforman la estructura AFI (Figura 6.47). Por otra parte, la presencia de flúor en posición meta hace que una de las dimensiones de la molécula sea mayor respecto a cuando no posee ese átomo de flúor (esta dimensión es la que se muestra en la figura, con valores de $4,15$ y $4,58$ Å en dbdm y mmFFdbdm, respectivamente). Así, parece que la presencia de flúor en posición meta hace que esta molécula encaje mejor en los canales ovalados de la estructura ATS, lo cual explicaría la cristalización de la mezcla de fases cuando se emplea la molécula de mmFFdbdm como ADE.

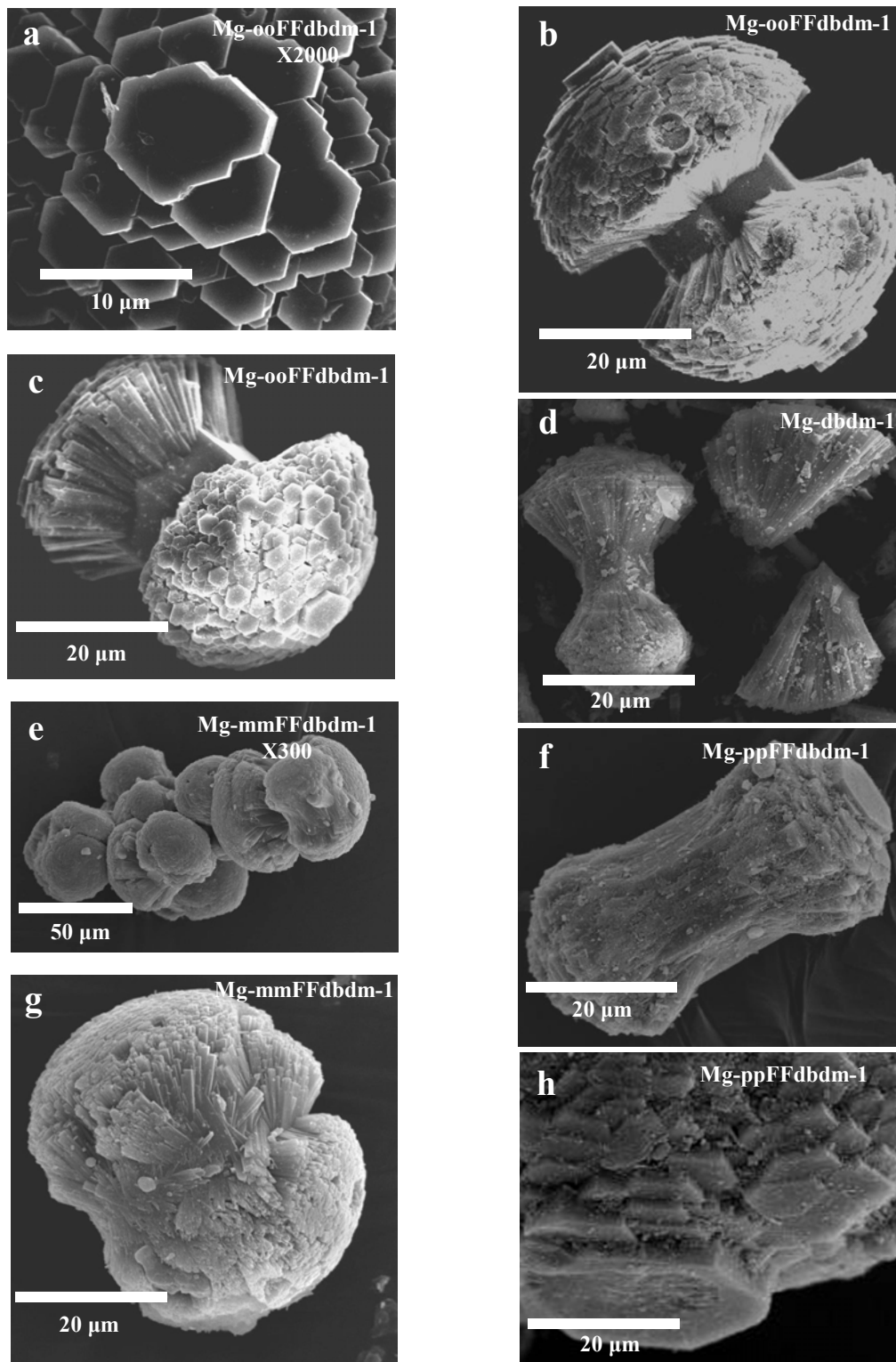


Figura 6.46. Micrografías de SEM de las muestras de MgAPO-5.

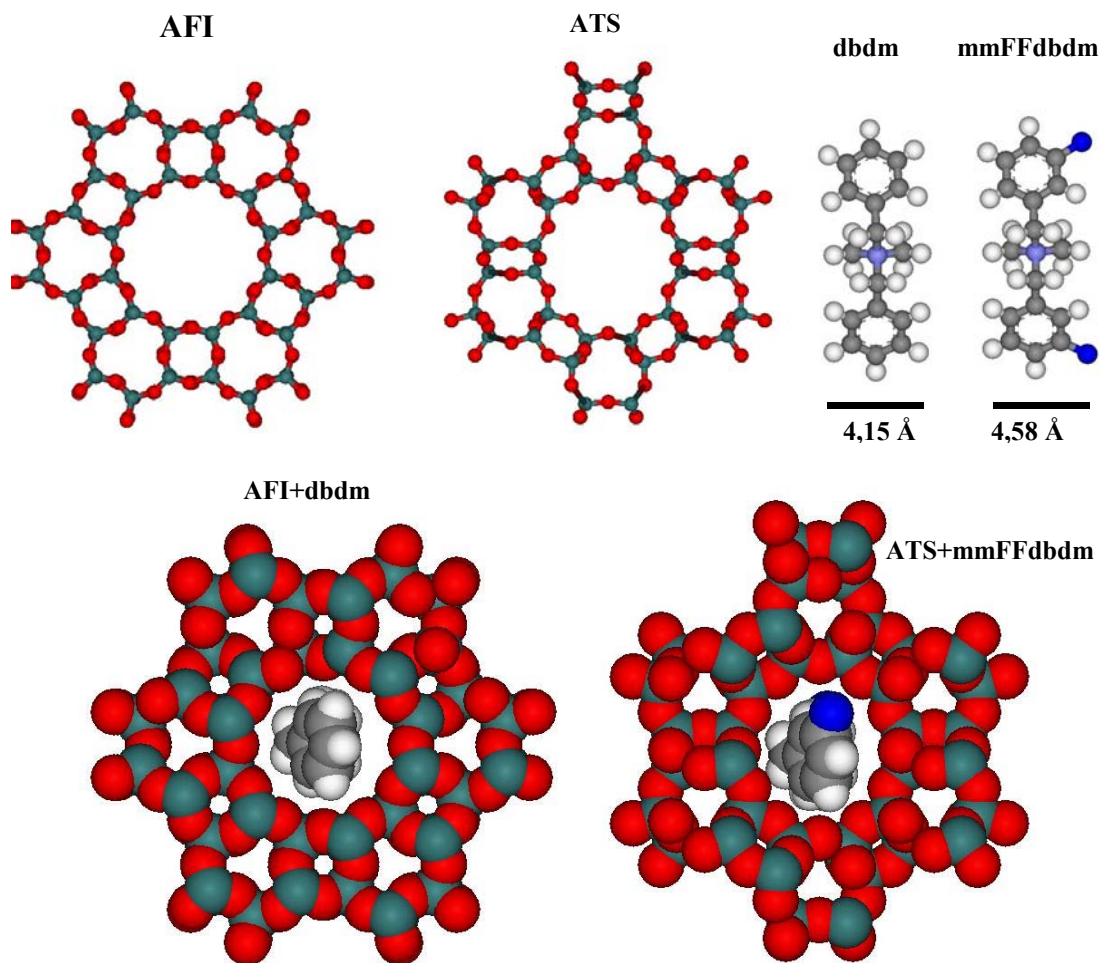


Figura 6.47. Dibujo representativo de las dimensiones de los poros de las estructuras AFI y ATS y las dimensiones de las moléculas de dbdm y mmFFdbdm.

Bibliografía

- ¹ R. D. Gougeon, E. B. Brouwer, P. R. Bodart, L. Delmotte, C. Marichal, J-M. Chézeau y R. K. Harris, *J. Phys. Chem. B*, 105, (2001), 12249.
- ² M. da Machado, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, D. Carnoso, M. V. Giotto, J. L. García-Fierro y V. Fornés, *J. Catal.*, 205, (2002), 299.
- ³ K. Nakashiro, Y. Ono, S-I. Nakata y Y. Morimura, *Zeolites*, 13, (1993), 561.

***VII. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DEL
(S)-1-BENCIL-2-PIRROLIDINMETANOL Y SUS
DERIVADOS FLUORADOS***

*“Después de escalar una montaña muy alta, descubrimos que hay muchas otras montañas
por escalar”
(Nelson Mandela)*

7.1. INTRODUCCIÓN.

En el capítulo V se estudió la posición que adoptaban las moléculas de bencilpirrolidina (bp) y metafluorobencilpirrolidina (mFbp) en el interior de los canales unidireccionales de la estructura AFI, y se observó que la conformación más estable de las mismas implica la formación de dímeros que se encuentran rotados un ángulo de $(30+n\cdot60)^\circ$ entre sí (donde $n = 0, 1, 2, \dots$), preservando así la orientación más estable de los dímeros con respecto a las paredes de los canales de la estructura (ver sección 5.3.2.2). Se determinó también que entre todas las posibles rotaciones que cumplen esa condición, la más estable es la de $\pm 30^\circ$, debido a un mejor acoplamiento entre los anillos pirrolidínicos de dímeros consecutivos. Como ya se comentó, si esta orientación preferente de los dímeros pudiera prolongarse a lo largo del canal, se podría inducir un orden a largo alcance, adoptando los dímeros una disposición helicoidal en el interior de los canales de la estructura AFI.

Existen tres maneras diferentes de empaquetar dímeros consecutivos a lo largo de la dirección “c” del canal de la estructura que cumplen esa condición de rotación:

- alternada, donde los dímeros se encuentran rotados un ángulo de $+30$ y -30° , alternativamente,
- helicoidal, donde los dímeros consecutivos se encuentran rotados siempre el mismo ángulo, ya sea en una dirección ó en otra, es decir, rotados siempre el mismo ángulo de $+30$ ó -30° ,
- al azar, donde los dímeros consecutivos se encuentran rotados indistintamente un ángulo de $+30$ ó -30° , sin ningún tipo de preferencia ni ordenamiento a largo alcance.

En el capítulo V se observó que las energías de los sistemas, tanto con bp como con mFbp, en ambas configuraciones, alternada y helicoidal, eran las mismas. Se calcularon también las energías de interacción de los sistemas rotados en los diferentes ángulos que cumplen la condición $(30+n\cdot60)^\circ$, resultados que se presentan en la Figura 7.1 para el bencilpirrolidinio (el modo en que se realizaron estos cálculos será descrito posteriormente, en la sección 7.3.2). Se observa claramente que las rotaciones más estables son las de $+30$ y -30° . Además, no existe ninguna diferencia de energía respecto a si la rotación se produce en uno u otro sentido: las rotaciones positivas y negativas están degeneradas, son igualmente

estables. Esto sugiere que con la molécula de bencilpirrolidinio no existirá ningún orden a largo alcance en la rotación de los dímeros: si un dímero se encuentra rotado un ángulo de $+30^\circ$, el siguiente dímero tendrá la misma probabilidad de girar un ángulo de $+$ ó -30° , independientemente del ángulo de rotación del dímero anterior.

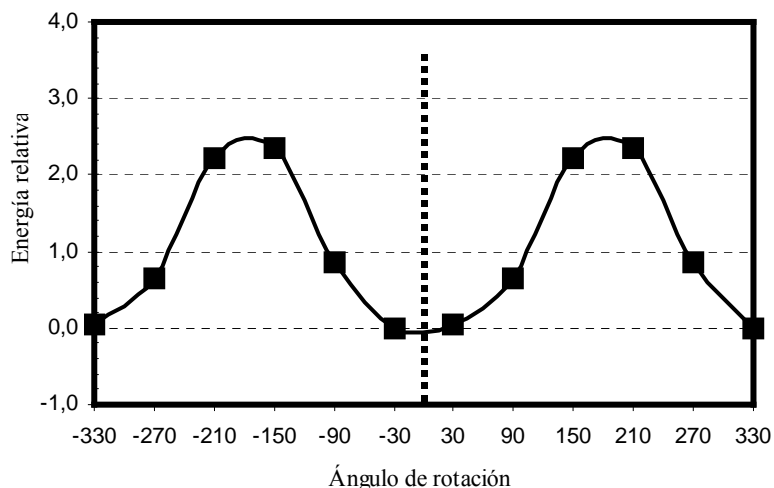


Figura 7.1. Energía relativa (diferencia respecto a la más estable, -30°) de los diferentes ángulos de rotación para los dímeros de la molécula de bp.

Esta degeneración energética de la rotación en uno y otro sentido se puede explicar por la naturaleza simétrica de la molécula de bp en el plano perpendicular al anillo aromático y al anillo pirrolidínico (Figura 7.2). La conformación dimerica de las moléculas de bp es equivalente en uno y otro lado de ese plano (rectángulo azul vertical: pseudo-plano de simetría), y por tanto, la rotación de la molécula en el eje perpendicular al papel (que equivale al eje “c” del canal de la estructura AFI) es equivalente, con respecto al siguiente dímero, en uno u otro sentido. Esta equivalencia provoca que todas las rotaciones en ambos sentidos de giro de los dímeros de bp estén degeneradas energéticamente, y por tanto no se esperaría un orden a largo alcance en la disposición de estas moléculas en el interior del canal de la estructura AFI. La presencia de un átomo de flúor en posición meta del anillo aromático rompería en principio esa equivalencia; sin embargo, se ha observado que las energías de las rotaciones en uno u otro sentido también están degeneradas energéticamente. En este caso, la elevada distancia que existe entre el flúor en posición meta de un dímero y el

siguiente dímero hace que no exista interacción entre ellos, y por tanto, las rotaciones en ambos sentidos siguen siendo equivalentes.

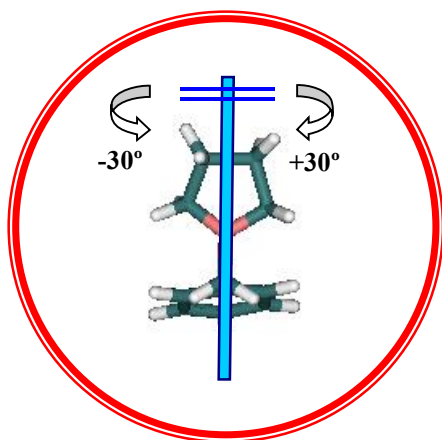


Figura 7.2. Pseudo-plano de simetría de la conformación dimérica de bp.

Teniendo en cuenta estos argumentos, se intentaron diseñar nuevas moléculas de agentes directores de estructura relacionadas con la bp, tratando de eliminar ese elemento de simetría que provoca la degeneración energética de la rotación, en un intento por obtener un ordenamiento a largo alcance en la disposición de las moléculas de ADE en el interior de la estructura AFI. La manera más obvia de conseguirlo sería introducir un nuevo sustituyente en uno de los átomos de carbono del anillo pirrolidínico. De este modo, la molécula no sólo ya no poseería ese pseudo-plano de simetría, sino que además se convertiría en una molécula

quiral, por la aparición de un carbono asimétrico (el que poseyera el sustituyente). Así, se esperaría que las energías de rotación en uno u otro sentido fueran diferentes, debido precisamente a la presencia de ese sustituyente, que haría que el giro de la conformación dimérica en ambos sentidos ya no fuera equivalente. Por tanto, en principio cabría esperar la existencia de un único ángulo de rotación más estable. Esto daría lugar a una disposición helicoidal de los dímeros, ya que siempre girarían el mismo ángulo y en la misma dirección y, por tanto, a un ordenamiento a largo alcance de la disposición de las moléculas orgánicas. Es necesario obtener este nuevo agente orgánico quiral en sólo una de sus formas enantioméricas (R ó S). En una mezcla racémica, uno de los enantiómeros tendría preferencia por un ángulo de rotación determinado, mientras que el otro la tendría por otro distinto, eliminando así ese posible ordenamiento a largo alcance. Por último, la estructura de la molécula ha de estar relacionada con la de la bp, de manera que lleve a cabo su efecto director de estructura a través de la formación de dímeros similares.

Basados en estas premisas, se buscó una amina orgánica quiral que poseyera un anillo aromático. Los precursores orgánicos de quiralidad más comúnmente empleados en química orgánica son los L-aminoácidos, debido a su fácil obtención a partir de productos

naturales. Además, existe un aminoácido que posee un anillo pirrolidínico con un sustituyente en el C α , la L-prolina.

Por tanto, se empleó el aminoácido L-prolina (Figura 7.3) como precursor quiral inicial, y se le transformó paso a paso en base a las condiciones requeridas para su efectividad como agente director de estructura. En primer lugar, la L-prolina posee un grupo ácido orgánico (-COOH) que, en principio, no es apropiado para la actividad de la molécula como ADE de aluminofosfatos microporosos, ya que normalmente estos agentes han de ser moléculas básicas para ajustar el pH del gel de síntesis. Se tuvo que reducir, por tanto, el grupo ácido (-COOH) a grupo alcohol (-OH). A continuación, hubo que insertar el anillo aromático, con el fin de forzar a estas moléculas a que se dispongan en forma de dímeros al actuar como ADEs de las estructuras microporosas. De este modo, se obtuvo primero el L-prolinol y a continuación el (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol. Esta molécula es similar a la bp, pero con un sustituyente metanólico (-CH₂OH) en uno de los C α del anillo pirrolidínico. El hecho de partir del L-aminoácido nos aseguraba que se obtendría únicamente uno de los posibles enantiómeros de la molécula final, el S.

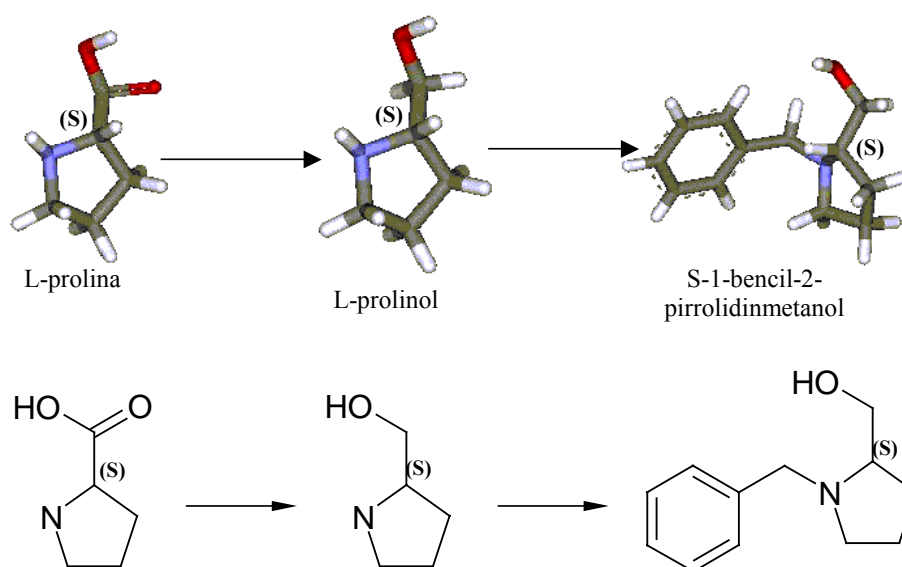


Figura 7.3. Esquema orientativo del diseño de la molécula de (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol.

Como se observa en la Figura 7.4, la presencia del sustituyente hace que las dos posibles rotaciones en uno u otro sentido ya no sean equivalentes. Este hecho, si es

compatible con los requisitos de la molécula para actuar como ADE en la síntesis de un material microporoso, podría inducir un ordenamiento a largo alcance de estas moléculas en el interior de la estructura microporosa, que se colocarían formando hélices de dímeros. Este ordenamiento podría, eventualmente, introducir quiralidad en la estructura inorgánica.

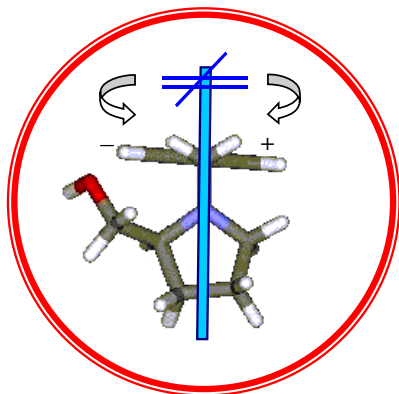


Figura 7.4. Rotación no equivalente de la conformación dimérica del nuevo ADE.

La síntesis de la molécula nos va a permitir, además, introducir anillos aromáticos que posean flúor en las distintas posiciones, y por tanto estudiar el efecto de su presencia en la capacidad de estas nuevas moléculas para dirigir síntesis de materiales microporosos. En este caso se estudiaron únicamente los derivados orto y meta-fluorados, puesto que, a partir de los resultados del capítulo V, se esperaba que el derivado para-fluorado presente la misma baja actividad como ADE por el mismo motivo que se encontró para la pFbp.

7.2. SÓLIDOS ALPO Y SAPO: RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Tras sintetizar y purificar el aminoalcohol (*S*)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol y sus derivados fluorados en orto y meta (sección 3.1.1.d), se estudió desde un punto de vista experimental su actividad como agentes directores de estructuras microporosas, en primer lugar en composiciones AlPO y SAPO.

7.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS:

Se prepararon geles de síntesis de composiciones AlPO y SAPO empleando el (*S*)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol y sus derivados orto y meta-fluorados como ADEs según el procedimiento descrito en el capítulo III (sección 3.1.2).

a) Gel AIPO:

La composición de estos geles fue de 1,00 R : 1,00 Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 40,00 H₂O, donde R se refiere al ADE utilizado. En la Tabla 7.1 se resumen las características de los distintos experimentos llevados a cabo. El pH de los geles de síntesis osciló entre 2,8 y 3,6, y el de las aguas madres tras la cristalización era en torno a 8.

Tabla 7.1. Características de los experimentos realizados para la síntesis de los materiales AIPO. El rendimiento ρ (sólido) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

Experimento	Comp. real	pH (gel)	T(°C)	Tiempo	ρ (sólido)
A-bpm	1,0:1,0:1,0:40,0	2,80	150	24 h	19,5 %
				72 h	16,1 %
A-mFbpm	1,0:1,0:1,0:39,7	3,56	150	24 h	19,0 %
				72 h	20,2 %
A-oFbpm	1,0:1,0:1,0:39,5	3,01	150	72 h	17,9 %

b) Gel SAPO:

La composición de los geles de los materiales SAPO fue de 1,00 R : 1,00 Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 0,50 SiO₂ : 40,00 H₂O. Las características de los experimentos se presentan en la Tabla 7.2. El pH de los geles osciló entre 3 y 3,3, y el de las aguas madres tras la cristalización fue en torno a 7.

Tabla 7.2. Características de los experimentos realizados para la síntesis de los materiales SAPO. El rendimiento ρ (sólido) está definido del mismo modo que en la tabla anterior.

Experimento	Comp. real	pH (gel)	T ^a	Tiempo	ρ (sólido)
S-bpm	1,0:1,0:1,0:0,5:39,8	2,99	150	24 h	20,0 %
				71,5 h	21,6 %
S-mFbpm	1,0:1,0:1,0:0,5:40,0	3,18	150	24 h	24,9 %
				72 h	24,7 %
S-oFbpm	1,0:1,0:1,0:0,5:39,6	3,32	150	24 h	23,3 %
				72 h	25,5 %

7.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS:

En lo sucesivo nos referiremos a las moléculas de ADE como bpm ((S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol), mFbpm ((S)-1-metafluorobencil-2-pirrolidinmetanol) y oFbpm ((S)-1-ortofluorobencil-2-pirrolidinmetanol), precedidos por A- o S- según se trate de sólidos AIPO o SAPO, respectivamente, y seguidos por -1 y -3 para los sólidos obtenidos tras 1 o 3 días de

crystalización. Los valores de cristalinidad están normalizados con respecto a la muestra más cristalina de este capítulo, la A-bpm-3 (100 % de cristalinidad).

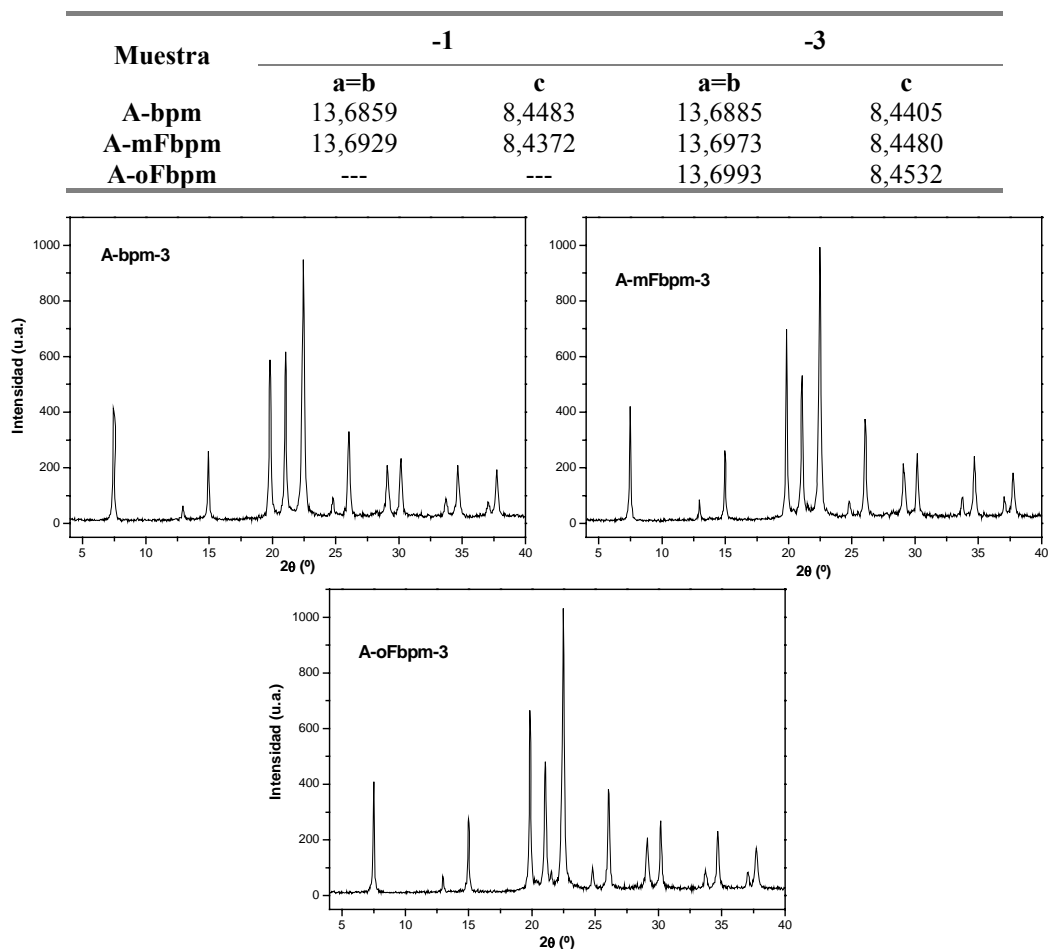


Figura 7.5. Difractogramas de los sólidos AlPO (-3, 3 días de cristalización) con bpm, mFbpm o oFbpm como ADEs. Arriba: parámetros de red de los distintos sólidos AlPO.

a) Sólidos AlPO:

En la Figura 7.5 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de AlPO, obtenidas tras tres días de cristalización. En los tres casos se obtiene el material AlPO-5 cristalino, sin impurezas apreciables. No obstante, en el caso de los sólidos obtenidos con los ADEs fluorados, especialmente con el ortofluorado (muestra A-oFbpm-3), se observa una reflexión a un ángulo 2θ de $21,5^\circ$, que no corresponde al patrón de la fase AFI ni de la APC, del que aún no se ha averiguado su procedencia.

Las cristalinidades de las diferentes muestras se presentan en la Figura 7.6. No existen diferencias notables entre los materiales AIPO sintetizados con los diferentes ADEs; además, tampoco se observan diferencias importantes al variar el tiempo de cristalización. Así, las tres moléculas son capaces de dirigir la síntesis de la estructura AFI en composición AIPO, sin diferencias importantes entre los tres casos.

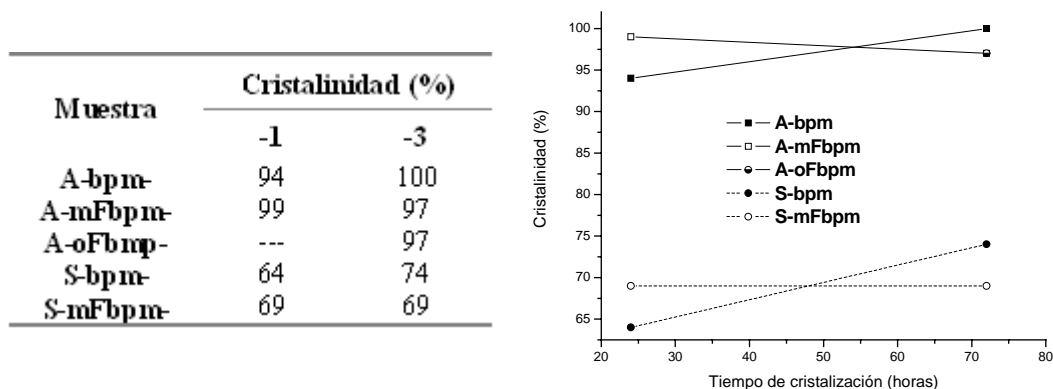


Figura 7.6. Izquierda: cristalinidades de varias muestras (referidas a la muestra A-bpm-3). Derecha: evolución de la cristalinidad con el tiempo.

Los parámetros refinados de la celda unidad (Figura 7.5, arriba), son también los típicos de la estructura AFI. El parámetro “c” parece ser ligeramente mayor que en el caso del AIPO-5 obtenido con los derivados de la bencilpirrolidina y del dibencildimetilamonio.

Tabla 7.3. Análisis químico de las muestras AIPO (3 días de cristalización); *: valor teórico entre paréntesis; **: moléculas por c. u. entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*	% orgánico**
A-bpm-3	9,93	1,56	1,09	10,7 (12)	13,2 (1,2)
A-mFbpm-3	9,56	1,48	1,04	10,8 (12)	13,9 (1,2)
A-oFbpm-3	9,44	1,43	1,14	9,7 (12)	13,7 (1,1)

Se realizaron análisis químicos para comprobar si estas nuevas moléculas eran capaces de resistir el tratamiento hidrotermal e incorporarse intactas en el interior de la estructura AFI (Tabla 7.3). Las relaciones C/N son próximas a la teórica de la molécula, aunque ligeramente inferiores, especialmente en el caso de la molécula orto-fluorada. Esta diferencia probablemente se debe a una combustión incompleta del material orgánico al realizar la medida. Por tanto, la integridad de las muestras tendrá que ser verificada por ^{13}C -CP-MAS-RMN. El empaquetamiento de las moléculas, calculado a partir de estos datos,

es próximo a 1,2 moléculas por c. u., similar al que se obtuvo para la bencilpirrolidina y sus derivados fluorados.

Muestra	% total	% agua	% orgánico- 1ª etapa	% orgánico- 2ª etapa	total orgánico*
A-bpm-3	15,96	1,96	5,39	8,60	13,99
A-mFbmp-3	16,27	2,17	4,95	9,15	14,10
A-oFbmp-3	15,79	1,45	3,68	10,67	14,35

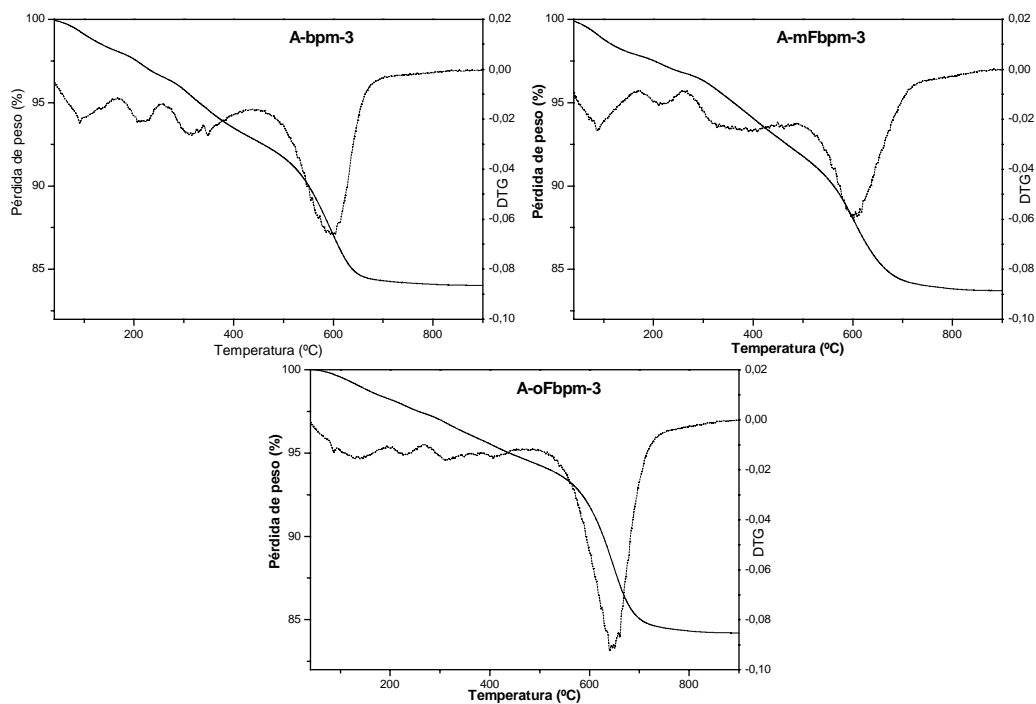


Figura 7.7. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de AIPO-5. La pérdida de peso de agua se consideró hasta 170 °C; la de orgánico en la primera etapa entre 170 y 450 °C, y en la segunda etapa entre 450 y 900 °C. *: Sin restar la pérdida correspondiente a la deshidroxilación.

Los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 7.7. La pérdida de peso total es en todos los casos de alrededor del 16 %. No se observa una pérdida apreciable de agua coordinada a aluminio en ninguna de las muestras. La combustión del material orgánico tuvo lugar en dos etapas, una primera hasta temperaturas en torno a 450 °C, compuesta por varias pérdidas sucesivas, y una segunda entre 450-700 °C, donde se pierde la mayor parte del orgánico. Esta segunda etapa de desorción de las moléculas de ADE probablemente está asociada a procesos de polimerización del orgánico. La temperatura de combustión de la

segunda etapa es mayor para la muestra obtenida con el derivado ortofluorado. Además, en esta última muestra, la proporción de orgánico desorbido en esta segunda etapa con respecto a la primera es mayor que en las otras dos muestras. El contenido total de orgánico es alrededor del 14 % en los tres casos; este valor es ligeramente superior al obtenido por análisis elemental, probablemente debido a que el valor obtenido por ATG incluye también la pérdida de peso correspondiente a procesos de deshidroxilación, y a que la medida realizada en el AE puede conllevar una combustión incompleta del material orgánico.

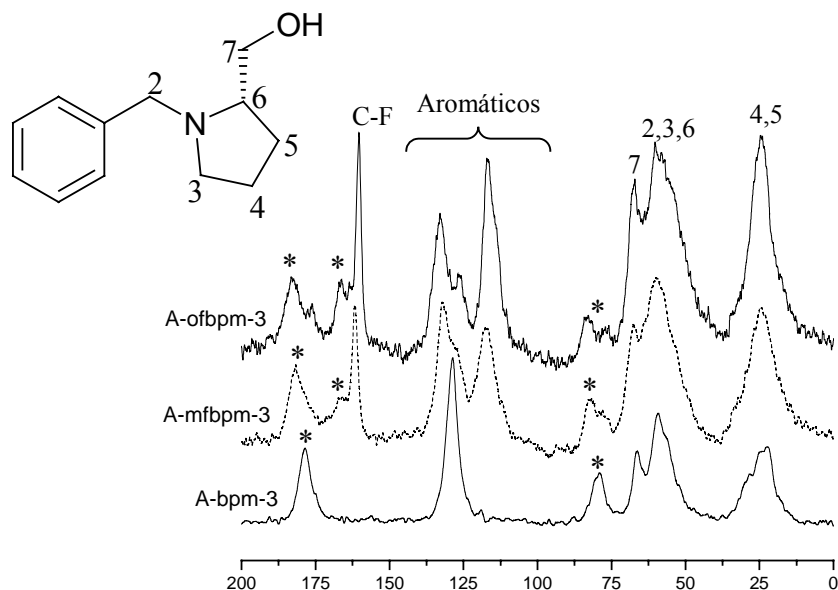


Figura 7.8. ^{13}C -CP-MAS-RMN de las muestras de AlPO: A-bpm-3 (abajo), A-mfbpm-3 (medio) y A-ofbpm-3 (arriba). *: bandas de rotación.

La resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotermal se confirmó por ^{13}C -CP-MAS-RMN (Figura 7.8). Se observa en los tres casos una banda ancha alrededor de 25 ppm, correspondiente a la frecuencia de resonancia de los átomos C4 y C5, otra banda compleja hacia 60 ppm, procedente de los 3 átomos de carbono enlazados al nitrógeno (C2, C3 y C6), y otra a 67 ppm del carbono metanólico (C7). Se observa además a δ en torno a 130 ppm una banda para la muestra A-bpm-3, que se desdobra en tres en las muestras obtenidas con las moléculas fluoradas, correspondiente a la resonancia de los carbonos del anillo aromático. Por último, en las muestras con las moléculas fluoradas aparece también una banda a 160 ppm, procedente del átomo de carbono del enlace C-F. Estos espectros demuestran que las tres moléculas resistieron el tratamiento hidrotermal y se incorporaron

íntegramente en la estructura AFI, a pesar de las relaciones C/N ligeramente bajas obtenidas en los análisis elementales.

Por tanto, se puede concluir que las tres moléculas son capaces de dirigir eficientemente la síntesis del material AlPO-5 sin dopar, sin diferencias apreciables debidas a la presencia de flúor en las moléculas.

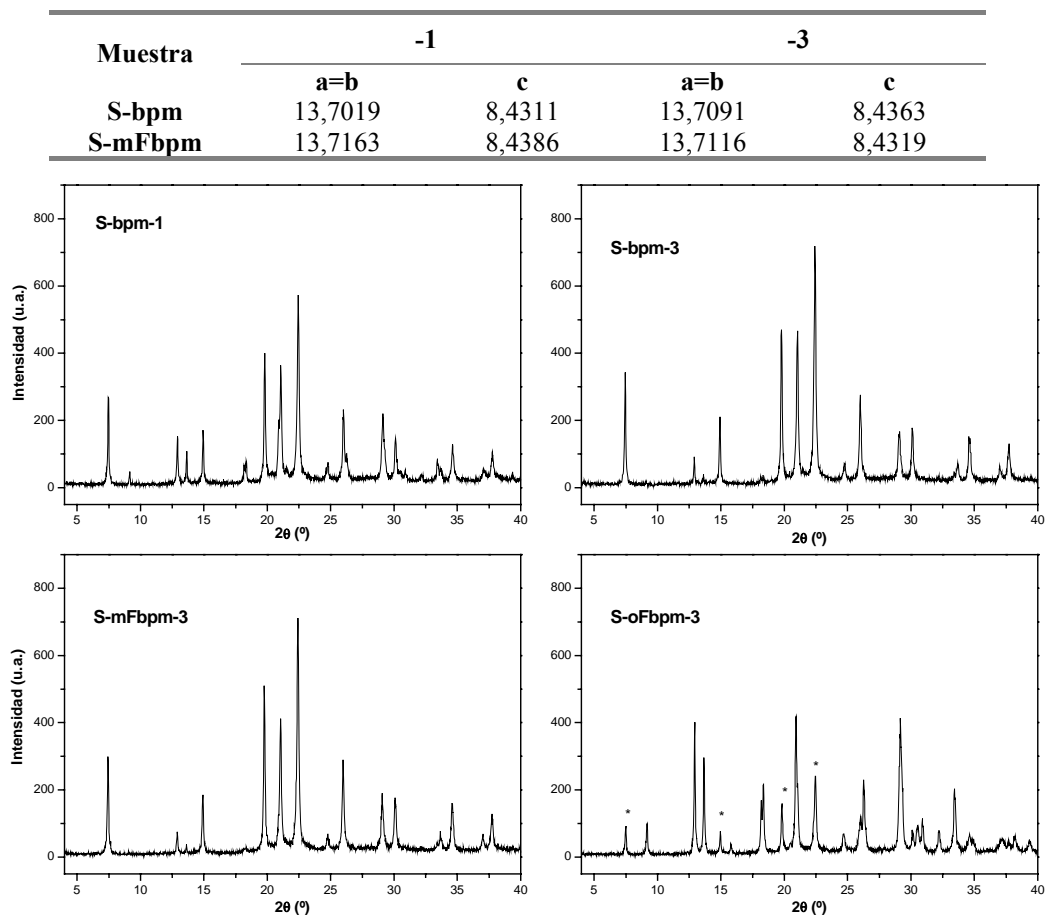


Figura 7.9. Difractogramas de los sólidos SAPO con bpm (S-bpm-1 y -3), mFbpm (S-mFbpm-3) o oFbpm (A-oFbpm-3) como ADEs.*: reflexiones de la fase AFI en la muestra S-oFbpm-3. Arriba: parámetros de red de los distintos sólidos SAPO.

b) Sólidos SAPO:

En la Figura 7.9 se presentan los diagramas de difracción de los sólidos SAPO, obtenidos tras tres días de cristalización (se presenta también el de la muestra S-bpm-1, obtenida tras un día de cristalización). Se distingue el patrón de difracción característico de

la fase AFI, aunque en este caso sí se observan diferencias al emplear las distintas moléculas. Cuando se usa la molécula no fluorada (bpm) como ADE, cristaliza la fase AFI acompañada de la fase APC. No obstante, la cristalización de este sistema se modifica de manera importante al variar el tiempo de cristalización: al aumentar éste de 1 a 3 días se produce una disolución de la fase APC, a la vez que aumenta la cristalinidad de la fase AFI (Figura 7.6). Por tanto, parece que con esta molécula bpm, tiempos largos de calentamiento favorecen la cristalización de la fase AFI. En cualquier caso, las reflexiones principales de la fase APC aún se detectan en la muestra S-bpm-3.

Cuando se emplea el derivado metafluorado (mFbpm) se obtiene la fase AFI, aunque también se observan trazas de la fase APC. En este caso no se aprecian diferencias significativas al variar el tiempo de cristalización (Figura 7.6): las cristalinidades de la fase AFI y la presencia de la fase APC son similares en las muestras S-mFbpm-1 y S-mFbpm-3. Finalmente, al usar el derivado orto-fluorado (oFbpm) se obtiene una mezcla de las fases APC y AFI, siendo mayoritaria la cristalización de la primera. Por tanto, parece que, en esta molécula, el flúor en posición meta mejora la capacidad de dirección de estructura de la molécula de bpm, mientras que en posición orto la empeora notablemente.

Las relaciones C/N obtenidas a partir de los análisis químicos (Tabla 7.4) son bastante próximas a la teórica (12), aunque ligeramente inferiores, al igual que ocurrió con los materiales AIPO. Por tanto, las moléculas también resistieron en este caso el tratamiento hidrotermal y se incorporaron íntegras en el interior de los sólidos SAPO-5. Se aprecia una mayor cantidad de orgánico y un mayor empaquetamiento en la muestra S-mFbpm-3 que en la S-bpm-3.

Tabla 7.4. Análisis químico de las muestras SAPO (3 días de cristalización); *: valor teórico entre paréntesis; **: moléculas por c. u. entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*	% orgánico**
S-bpm-3	9,16	1,90	0,99	10,8 (12)	12,1 (1,1)
S-mFbpm-3	11,05	1,89	1,18	10,9 (12)	16,0 (1,4)
S-oFbpm-3	5,89	2,22	0,66	10,4 (12)	---

Los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 7.10. Se observa en todos los casos una pérdida de peso intensa en torno a 100 °C, correspondiente a la pérdida de agua coordinada con aluminio procedente de la fase APC. La combustión del orgánico se produce del mismo modo que en el caso del AIPO, en dos etapas, una entre 170-450 °C, de menor intensidad, y otra entre 450-900 °C, donde se pierde la mayor parte del material orgánico.

Muestra	total	agua	agua coord.	hidroxilos ^a	orgánico			Empaquetam. (moléc./c.u.)
					1 ^a	2 ^a	Total ^b	
S-bpm-3	16,38	1,50	1,26	1,86	3,81	9,81	11,76	1,1
S-mFbpm-3	19,97	2,84	1,40	1,89	5,05	10,68	13,84	1,2
S-oFbpm-3	20,86	1,42	11,20 ^c	---	2,93	5,31	8,24 ^d	---

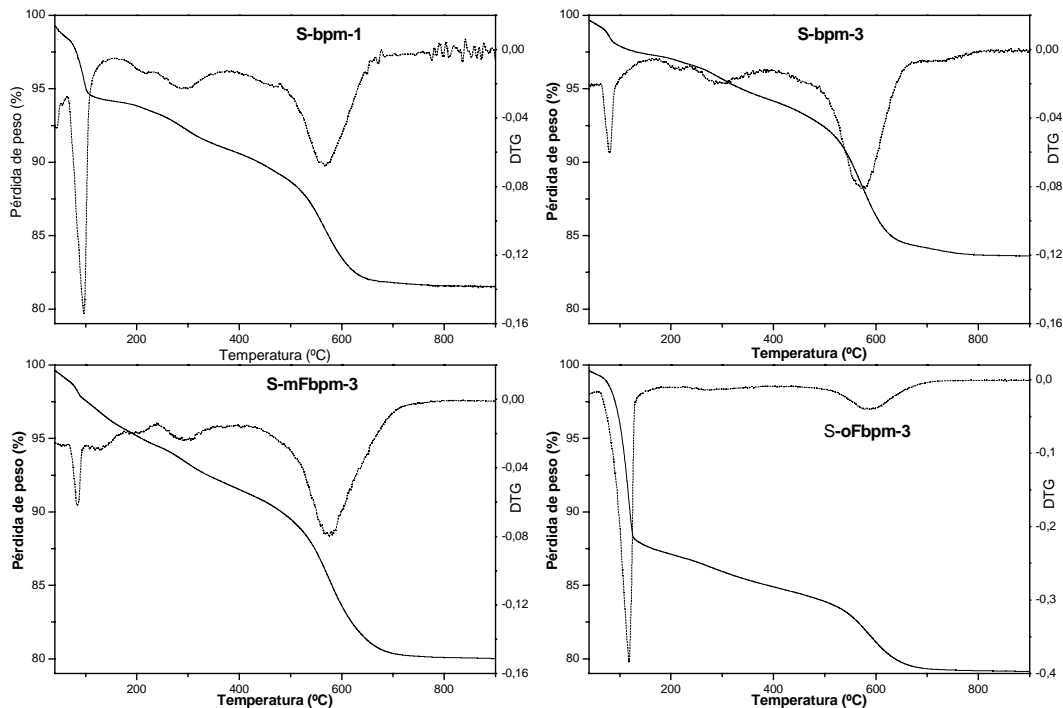


Figura 7.10. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de AlPO-5. La pérdida de peso de agua se consideró hasta 170 °C (restando la pérdida entre 65 y 100 °C, que corresponde a la pérdida de agua coordinada); la de orgánico en la primera etapa entre 170 y 450 °C, y en la segunda etapa entre 450 y 900 °C. ^a: Calculada como la pérdida de peso del ATG de la muestra calcinada a temperaturas superiores a 200 °C; ^b: restando la pérdida de hidroxilos; ^c: pérdida de peso entre 65 y 135 °C; ^d: sin restar la pérdida correspondiente a la deshidroxilación.

Como ya se comentó previamente, la presencia de la fase APC en la muestra S-bpm disminuye con el tiempo. Esto mismo se comprueba en los ATG: en la muestra S-bpm-1 hay un 4,1 % de agua coordinada (22 % de APC), mientras que en la S-bpm-3 sólo queda un 1,3 % (7 % de APC). En la muestra S-mFbpm-3 también se observa la pérdida de agua coordinada, equivalente a un 7 % de material APC. La muestra S-oFbpm-3 es la que presenta una mayor pérdida de agua coordinada, de acuerdo con la mayor presencia de fase APC observada por DRX, que corresponde a un 59 % del sólido. Se aprecia una mayor pérdida de material orgánico en la muestra S-mFbpm-3 que en la S-bpm-3, lo que se explica

por el mayor peso molecular de la molécula fluorada. Los valores de empaquetamiento, en torno a 1,2 moléculas por c. u., son similares a los que se encontraron para la bp y sus derivados, y por tanto sugieren una disposición de estas moléculas en forma de dímeros.

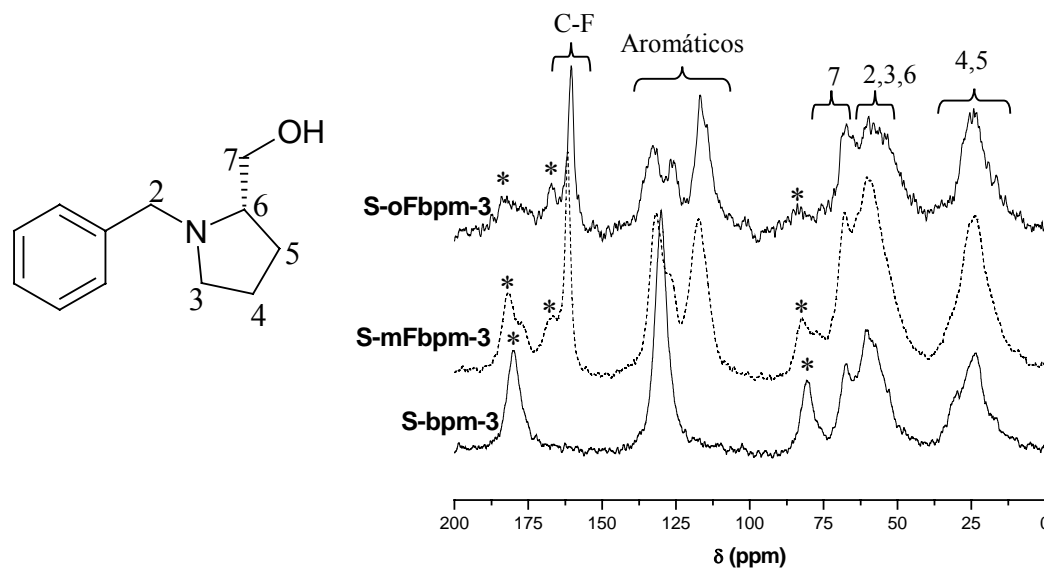


Figura 7.11. ^{13}C -CP-MAS-RMN de las muestras de SAPO: S-bpm -3 (abajo) y S-oFbpm-3 (arriba). *: bandas de rotación.

La espectroscopía de ^{13}C -CP-MAS-RMN (Figura 7.11) permitió verificar la resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotermal, ya que aparecen las mismas bandas que en los materiales AIPO (Figura 7.8). Por tanto, se puede asegurar que la menor eficiencia de la oFbpm para dirigir la síntesis del SAPO-5 no se debe a una degradación de la misma. La incorporación de las moléculas orgánicas también se comprobó por ^{19}F -MAS-RMN, resultados que se presentarán más adelante (sección 7.4.1.2).

Los espectros de ^{31}P -MAS-RMN se presentan en la Figura 7.12. Las muestras S-bpm-3 y S-mFbpm-3 presentan una señal compleja con un pico principal a $\delta -30$ ppm, correspondiente a la resonancia de los átomos de fósforo tetraédricos del SAPO-5. Se observan además dos hombros a -26 y -24 ppm en ambos casos, que son característicos de la resonancia de los átomos de fósforo de la fase APC. La muestra S-oFbpm-3 presenta estos dos picos principales a -26 y -24 ppm de la fase APC, y otra señal más ancha y de menor intensidad a -30 ppm del fósforo tetraédrico de la fase AFI, lo que confirma la presencia de ambas fases, con una mayor proporción del AIPO-C.

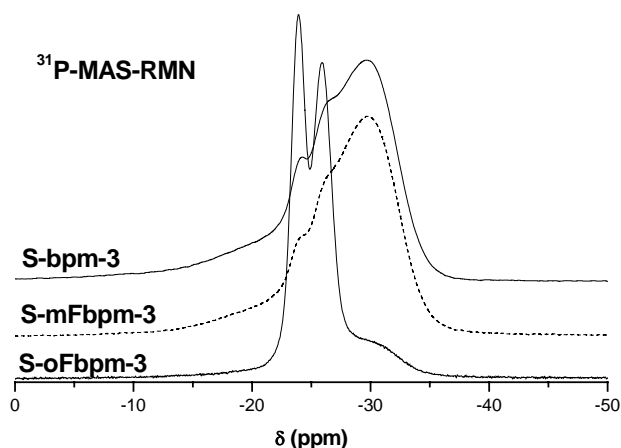


Figura 7.12. ^{31}P -MAS-RMN de las muestras de SAPO: S-bpm-3 (línea continua, arriba), S-mFbpm-3 (línea punteada, medio) y S-oFbpm-3 (línea continua, abajo).

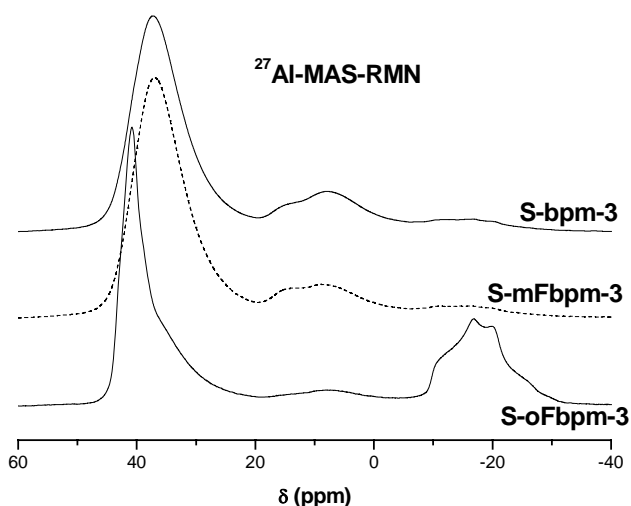


Figura 7.13. ^{27}Al -MAS-RMN de las muestras de SAPO: S-bpm-3 (arriba), S-mFbpm-3 (medio) y S-oFbpm-3 (abajo).

En la Figura 7.13 se presentan los espectros de ^{27}Al -MAS-RMN. La frecuencia de resonancia de los átomos de aluminio tetraédrico en el SAPO-5 aparece a 38 ppm, como se observa claramente en las muestras S-bpm-3 y S-mFbpm-3. En la muestra S-oFbpm-3 la señal es más estrecha y aparece centrada a 41 ppm, característica de la resonancia del aluminio en la fase APC. Existe además una segunda componente menos intensa a 37 ppm del aluminio tetraédrico presente en la fase AFI. En las muestras S-bpm-3 y S-mFbpm-3 se

observa una señal alrededor de 10 ppm, que presenta dos componentes claramente diferenciados a 15 y 7 ppm; la primera se atribuye a la presencia de pseudoboehmita sin reaccionar y la segunda a la presencia de aluminio pentacoordinado, por coordinación con una sola molécula de agua. Por último, la muestra S-oFbpm-3 presenta también una señal intensa, ancha y compleja, alrededor de -15 ppm, correspondiente a la resonancia de átomos de aluminio en coordinación octaédrica presentes en la fase APC. Esta última señal es muy débil en las otras dos muestras.

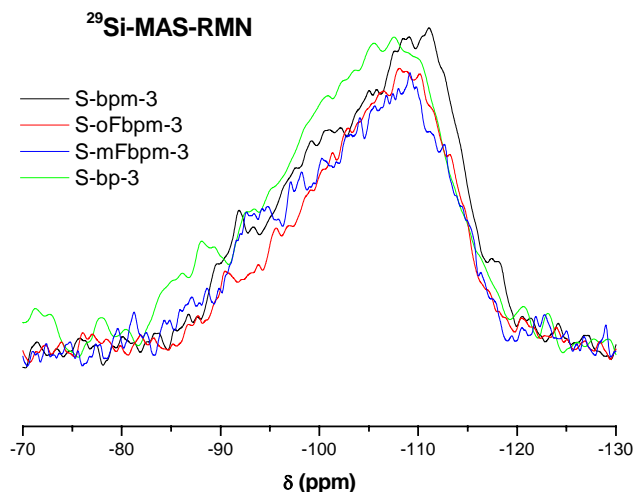


Figura 7.14. $^{29}\text{Si-MAS-RMN}$ de las muestras de SAPO: S-bpm-3 (negro), S-oFbpm-3 (azul), S-mFbpm-3 (rojo) y S-bp-3 (verde).

Por último, la incorporación de los átomos de silicio en la estructura microporosa se estudió por $^{29}\text{Si-MAS-RMN}$ (Figura 7.14). Se incluye también el espectro de la muestra S-bp-3 (capítulo V) para comparar los resultados. Se observa en todos los casos una banda ancha asimétrica centrada a $\delta -110$ ppm. Al igual que ocurrió con muestras anteriores, la mayor intensidad de la señal en la región de -110 ppm frente a la de -90 ppm sugiere el predominio de la sustitución de silicio vía la combinación de los dos mecanismos MS2 y MS3, y por tanto la formación de dominios de silicio. Esta señal se encuentra ligeramente desplazada hacia campos mayores en la muestra S-bpm-3 respecto a la muestra S-bp-3, lo que sugiere la formación de islas de silicio más grandes. Sin embargo, en las muestras obtenidas con los ADEs fluorados (S-oFbpm-3 y S-mFbpm-3), la señal se encuentra

desplazada a mayores δ respecto a la no fluorada (S-bpm-3), lo que implica la formación de islas de silicio de menor tamaño.

La cantidad de silicio incorporada en la estructura se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES), encontrándose resultados muy similares en las tres muestras, 7,0, 6,9 y 7,3 % (referido a Si/(Si+Al+P)) para S-bpm-3, S-mFbpm-3 y S-oFbpm-3. Estos valores son superiores a los que se obtuvieron para los derivados de la bp (5,9 y 3,3 % en las muestras S-bp-3 y S-mFbp-3), lo que manifiesta una mayor incorporación de silicio al emplear estos ADEs. Si consideramos que todo el silicio presente en el sólido se encuentra en la red estructural del SAPO-5, los contenidos en silicio por c. u. son de 1,7, átomos por c. u. para las dos muestras, S-bpm-3 y S-mFbpm-3.

La composición química y su homogeneidad de los materiales S-bpm-3 y S-mFbpm-3 se analizó por SEM-EDX (Tabla 7.5). Ambas muestras son relativamente heterogéneas, con un contenido medio de silicio similar, en torno a 1,6 átomos por c. u., valor semejante al obtenido por ICP-AES. La relación atómica de fósforo es menor que la de aluminio, y se cumple que $(P+Si) > Al$, lo que demuestra la existencia del mecanismo de sustitución MS2+MS3, como se observó también por ^{29}Si -RMN.

Tabla 7.5. Composición de los sólidos SAPO determinada por SEM-EDX (átomos por c. u.). Se presentan análisis de diversos cristales de las muestras. El valor medio por c. u. se presenta en negrita (referido a 24 átomos T).

S-bpm-3			S-mFbpm-3		
Si	Al	P	Si	Al	P
1,2	11,6	11,2	1,6	11,6	10,8
1,2	12,1	10,7	1,5	11,4	11,1
2,2	11,8	10,0	1,5	12,4	10,1
1,1	12,3	10,6	1,8	11,0	11,3
1,5	11,3	11,3	1,9	11,7	10,3
1,9	11,4	10,7	1,4	12,4	10,2
1,2	11,6	11,2	1,1	11,4	11,5
2,2	11,9	9,9	1,0	11,9	11,1
1,7	11,6	10,8	2,1	11,4	10,5
1,9	11,6	10,5	2,1	11,8	10,1
1,8	12,4	9,8	1,5	12,0	10,5
2,1	12,3	9,5	1,4	11,7	10,9
1,7	11,8	10,5	1,6	11,7	10,7

Por último, la morfología cristalina se estudió por SEM (Figura 7.15). Se observa la formación de agregados cristalinos esféricos en ambas muestras, S-bpm-3 y S-mFbpm-3. No

obstante, parece que los cristales que conforman los agregados de la muestra S-bpm-3 son mayores que los de la muestra S-mFbpm-3, aunque en cualquier caso son pequeños.

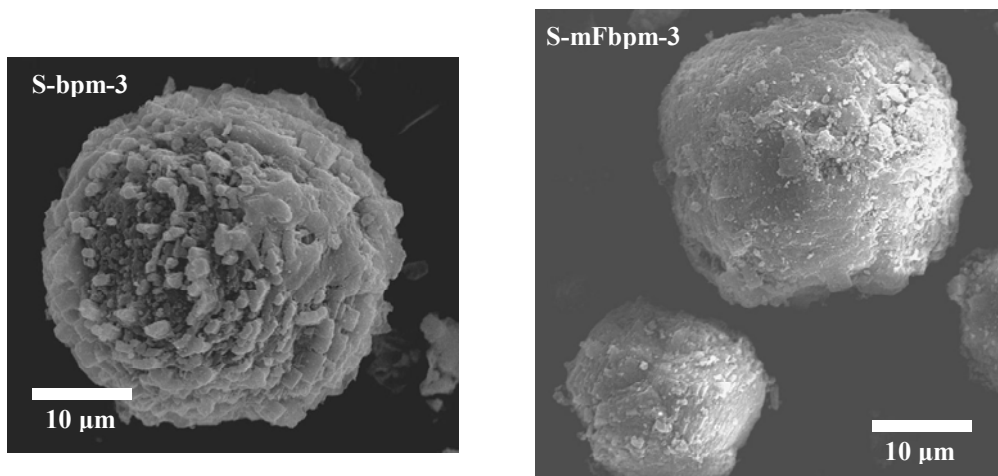


Figura 7.15. Micrografías SEM de las muestras de SAPO obtenidas con bpm y mFbpm (x1800 aumentos).

Los resultados presentados hasta el momento demuestran que estos nuevos agentes directores, tanto el derivado no-fluorado como los fluorados en posiciones orto y meta, son capaces de dirigir eficientemente la síntesis de la estructura AFI en composición ALPO. Sin embargo, únicamente el derivado no-fluorado y el meta-fluorado son capaces de dirigir la síntesis de esta estructura cuando hay silicio en el gel, dando lugar a materiales SAPO-5. La presencia de flúor en posición meta disminuye la cristalización de la fase APC. Estos resultados sugieren que, al igual que ocurrió con la bp, la presencia de flúor en meta mejora la actividad de esta molécula como ADE, mientras que en posición orto la empeora.

7.3. SÓLIDOS ALPO Y SAPO: RESULTADOS COMPUTACIONALES.

A continuación, se llevó a cabo un estudio computacional para determinar la disposición de las moléculas en el interior de los canales de la misma, tratando de averiguar si efectivamente se colocaban en esa conformación helicoidal para lo que fueron diseñadas.

Al igual que en los capítulos anteriores, se realizó primero un estudio por métodos DFT de las conformaciones moleculares en vacío, estudiando la influencia del flúor en la geometría molecular así como en la basicidad del átomo de nitrógeno, para a continuación estudiar el efecto director de estructura y, especialmente, la disposición de las moléculas en el interior de los canales de la estructura AFI por métodos de mecánica molecular.

7.3.1. ESTUDIOS “AB INITIO” DE LAS MOLÉCULAS EN VACÍO.

Se optimizó la geometría molecular por minimización energética (ME) según el procedimiento descrito en la sección 3.2.1.

En la Figura 7.16 se presentan las geometrías moleculares de los tres derivados, bpm, mFbpm y oFbpm. Las geometrías de las moléculas de bpm y mFbpm son exactamente iguales. Sin embargo, como ya sucedió con los derivados de la bp, la geometría de la molécula oFbpm es ligeramente diferente debido a que la proximidad del átomo de flúor en posición orto provoca una interacción de éste con el anillo pirrolidínico: el átomo de hidrógeno unido al oxígeno (-OH) se encuentra dirigido hacia el flúor, además de que el sustituyente metanólico se encuentra más alejado del anillo aromático. El ángulo definido por las líneas negras (Figura 7.16, medio) es mayor en el caso de este último derivado (55° en oFbpm frente a 35° en bpm y mFbpm), lo que implica una mayor “apertura” del sustituyente metanólico. Esta diferente orientación se establece para permitir la formación de un enlace por puente de hidrógeno entre el flúor en posición orto y el hidrógeno ácido del grupo metanólico (Figura 7.16, línea verde), que no puede tener lugar en la molécula de mFbpm. La formación de este puente de hidrógeno va a estabilizar esta conformación molecular del oFbpm, lo que de algún modo podría influir en la capacidad de esta molécula para dirigir la síntesis de la estructura microporosa.

Las cargas de los átomos de nitrógeno y de los de oxígeno e hidrógeno del grupo -OH son, respectivamente, $-0,382$, $-0,488$ y $+0,263$ en la molécula de bpm, $-0,381$, $-0,490$ y $+0,266$ en mFbpm, y $-0,393$, -491 y $+0,284$ en oFbpm. Estas cargas atómicas son muy similares entre sí, y por tanto se puede decir que el carácter ácido/básico de las tres moléculas será muy similar.

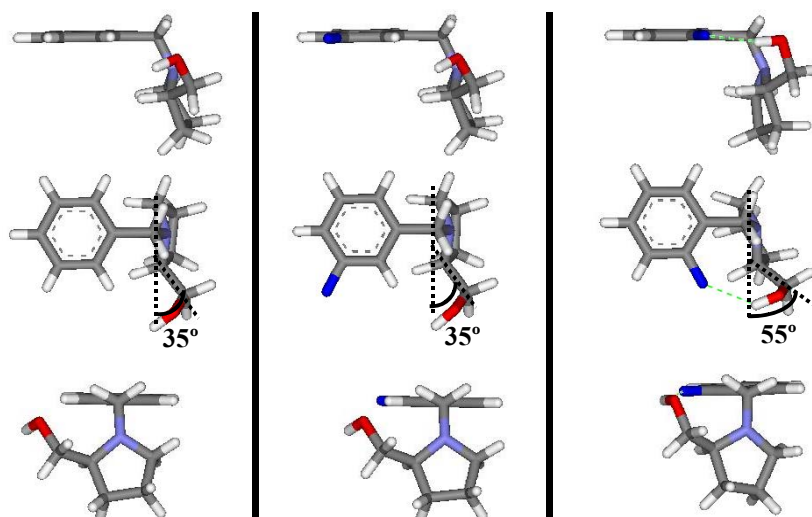


Figura 7.16. Conformación de equilibrio en vacío de las moléculas bpm (izquierda), mFbpm (medio) y oFbpm (derecha). Se presentan tres vistas (arriba, medio y abajo). En la orientación del medio se presenta el ángulo definido por las líneas negras, que es una medida de la apertura del sustituyente.

7.3.2. ESTUDIO POR MECÁNICA MOLECULAR DEL EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA Y LA DISPOSICIÓN MOLECULAR DEL (S)-1-BENCIL-2-PIRROLIDINMETANOL.

A continuación se usaron y ampliaron los protocolos computacionales desarrollados en capítulos anteriores para el estudio del efecto director de estructura y, especialmente, de la disposición molecular de este nuevo agente director de estructura en el interior de la estructura AFI, prestando especial atención a la posible disposición helicoidal de las moléculas.

Estas nuevas moléculas fueron capaces de dirigir también la síntesis de la estructura AFI cuando se doparon los materiales con magnesio, cobalto y zinc (resultados que se presentarán en la siguiente sección). El posible uso de estos materiales como catalizadores y adsorbentes enantioselectivos cuando se les dopa con metales M^{2+} nos llevó a estudiar las moléculas en estado protonado, ya que estos ADEs se encuentran cargados en el interior de los materiales MeAPO por la necesidad de compensar la carga.

7.3.2.1. Procedimiento computacional.

La primera parte de la metodología computacional llevada a cabo es similar a la de los capítulos anteriores. La distribución de carga de los átomos de la molécula se calculó por el método de equilibrado de carga, fijando la carga total de la molécula en +1. Estas cargas fueron escaladas por un factor de 0,9, pues si no la elevada carga del hidrógeno del grupo –OH provocaba que en ocasiones este enlace se rompiera durante las simulaciones de dinámica molecular. Se usó el método uniforme de balance de carga para obtener la neutralidad eléctrica de los sistemas. Así, las cargas de los átomos de la estructura se fijaron a –1,2, 1,3444 y 3,3444 para el oxígeno, aluminio y fósforo, respectivamente. Los cálculos de “*simulated annealing*” se realizaron construyendo un sistema de 3 c. u., e introduciendo 4 moléculas bajo condiciones periódicas de contorno.

Debido a la mayor complejidad del estudio computacional de estas moléculas, se presentarán en primer lugar los resultados para la molécula no fluorada (bpm), analizando por separado los procedimientos computacionales y resultados de cada uno de los modelos para mayor claridad.

7.3.2.2. Resultados y discusión.

a) *Empaquetamiento y formación de dímeros de bpm.*

El procedimiento inicial fue el mismo que el que se empleó en el capítulo V. Existen dos maneras de empaquetar dos moléculas de bpm en los canales de la estructura AFI, con los anillos aromáticos enfrentados (modelo 2ADE-enf) o no (modelo 2ADE-op). En este primer estudio del empaquetamiento se estudiaron las moléculas en estado neutro. Se insertaron dos moléculas de bpm en la orientación adecuada en el modelo de cluster (5 c. u.) (igual que en el capítulo V), y se estudió por DM (10 ps a 27 °C) seguido de ME la estabilidad de ambos tipos de empaquetamientos.

La disposición final de las moléculas tras la relajación se presenta en la Figura 7.17. Al igual que sucedió con las moléculas de bp, la disposición de las moléculas de bpm formando dímeros es la más estable ya que la eficiencia de empaquetamiento y, por tanto, la densidad molecular, en la disposición dimérica es notablemente mayor: en el caso del modelo 2ADE-op, 2 moléculas ocupan aproximadamente 2 c. u., mientras que en el modelo 2ADE-enf, donde las moléculas forman dímeros, dos moléculas ocupan 1,5 c. u. Así, el efecto director de estructura de estas moléculas tendrá lugar de nuevo a través de la

formación de estos agregados moleculares diméricos. Todos los argumentos que se presentaron en el capítulo V demostrando la formación de estos dímeros se pueden aplicar también a estas moléculas.

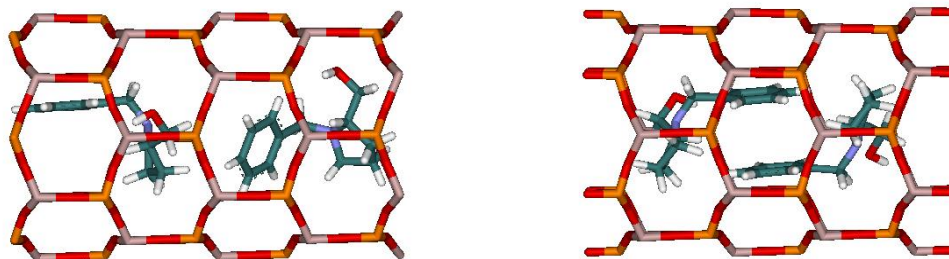


Figura 7.17. Dos posibles aproximaciones de las moléculas de bpm, tras la DM y ME. Izquierda: modelo 2ADE-op; derecha: modelo 2ADE-enf.

El siguiente paso consistió en estudiar el empaquetamiento de un número mayor de moléculas. Para ello se empleó el modelo 6ADE, definido del mismo modo que en el capítulo V (sección 5.3.2.2), realizando la simulación de DM (10 ps a 27 °C) y posterior ME para relajar las moléculas. El valor de empaquetamiento se determinó midiendo la distancia entre dímeros consecutivos. Tras normalizarlo al parámetro “c” de la celda unidad, se encontró que era aproximadamente de 1,33 moléculas por c. u., el mismo que el obtenido para las moléculas de bp.

Estos cálculos demostraron que las moléculas de bpm se disponen en el interior de los canales de la estructura AFI exactamente del mismo modo que lo hicieron los derivados de la bp, formando dímeros con una densidad de moléculas en la estructura de 2 dímeros por cada 3 celdas unidad. Por tanto, se puede concluir que la presencia del sustituyente metanólico no impide la disposición en forma de dímeros de estas moléculas, cumpliendo así el primero de los requisitos, que se comentó previamente en la introducción del capítulo, necesario para el posible ordenamiento a largo alcance.

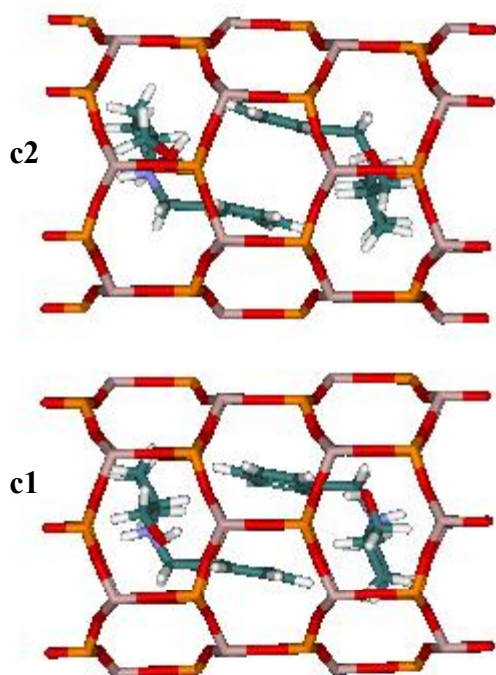


Figura 7.18. Dos orientaciones relativas de los dímeros con respecto al canal, c2 (arriba) y c1 (abajo).

Se ha observado en los cálculos llevados a cabo hasta el momento que, tras las optimizaciones geométricas, existen dos distintas orientaciones estables de los dímeros con respecto a las paredes del canal, a las que nos referiremos como c1 y c2 (Figura 7.18). La orientación c1 (abajo) es similar a la que se encontró para la bp, con los dos planos de los anillos aromáticos apuntando al centro de dos anillos de 6 miembros consecutivos de la estructura. Sin embargo, en la orientación c2, los dos planos de los anillos aromáticos intersectan el mismo anillo de 6 miembros del canal (arriba). Por tanto, ambos tipos de orientaciones serán tenidos en cuenta al estudiar los siguientes modelos.

b) Quiralidad molecular.

Como ya se ha comentado previamente, este ADE es capaz de dirigir también la síntesis de la estructura AFI dopada con iones metálicos como Mg^{2+} , Co^{2+} y Zn^{2+} , lo cual implica que la molécula esté protonada en el interior de la estructura. En esta sección se estudiará, por tanto, la protonación de la molécula de (*S*)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol. La molécula protonada en el átomo de nitrógeno será referida como bpmH⁺.

Al protonar la molécula en el átomo de nitrógeno, éste se convierte también en un centro quiral, y por tanto, existen dos enantiómeros diferentes, con el átomo de nitrógeno en configuración R ó S. Además, la presencia del sustituyente metanólico implica que, para cada uno de los enantiómeros, existen dos conformaciones diferentes que podrían formar los dímeros necesarios para la dirección de estructura (Figura 7.19). Estas dos conformaciones se relacionan entre sí girando 180° el enlace PhCH₂-N. En un caso, el sustituyente se encuentra en posición trans al anillo aromático, apuntando hacia el lado opuesto, y será referido como -trans, mientras que en el otro caso el sustituyente está en posición cis,

apuntando hacia el mismo, y se referirá como –cis. Es importante destacar que tanto los dos enantiómeros como los conformeros proceden de la misma molécula (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol. Así, partiendo de la misma molécula de bpm, al protonar el átomo de nitrógeno de la misma, se pueden obtener dos enantiómeros diferentes, S,S- ó S,R (donde la primera letra se refiere a la configuración absoluta del C α , que es siempre S, y la segunda a la resultante de protonar el átomo de N, que puede ser R o S), y además existen dos conformaciones diferentes para cada uno de ellos. Por tanto, se podrían obtener cuatro isómeros diferentes en disolución, S,S-trans, S,S-cis, S,R-trans y S,R-cis, y cualquiera de ellos podría en principio dirigir la síntesis de la estructura AFI. Para que puedan actuar como ADEs de la misma, estos isómeros han de ser capaces de colocarse en forma de dímeros compatibles con las dimensiones del canal de la estructura AFI, con una alta eficiencia de empaquetamiento.

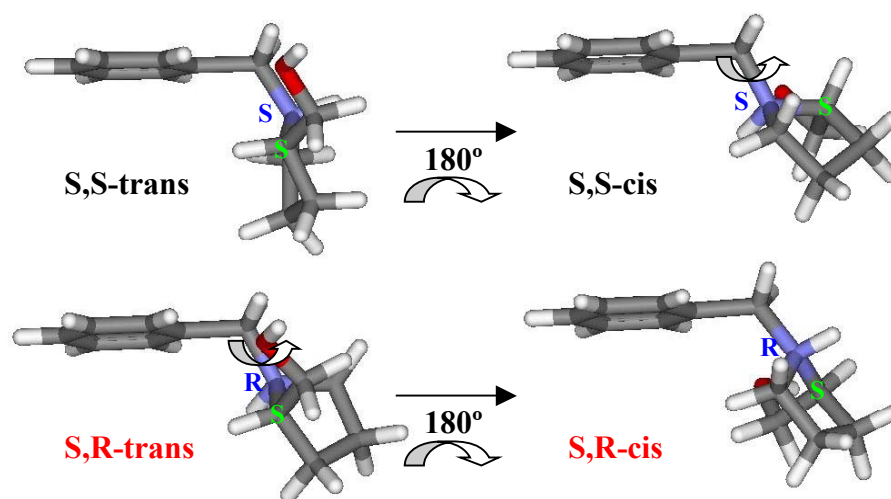


Figura 7.19. Isómeros resultantes de la protonación del átomo de nitrógeno (optimizados en vacío). Verde: configuración absoluta de C α . Azul: configuración absoluta de N.

c) Compatibilidad de los isómeros con la agregación molecular dimérica.

Para determinar cuál o cuáles de los cuatro isómeros son capaces de adoptar una conformación compatible con la disposición en forma de dímeros necesaria para la dirección de la estructura AFI, se realizó un estudio por DM de las moléculas en vacío. Se simularon 100 ps de DM a 27 °C (300 K) de las mismas, estudiando la conformación adoptada por los distintos isómeros. Se han definido tres parámetros para evaluar la capacidad de las

moléculas de colocarse en la conformación necesaria para formar los dímeros: dos distancias ($d1$ y $d2$) y el ángulo entre el plano bencílico y el del anillo pirrolidínico (Figura 7.20, arriba-derecha).

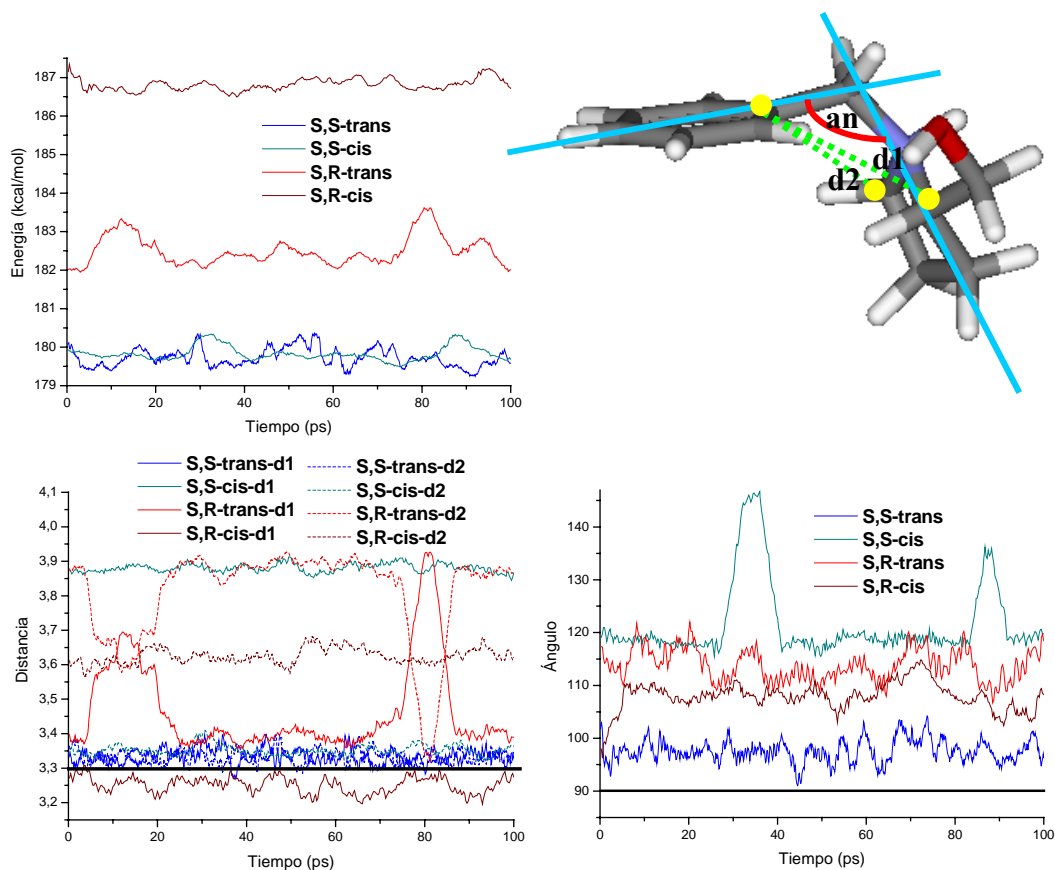


Figura 7.20. Simulaciones de DM de los diferentes isómeros en vacío. Arriba-derecha: definición de los parámetros. Arriba-izquierda: evolución de la energía de las moléculas frente al tiempo. Abajo-izquierda: evolución de las distancias ($d1$ y $d2$) de los diferentes isómeros frente al tiempo. Abajo-derecha: evolución del ángulo de los isómeros frente al tiempo.

Para que las moléculas se coloquen en forma de dímeros con una alta eficiencia de empaquetamiento, el anillo pirrolidínico ha de colocarse perpendicular a la dirección del canal de la estructura AFI. Este requisito se puede evaluar analizando las distancias $d1$ y $d2$: ambas distancias han de ser iguales (Figura 7.20). Por otra parte, el ángulo (an) es una medida de la apertura del anillo pirrolidínico. Éste ha de ser lo más próximo posible a 90° para maximizar la eficiencia de empaquetamiento, pues de este modo cabría el mayor

número posible de moléculas. En la Figura 7.21 se puede observar el menor empaquetamiento de las moléculas cuanto mayor es el ángulo de apertura.

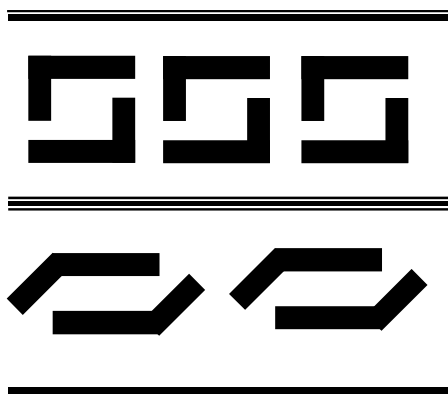


Figura 7.21. Esquema del empaquetamiento de las moléculas en función del ángulo de apertura; arriba: 90°, 6 moléculas; abajo: 135°, 4 moléculas.

Los resultados de la DM de los cuatro isómeros en vacío se presentan en la Figura 7.20. En primer lugar, se observa que las energías de ambas conformaciones de los enantiómeros con el átomo de nitrógeno en configuración R son mucho menos estables que en S. Por tanto, se esperaría que el enantiómero S,R no se forme en la disolución. Los resultados de la evolución de las dos distancias (abajo, izquierda) y del ángulo entre los dos planos (abajo, derecha) con el tiempo demuestran claramente que únicamente el isómero S,S-trans cumple durante toda la simulación las condiciones necesarias previamente comentadas

para adoptar la disposición dimérica altamente empaquetada, esto es, con ambas distancias iguales entre sí y en torno a 3,3 Å, y con el ángulo alrededor de 95°, valor muy próximo a 90°. Estos resultados indican que, en la conformación más estable del isómero S,S-trans en vacío, el plano del anillo pirrolidínico se encuentra perpendicular a la dirección del canal, asegurando así una alta eficiencia de empaquetamiento. Los isómeros S,S-cis, S,R-trans y S,R-cis no cumplen los requisitos anteriores. Por un lado, los ángulos son muy superiores al del S,S-trans, lo cual implica una mayor apertura del anillo pirrolidínico, y por tanto, una menor eficiencia de empaquetamiento. Además, las dos distancias d1 y d2 se mantuvieron desdobladas durante toda la simulación, lo que indica que el anillo pirrolidínico no se encuentra perpendicular a la dirección del canal, sino girado un cierto ángulo, lo que de nuevo supondría una menor eficiencia de empaquetamiento al incorporarse en la estructura AFI. La diferente conformación de equilibrio de estos isómeros se podría explicar por la interacción del sustituyente metanólico con el anillo bencénico (en el caso de S,S-cis y S,R-cis), cuyo contacto próximo genera una repulsión estérica que obliga a que se tengan que separar entre sí, forzando al anillo pirrolidínico a girar un cierto ángulo. En el caso del isómero S,R-trans, es la presencia del protón enfrente al anillo aromático el que provoca una repulsión estérica que hace modificar esa conformación molecular. En resumen,

únicamente los isómeros S,S-trans van a ser capaces de colocarse en forma de dímeros altamente empaquetados y por tanto, sugerimos que sólo estos isómeros serán los responsables de la dirección de estructura en la síntesis del material microporoso.

Para confirmar los resultados anteriores, se realizó un cálculo de la energía de interacción de cada uno de ellos con la estructura, fijando el valor de empaquetamiento al previamente calculado de 1,33 moléculas por c. u. (4 moléculas en 3 c. u.). Se insertaron 2 dímeros de cada uno de los isómeros en 3 celdas unidad a lo largo del eje “c” de la estructura, y se calculó la energía de cada uno de ellos mediante el procedimiento de “*simulated annealing*”. Las energías de interacción se obtuvieron restando a la energía del sistema 4 veces la energía del isómero más estable, el S,S-trans. Estas energías de interacción resultaron ser de -182,0, -170,6, -169,4 y -170,8 kcal/mol para los isómeros S,S-trans, S,S-cis, S,R-trans y S,R-cis, respectivamente. Se observa claramente la mayor estabilidad del sistema con los isómeros S,S-trans, lo que confirma la hipótesis de que serán únicamente éstos los que dirigirán la síntesis de la estructura AFI. Por último, se llevó a cabo otro cálculo para confirmar la mayor estabilidad del isómero S,S-trans independientemente del ángulo de rotación interdimérico, que se presentará en el apartado “e” de esta misma sección.

d) Orden a largo alcance: disposición helicoidal de los dímeros.

La formación de los dímeros moleculares que se ha demostrado previamente nos llevó a examinar de qué manera se transferirá la quiralidad de la molécula a estos agregados supramoleculares. El hecho de que únicamente los isómeros S,S-trans serán capaces de adoptar la conformación necesaria para formar los dímeros implica que también estas unidades supramoleculares van a ser quirales y enantiomórficamente puras: existe una única unidad de construcción dimérica que llenará los canales unidimensionales de la estructura AFI. Además, ahora existen dos centros quirales con configuración S, el átomo de C α y el de N, lo que reforzará el carácter quiral de la unidad dimérica.

Estos dímeros poseen un elemento de simetría C₂, cuyo eje de rotación pasa por su centro de masas, paralelo al plano de los anillos aromáticos (Figura 7.22). La existencia de este eje implica que la orientación de los sustituyentes metanólicos es simétricamente equivalente a ambos lados del dímero. Esto es importante por el hecho de que los canales unidimensionales de la estructura AFI no están interconectados entre sí. La presencia de este elemento de simetría C₂ asegura que la orientación de los dímeros de los isómeros S,S-trans

será siempre la misma en todos y cada uno de los canales de la estructura AFI. Por tanto, la quiralidad, si llegara a transferirse al sólido, sería la misma en cada uno de los canales, a pesar de que no estén conectados, puesto que la unidad dimérica es independiente de la orientación inicial.

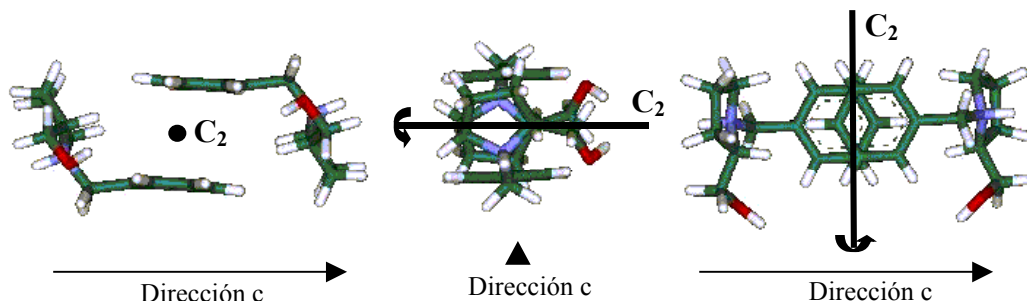


Figura 7.22. Unidad dimérica de los isómeros S,S-trans-bpmH⁺, mostrando los elementos de simetría C₂ en tres orientaciones diferentes. La dirección “c” es la dirección del canal.

Como se comentó previamente, el empaquetamiento entre los dímeros consecutivos de bencilpirrolidinio es estable cuando éstos se encuentran rotados por un ángulo relativo de $(30 \pm n60)^\circ$. Sin embargo, en este caso no se encontró ninguna preferencia energética por el giro en uno u otro sentido (Figura 7.1). No obstante, la presencia del sustituyente metanólico nos lleva a pensar que en el caso del nuevo ADE sí podría existir un ordenamiento a largo alcance de las unidades diméricas, en el que sólo uno de los posibles $(30 \pm n60)^\circ$ ángulos será energéticamente más estable que los demás.

Se estudiaron las energías relativas de cada uno de los diferentes ángulos de rotación interdiméricos, definidos como los ángulos entre los planos de los anillos aromáticos de dímeros consecutivos. Para ello, se construyeron manualmente hélices completas (bajo PBC) de dímeros de S,S-trans-bpmH⁺ con un ángulo de rotación correspondiente a cada uno de esos $(30 \pm n60)^\circ$ ángulos, para calcular su energía. Se insertaron 24 moléculas (12 dímeros) en 18 c. u. a lo largo del eje “c” de la estructura AFI (preservando así el valor teórico de empaquetamiento previamente calculado de 1,33 moléculas por c. u.). Se rotó manualmente cada dímero el ángulo necesario, obteniendo hélices con versos de rotación (ángulos interdiméricos) de +30°, +90°, +150°, -30°, -90° y -150°. Se estudiaron los dos tipos de orientaciones de los dímeros con respecto al canal, c1 y c2. La razón de usar sistemas tan grandes fue para obtener hélices completas de cada uno de los ángulos (con 12 dímeros se

obtiene una vuelta completa de las hélices de $+30^\circ$, -30° , $+150^\circ$, -150° , y 3 vueltas de las de $+90^\circ$ y -90°). A continuación se optimizó la geometría de los sistemas helicoidales por ME, y se relajaron las posiciones moleculares simulando 10 ps de DM (27 °C). En el caso de las hélices con ángulos de rotación negativos, los sistemas no terminaron de relajarse en ese periodo de tiempo ya que, al término de los 10 ps de simulación, las energías continuaban disminuyendo, y por tanto se llevaron a cabo simulaciones más largas (de 50 ps) para completar la relajación de los mismos. Finalmente se minimizó la energía tras la DM. Las energías así obtenidas se normalizaron a valores de energía por c. u. (densidad de energía de interacción), y se presentan en la Figura 7.23.

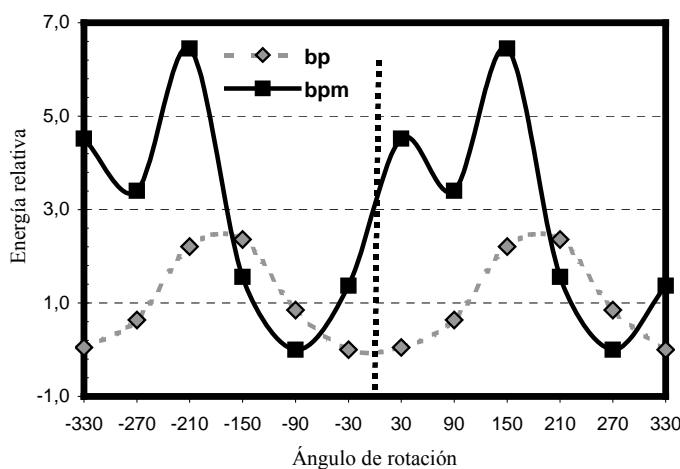


Figura 7.23. Energía relativa (en kcal/mol por c. u.) (diferencia respecto a la más estable) de los diferentes ángulos de rotación para las moléculas de bencilpirrolidinio (bp) y S,S-trans-bpmH⁺ (bpm). La línea negra punteada indica el 0° de rotación.

En algunos casos las hélices no eran estables y se desordenaron durante el proceso de relajación por DM (hélices de $+150^\circ$ y $+30^\circ$); por este motivo, las energías que se presentan en estos casos son las obtenidas tras la optimización geométrica inicial, antes de la DM. La desordenación de las hélices de $+150^\circ$ y $+30^\circ$ es una primera evidencia de la poca estabilidad de estas rotaciones. Se observó que, de las dos posibles orientaciones c1 y c2 estudiadas para cada uno de los sistemas, la más estable para las hélices de $+150^\circ$ y $+90^\circ$ es la c2, mientras que para los demás es la c1. Por tanto, no se puede concluir que haya una preferencia clara por una de las orientaciones, depende en cada caso de los ángulos de rotación de los dímeros. Estos cálculos se repitieron para estudiar la rotación de los dímeros

de bencilpirrolidinio (bp), y así poderlos comparar con los de bpm (Figura 7.23). Las energías se presentan como energías relativas a la orientación más estable en cada sistema, que corresponde a las hélices de -90° (bpm) y -30° (bp).

Tabla 7.6. Energías relativas a la configuración más estable (hélice de -90°) de los diferentes ángulos de rotación para los isómeros S,S-trans-bpmH⁺.

Ángulo de rotación	Energía (kcal/mol por c. u.)		
	Total	Van der Waals	Electrostática
+150°	6,44	5,15	0,94
+90°	3,40	2,51	0,30
+30°	4,52	2,85	0,00
-30°	1,37	1,89	0,53
-90°	0,00	0,00	0,70
-150°	1,56	1,07	0,80

En los diagramas energéticos de la rotación de las dos moléculas se aprecia claramente la diferencia entre ambas. En el caso del bencilpirrolidinio, las rotaciones son simétricas, es decir, rotaciones en una u otra dirección (positiva o negativa) son energéticamente equivalentes (Figura 7.23, línea gris punteada), y por tanto no se esperaría ningún orden a largo alcance. Sin embargo, en el caso de la nueva molécula bpmH⁺, la rotación es claramente asimétrica debido a la presencia del sustituyente (Figura 7.23, línea negra). Por tanto, se ha logrado el objetivo inicial al diseñar esta molécula de romper la degeneración energética en las dos direcciones de rotación de los dímeros. A continuación nos centraremos en el caso de la molécula de bpmH⁺. En general, las rotaciones negativas son bastante más estables que las positivas. No obstante, se observa que hay una rotación significativamente más estable que las demás, la de -90° . Las energías desglosadas en los términos de Van der Waals y electrostático se presentan en la Tabla 7.6. Las energías electrostáticas son similares en todos los casos, con una variación entre todos los sistemas inferior a 1 kcal/mol. Las principales diferencias energéticas entre las distintas rotaciones provienen del término de Van der Waals. Estas diferencias se deben al mejor o peor acoplamiento entre los anillos pirrolidínicos de dímeros consecutivos en los distintos ángulos de rotación, ya que la orientación de los dímeros con respecto a las paredes del canal es equivalente en todos los casos.

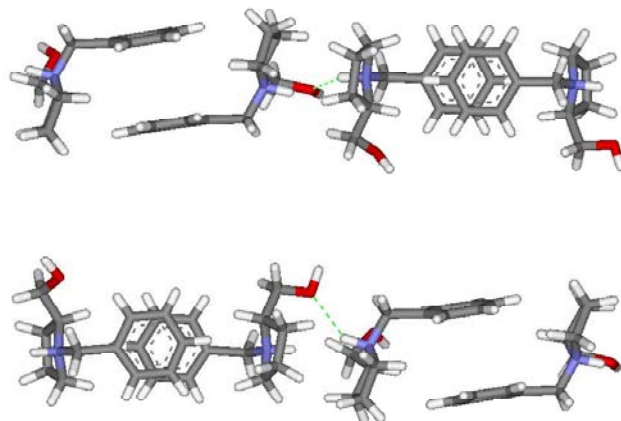


Figura 7.24. Dos vistas, rotadas entre sí 90° , de la configuración más estable de los dímeros con un ángulo de rotación de -90° , mostrando la formación del enlace por puente de hidrógeno (línea verde).

El acoplamiento óptimo entre dímeros consecutivos de los isómeros S,S-trans del bpmH⁺ se produce cuando éstos están rotados un ángulo de -90° . En este caso, se establece un enlace por puente de hidrógeno entre el átomo de oxígeno de un sustituyente metanólico y el protón del grupo amino del siguiente dímero (Figura 7.24), ya que se encuentran a la distancia y orientación adecuadas (la distancia O \cdots HN es 2,38 Å y el ángulo O \cdots HN es 141°). Este enlace de hidrógeno, que no se puede formar en ninguna otra de las rotaciones, supone una estabilización energética adicional que hace que esta rotación sea más estable que las demás.

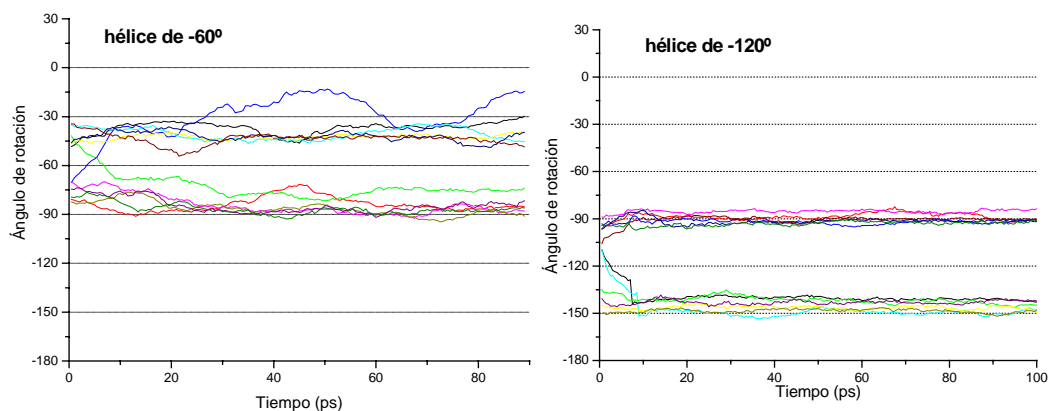


Figura 7.25. Evolución frente al tiempo de simulación de los ángulos de rotación de los sistemas helicoidales formados por hélices iniciales de -60° (izquierda) y -120° (derecha).

En vista de la mayor estabilidad de las hélices con rotaciones negativas, se estudiaron también rotaciones de -60 y -120° . Al realizar la simulación por DM, se observó que estas hélices no eran estables: al relajar los sistemas, los ángulos de la hélice de -60° se desdoblaron en las rotaciones más estables de -90 y -30° , mientras que los de la hélice de -120° se desdoblaron en -150 y -90° . Esto manifiesta la inestabilidad de las hélices de -60 y -120° (Figura 7.25).

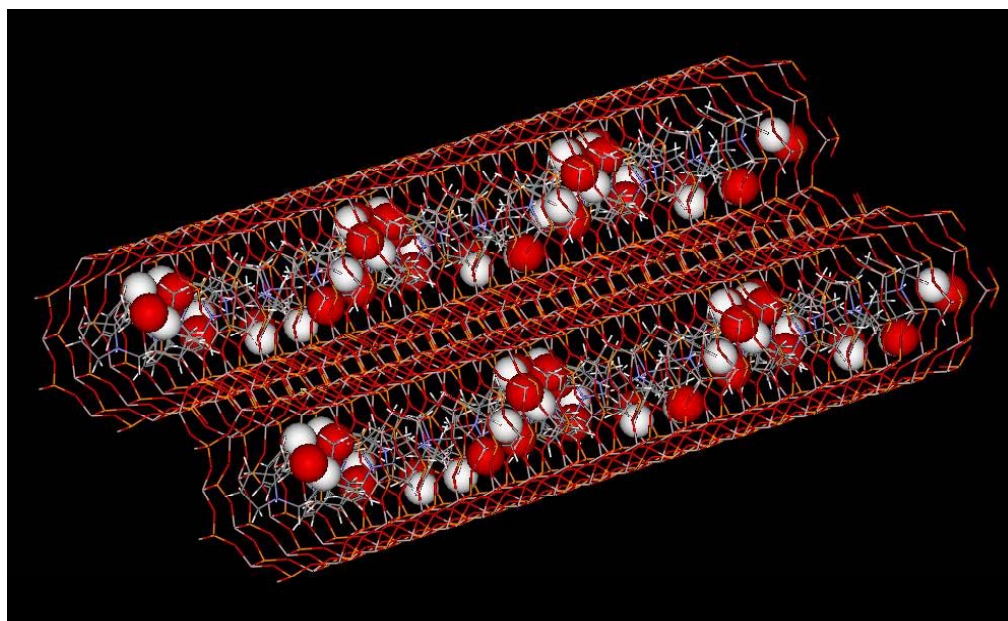


Figura 7.26. Configuración helicoidal más estable (-90°) de las moléculas de *S,S*-trans-bpmH⁺ en el interior de los canales de la estructura AFI. Los átomos de O e H en meta se presentan como esferas para apreciar la estructura helicoidal.

Estos cálculos permiten predecir que la configuración más estable de las moléculas de bpmH⁺ en el interior de los canales de la estructura AFI corresponde a la formación de dímeros de los isómeros *S,S*-trans, los cuales se encontrarán rotados consecutivamente un ángulo de -90° , formando estructuras supramoleculares helicoidales (Figura 7.26). La energía de interacción de esta configuración es $-194,7$ kcal/mol por c. u. de AFI ($-72,3$ kcal/mol del término de Van der Waals y $-123,7$ kcal/mol del electrostático). Esta configuración helicoidal es quiral, y como la dirección de rotación de la hélice es siempre la misma (-90°), se obtiene un único enantiómero de las dos posibles hélices, obteniendo por tanto una configuración enantiomórficamente pura.

El eje de simetría C_2 de los dímeros formados por los isómeros S,S-trans-bpmH⁺ (Figura 7.22) asegura que, cualquiera que sea la dirección que asuma el primer dímero en el interior de los canales de la estructura, iniciará una hélice con el mismo verso de rotación, independientemente de la orientación inicial que adopte. En otras palabras, cada uno de los canales unidimensionales de la estructura AFI, aunque sean independientes, contendrá una hélice con la misma quiralidad, asegurando que el orden a largo alcance no estará restringido únicamente a la dirección “c” del cristal (a lo largo de los canales), sino que también se propagará a través de las direcciones “a” y “b” del cristal.

e) Autoensamblaje de las moléculas de ADE en la configuración quiral.

Hasta el momento se ha demostrado la mayor estabilidad energética de la configuración helicoidal de -90° de los isómeros S,S-trans del (S)-1-bencil-2-pirrolidinio-metanol en el interior de la estructura AFI. Sin embargo, la cuestión que surge a continuación es si esta preferencia energética será suficiente para asegurar un autoensamblaje de las moléculas orgánicas en esa configuración helicoidal durante el proceso de síntesis de la estructura microporosa.

Para responder a esta cuestión se realizó un nuevo estudio por DM tratando de simular el proceso de nucleación y crecimiento de la configuración helicoidal de las moléculas. Se estudió el ensamblaje primero entre dos dímeros, seguido de la aproximación de un tercero y a continuación de un cuarto, en un intento por simular paso a paso el proceso de dirección de la estructura AFI por parte de los dímeros de bpmH⁺. Finalmente, se estudió también la estabilidad de una hélice periódica e infinita bajo PBC. Todas estas simulaciones de DM se llevaron a cabo a una temperatura de 150 °C (423 K), tratando de simular, en la medida de lo posible, las condiciones experimentales a las que tuvo lugar la síntesis.

El ensamblaje espontáneo de dos dímeros para formar la estructura helicoidal se estudió mediante la construcción de un nuevo modelo, en el que se introdujeron dos dímeros, separados a la distancia adecuada para mantener el valor de empaquetamiento de 1,33 moléculas por c. u., en 5 c. u. a lo largo del eje “c” de la estructura AFI, bajo PBC (modelo 2dimer-rot). Se colocaron también dos átomos de potasio en el centro del canal (con carga +1), en los extremos de la cadena molecular, para preservar la distancia interdimérica y, por tanto, el valor teórico de empaquetamiento de 1,33 (Figura 7.27). Los ángulos interdiméricos, al igual que anteriormente, se definieron como los ángulos entre los planos de los anillos aromáticos de cada dímero (Figura 7.27, líneas azul y verde). Los dímeros

fueron rotados el ángulo necesario para obtener sistemas iniciales con ángulos interdiméricos de -150 , -90 , -30 , 0 , $+30$, $+90$ y $+150^\circ$. Tras una optimización geométrica (ME) inicial de los sistemas, se simularon 500 ps de DM a 150°C , estudiando la evolución de la energía y de los ángulos interdiméricos frente al tiempo. De la misma manera se estudió el ensamblaje entre 3 y entre 4 dímeros, introduciéndolos en sistemas con 7 u 8 c. u., respectivamente, bajo PBC, y colocando de nuevo los átomos de potasio para mantener la distancia interdimérica adecuada (modelos 3dimer-rot y 4dimer-rot). En este caso, el ángulo inicial entre los dímeros fue de 0° , y se simularon 1500 ps de DM a 150°C . Finalmente, se estudió la estabilidad de la configuración helicoidal de -90° simulando 100 ps de DM a 150°C en un sistema compuesto por 4 dímeros (8 moléculas) en 6 c. u. a lo largo del eje “c”, obteniendo de esta manera una hélice completa y periódica (modelo 4dimer-per).

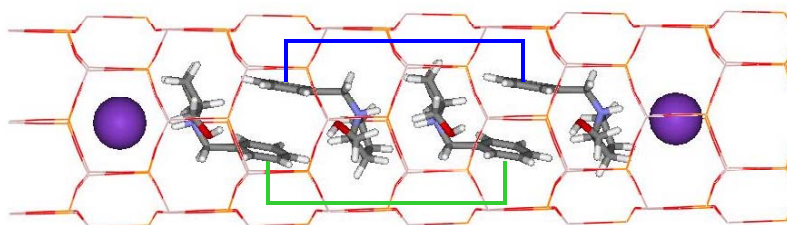


Figura 7.27. Sistemas usados para el estudio del ensamblaje de dos dímeros (modelo 2dimer-rot). Morado: átomos de potasio fijos para preservar la distancia entre dímeros. Los ángulos entre dímeros se evaluaron midiendo los ángulos entre los planos benzénicos (líneas azul y verde).

En la Figura 7.28 se presentan los resultados de la DM frente al tiempo en los distintos modelos. Se presentan dos ángulos (entre los dos anillos benzénicos de cada dímerno) para cada sistema. En el modelo 2dimer-rot (arriba-izquierda), donde se estudia el ensamblaje entre dos dímeros partiendo de diferentes ángulos de rotación iniciales, todos los ángulos convergen en el valor más estable de -90° tras un período de tiempo relativamente breve (menos de 500 ps). Una vez que se alcanza esta rotación estable, los sistemas se mantienen en esa disposición, a pesar de la elevada temperatura a la que se llevaron a cabo las simulaciones (150°C), lo que confiere una gran energía cinética a las moléculas. Por tanto, parece claro que una vez que se aproximan dos dímeros a la distancia de empaquetamiento, estos se colocarán espontáneamente formando un ángulo de -90° entre ellos, independientemente de la orientación inicial a la que se aproximen.

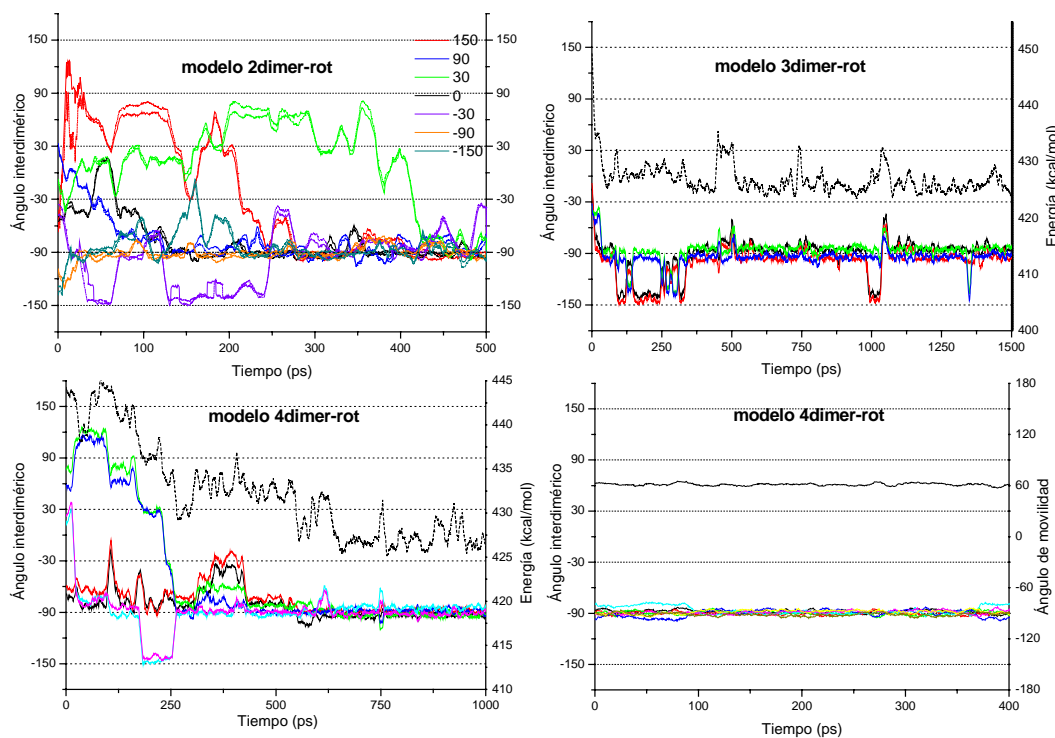


Figura 7.28. Evolución de los ángulos de rotación en las simulaciones de DM del ensamblaje de dímeros de *S,S*-trans-bpmH⁺. Arriba-izquierda: dos dímeros con ángulos iniciales de -150 , -90 , -30 , 0 , 30 , 90 y 150° (modelo 2dimer-rot). Arriba-derecha: 3 dímeros con ángulos iniciales de 0° (línea negra punteada: energía, eje de la derecha) (modelo 3dimer-rot). Abajo-izquierda: 4 dímeros con ángulos iniciales de 0° (línea negra punteada: energía, eje de la derecha) (modelo 4 dimer-rot). Abajo-derecha: evolución de los ángulos de rotación (líneas de colores) de una hélice completa de -90° (modelo 4dimer-rot-per); línea negra: evolución del ángulo de movilidad.

Se encontraron resultados similares para el ensamblaje entre 3 y 4 dímeros (modelos 3dimer-rot, arriba-derecha, y 4dimer-rot, abajo-izquierda, en la Figura 7.28). Partiendo inicialmente de ángulos de 0° , los dímeros rotan enseguida para conseguir la configuración estable de -90° , y de nuevo, esta configuración es cinéticamente estable y prácticamente no se modifica con el tiempo. Se observa una disminución de la energía simultánea a la rotación de los dímeros hacia el valor de -90° , demostrando así la mayor estabilidad de los sistemas en ese ángulo de rotación. Por tanto, los resultados presentados hasta el momento sugieren que, durante el proceso de síntesis, existirá un autoensamblaje espontáneo de los dímeros hacia la configuración helicoidal de -90° .

Por último, en el modelo 4dimer-rot-per, donde el sistema presenta una hélice completa y periódica, es decir, sin extremos, se observa que ninguno de los ángulos varía

durante todo el período de simulación, a pesar de la elevada temperatura, lo cual confirma de nuevo la alta estabilidad de esta configuración helicoidal (Figura 7.28, abajo-derecha).

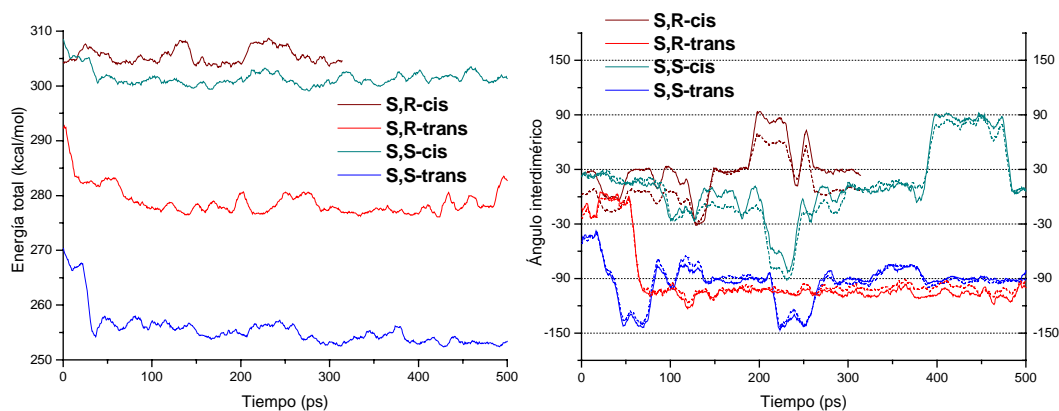


Figura 7.29. Simulaciones de DM de los diferentes isómeros en el modelo 2dimer-rot. Izquierda: energía de las moléculas frente al tiempo. Derecha: evolución del ángulo de rotación interdimérico de los diferentes isómeros frente al tiempo.

Como ya se ha observado, la estabilidad de estos sistemas depende mucho del ángulo de rotación entre dímeros consecutivos. Así, si se impone una periodicidad a los sistemas que no sea lo suficientemente grande como para obtener las rotaciones periódicas necesarias, se podría llegar a resultados irrealistas. Esto podría haber sucedido en el cálculo de “*simulated annealing*” que se llevó a cabo con los cuatro isómeros S,S-trans, S,S-cis, S,R-trans y S,R-cis en la sección c, puesto que los sistemas sólo constaban de 3 c. u. a lo largo del eje “c”. Esta periodicidad imposibilita la relajación de los dímeros por rotación. Por tanto, para confirmar la mayor estabilidad del isómero S,S-trans, se realizó el mismo cálculo con el modelo 2dimer-rot con los cuatro isómeros de la molécula, donde no se impone ningún tipo de restricción a la rotación ya que la cadena de dímeros no es periódica (está delimitada por los dos átomos de potasio). Se simuló 500 ps de DM a 150 °C para los cuatro sistemas, permitiendo a los dímeros relajarse y colocarse en el ángulo de rotación interdimérico óptimo. Los resultados de las simulaciones se presentan en la Figura 7.29: la energía que se presenta es energía de interacción (kcal/mol) por dímérico. Se observa claramente la mayor estabilidad del isómero S,S-trans tras la relajación de los sistemas. Ambos enantiómeros en conformación -trans tienden a colocarse con un ángulo interdimérico de -90° , mientras que los isómeros cis tienden a formar un ángulo próximo a

30°. Las energías de interacción relativa de estos sistemas con los isómeros S,S-trans, S,S-cis, S,R-trans y S,R-cis, tras minimizar su energía al final de la simulación por optimización geométrica, son 0, +28,3, +14,3 y +30,8 kcal/mol por c. u., respectivamente, relativas a la energía del sistema más estable (S,S-trans). Esto confirma definitivamente la mayor estabilidad de los isómeros S,S-trans-bpmH⁺, independientemente del ángulo de rotación interdimérica, y por tanto, que serán éstos los únicos ADEs de la estructura AFI durante la síntesis.

Los resultados obtenidos con los diferentes modelos demuestran que, aparte de la estabilidad termodinámica ya demostrada de la configuración helicoidal de -90°, también existe una estabilidad cinética de la misma y, por tanto, sugieren un autoensamblaje espontáneo de los dímeros para formar esa estructura supramolecular durante el proceso de síntesis: cuando dos dímeros se aproximan entre sí hasta la distancia óptima interdimérica, éstos rotan espontáneamente hasta formar un ángulo de -90°, creando así el “núcleo” de la hélice. Al aproximarse el siguiente dímero a este núcleo, éste rota de nuevo hasta alcanzar el ángulo estable de -90°, y lo mismo sucede cuando se aproxima el cuarto dímero. Lo mismo ocurrirá al ir adicionándose sucesivamente más dímeros a la estructura supramolecular en construcción, formando una hélice continua de dímeros, rotados siempre por el mismo ángulo, y generando así una estructura con orden a largo alcance, estable tanto cinética como termodinámicamente. Una vez que se forma esta hélice, ninguno de los dímeros se desordena (variando su ángulo de rotación de -90°), puesto que este proceso debe requerir una energía de activación muy elevada que no se puede superar con la energética asociada a las condiciones de síntesis del material (temperatura de 150 °C).

En ocasiones, se ha sugerido que la falta de transferencia de quiralidad de las moléculas orgánicas que actúan como ADEs hacia las estructuras microporosas a las que dan lugar puede ser debida a la movilidad de estos ADEs en el interior de las mismas¹. Por tanto, para completar la caracterización de nuestro sistema, nos planteamos el estudio de la movilidad de la estructura supramolecular quiral adoptada por las moléculas de S,S-trans-bpmH⁺ en el interior de los canales de la estructura AFI. Para ello, se empleó de nuevo la simulación por DM del modelo 4dimer-rot-per, atendiendo a la posible movilidad de dímeros independientes y, también, a la movilidad de la hélice completa.

Ninguno de los dímeros modifica su ángulo de rotación durante toda la simulación, como ya se comentó previamente, lo cual demuestra la rigidez de esta estructura helicoidal

(Figura 7.28, abajo-derecha, líneas de color). La única variación observada durante la simulación es una relajación de $\sim\pm 10^\circ$ de los dímeros alrededor de la posición de equilibrio de -90° , lo que no modifica la quiralidad global de la estructura. Sin embargo, también sería posible un movimiento completo de toda la hélice, lo cual podría dificultar la transferencia de quiralidad desde el agregado molecular helicoidal a la estructura microporosa. Se observó que no se produce ningún movimiento de traslación a lo largo del eje “c” de la hélice completa durante las simulaciones. Para evaluar la rotación de la hélice completa se definió un nuevo ángulo, al que nos referiremos como ángulo de movilidad, y es el definido por el plano de uno cualquiera de los anillos aromáticos de los dímeros que conforman la hélice y el plano de uno cualquiera de los anillos de 6 miembros de las paredes del canal. La variación de este ángulo durante la simulación implicaría un movimiento de rotación de la hélice completa alrededor del eje definido por el canal. En la Figura 7.28 (abajo-derecha) se presenta la evolución de este ángulo de movilidad frente al tiempo (línea negra). Este ángulo no varía en absoluto durante los 100 ps, lo cual demuestra claramente que no se produce un movimiento de rotación de la hélice completa alrededor del eje “c”.

Todos estos resultados confirman el éxito de nuestra hipótesis inicial al diseñar el nuevo agente director de estructura: únicamente uno de los posibles isómeros de este agente orgánico va a ser capaz de formar los dímeros necesarios y, por tanto, únicamente este isómero (S,S-trans-bpmH⁺) dirigirá la síntesis de la estructura del material microporoso. Estos agentes se van a autoensamblar espontáneamente durante el proceso de síntesis, adoptando una configuración helicoidal (y por tanto, quiral) enantiomórficamente pura (sólo una de las posibles direcciones de rotación de la hélice es estable). Además, la simetría asociada a las unidades diméricas va a asegurar la propagación de la misma quiralidad a través de todo el sólido, a pesar de que los canales unidimensionales de la estructura AFI no estén interconectados entre sí.

7.3.2.3. Demostración por fluorescencia de UV-visible de la formación de los dímeros.

La formación espontánea de los dímeros de (S)-1-bencil-2-pirrolidinometanol en agua se estudió por fotoluminiscencia de UV-Visible, del mismo modo que en el capítulo V se estudió el bencilpirrolidinio (ver sección 5.4.1).

Se prepararon disoluciones con concentraciones 10^{-3} M, 10^{-2} M, 10^{-1} M y 1 M de cloruro de (S)-1-bencil-2-pirrolidinometanol en agua, añadiendo cantidades

estequiométricas de (*S*)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol y ácido clorhídrico, y se registraron los espectros de fotoluminiscencia de las mismas, excitando a una longitud de onda de 262 nm. La concentración de (*S*)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol en los geles de síntesis es de alrededor de 1 M.

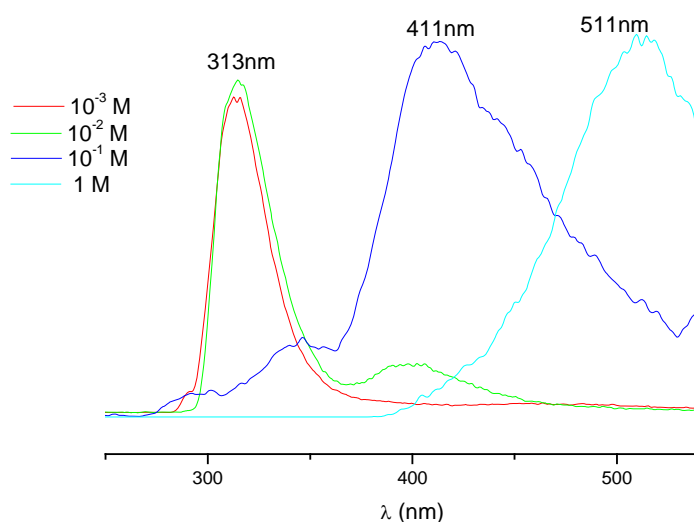


Figura 7.30. Espectros de fotoluminiscencia de UV-visible de las disoluciones de cloruro de (*S*)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol para $\lambda_{\text{exc}} = 262$ nm.

En la Figura 7.30 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de UV-visible de las distintas disoluciones. A la menor concentración (10^{-3} M), se aprecia la aparición únicamente de la banda a 313 nm, correspondiente al monómero, mientras que ya a concentración de 10^{-2} M se observa también la banda del dímero, a λ en torno a 400 nm. En la disolución de concentración 10^{-1} M aparece con gran intensidad la banda del dímero. Hasta ahora, los resultados son similares a los que se obtuvieron con el cloruro de bencilpirrolidinio. Sin embargo, al aumentar la concentración a 1 M (que es la correspondiente al gel de síntesis), la banda del dímero de 411 nm se desplaza a longitudes de onda mayores, a 511 nm, y desaparece totalmente la correspondiente al monómero. Ese desplazamiento se podría explicar debido a la elevada concentración de la molécula, que podría provocar un apilamiento de dímeros unos encima de otros, y por tanto, una interacción entre anillos aromáticos de distintos dímeros, favorecida por la presencia del

sustituyente metanólico (ya que este desplazamiento no se observó para el bencilpirrolidinio), desplazando por tanto la banda a mayores λ .

7.3.3. ESTUDIO POR MECÁNICA MOLECULAR DEL EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA Y LA DISPOSICIÓN MOLECULAR DEL (S)-1-ORTOFLUOROBENCIL-2-PIRROLIDINMETANOL.

Debido a la influencia de la presencia del átomo de flúor en posición orto que se observó en la sección 7.3.1 por la formación de ese puente de hidrógeno intramolecular, se realizó el mismo estudio con el derivado orto-fluorado, para determinar si ese átomo de flúor próximo al anillo pirrolidínico puede afectar a la conformación molecular de modo que modifique la estructura helicoidal previamente observada con la molécula de bpm. El procedimiento computacional fue exactamente el mismo que el llevado a cabo con el derivado no-fluorado.

a) Empaquetamiento y formación de dímeros de oFbpm.

El primer paso consistió en estudiar la estabilidad de los dímeros que forma este derivado orto-fluorado, tratando de determinar si la presencia de ese átomo en posición orto puede afectar a la estabilidad de estos agregados supramoleculares diméricos, como de hecho ya se comprobó que ocurría con el derivado orto-fluorado de la bp. Para ello, se realizó el mismo estudio con el modelo 2ADE-enf. Se insertaron en el canal de la estructura las dos moléculas en la configuración dimérica, estudiando su estabilidad por DM (10 ps a 27 °C con el cluster de 5 c. u. del canal) seguida de optimización geométrica (ME).

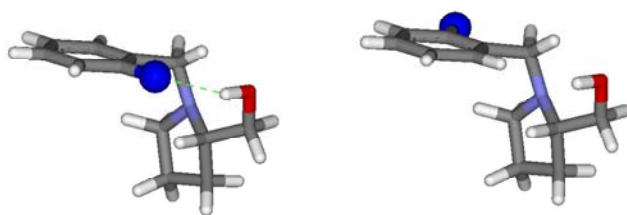


Figura 7.31. Dos orientaciones de los átomos de flúor: en el mismo lado que el sustituyente (izquierda: Z) o en lados opuestos (derecha: E).

Se presentan primero los resultados para las conformaciones trans (definidas igual que en la sección anterior), es decir, con el sustituyente apuntando hacia fuera del anillo bencénico. La presencia de los átomos de flúor conlleva la existencia de dos posibles orientaciones de los mismos con

respecto al sustituyente, con ambos en el mismo lado (Z) o en lados opuestos (E) (Figura 7.31). Se determinó la estabilidad de ambas orientaciones para formar los dímeros mediante la simulación de DM. La disposición final de las moléculas tras la simulación se presenta en la Figura 7.32.

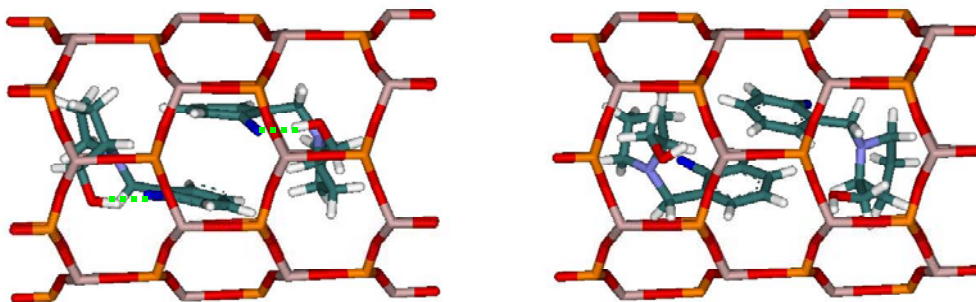


Figura 7.32. Conformación final de las moléculas de oFbpm (-trans) tras la DM (modelo 2ADE-enf) en las dos orientaciones de los átomos de flúor: en el mismo lado que el sustituyente (izquierda: Z) o en lados opuestos (derecha: E). Línea punteada verde: enlace por puente de hidrógeno.

Se observa que los dímeros de los conformeros Z (izquierda) son estables durante todo el tiempo de simulación, debido a la formación de ese enlace por puente de hidrógeno descrito en la sección 7.3.1, que estabiliza mucho esta conformación, compensando la posible repulsión entre el flúor y el anillo pirrolidínico que se observó en la molécula de oFbp. Si esta molécula de oFbpm se colocara en la conformación más estable del oFbp, con el anillo pirrolidínico paralelo a la dirección del canal (Figura 5.29, abajo), no se podría establecer ese enlace por puente de hidrógeno. Esto explica que la conformación más estable de la molécula de oFbpm sea con el anillo pirrolidínico perpendicular a la dirección del canal, lo que permite la formación de los dímeros con una alta eficiencia de empaquetamiento. Sin embargo, cuando el átomo de flúor y el sustituyente se encuentran en lados opuestos (conformero E), no se puede formar ese enlace por puente de hidrógeno, y así el anillo pirrolidínico se vuelve a colocar paralelamente al canal, disminuyendo la eficacia de empaquetamiento de la molécula (Figura 7.32, derecha). Por tanto, parece que, en este caso, los dímeros de oFbpm sí son estables, siempre y cuando el átomo de flúor y el sustituyente metanólico se coloquen en el mismo lado.

Se estudiaron del mismo modo los conformeros cis, aquellos en los que el sustituyente metanólico apunta hacia el mismo lado que el anillo bencénico. La localización

final de las moléculas tras la DM se presenta en la Figura 7.33. En este caso, las conformaciones finales que adoptan las moléculas no permiten una alta eficiencia de empaquetamiento ya que los anillos pirrolidínicos no se colocan perpendicularmente a la dirección del canal, debido a la imposibilidad de formación de los enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares en la conformación cis. Estos resultados sugieren que únicamente los conformeros trans-Z son capaces de formar los dímeros necesarios para la dirección de la estructura AFI.

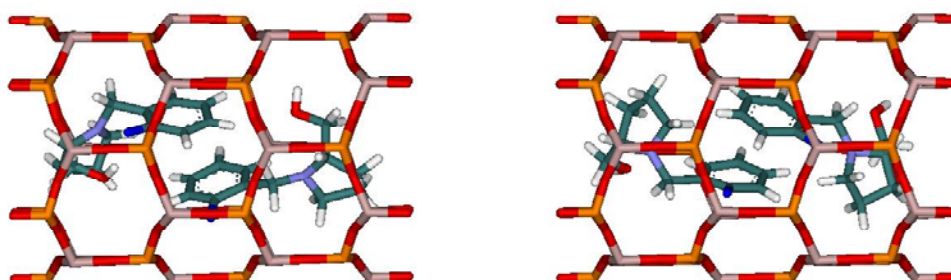


Figura 7.33. Conformación final de las moléculas de oFbpm (conformación cis) tras la DM (modelo 2ADE-enf) en las dos orientaciones de los átomos de flúor: en el mismo lado que el sustituyente (izquierda: Z) o en lados opuestos (derecha: E).

En este caso, la única orientación estable es la c1 (la orientación c2 se convierte en la c1 al optimizar los sistemas) (ver Figura 7.18). Esta diferencia con respecto al derivado no-fluorado se debe a la presencia de flúor, que en la orientación c2, se encuentra demasiado próximo a los átomos de oxígeno de los anillos de 6 que conforman las paredes del canal, provocando una repulsión que hace inestable esa orientación.

b) Quiralidad molecular: compatibilidad de los isómeros con la conformación dimérica.

A continuación se llevó a cabo el mismo estudio que con el derivado no fluorado de los distintos isómeros en vacío para determinar cuál de los posibles isómeros será capaz de colocarse en la conformación necesaria para formar los dímeros con una elevada eficiencia de empaquetamiento.

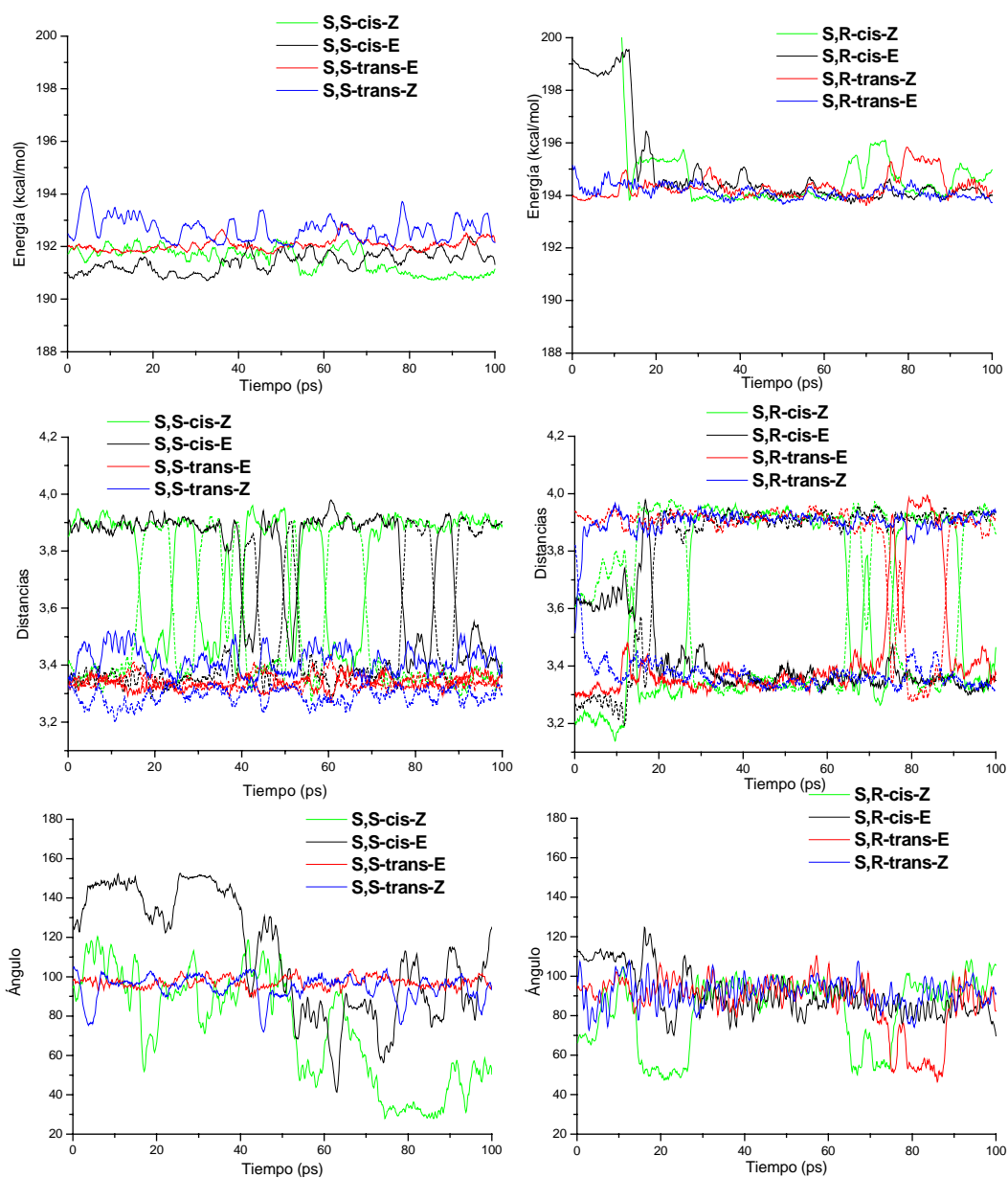


Figura 7.34. Simulaciones de DM de los diferentes isómeros de oFbpmH⁺ en vacío. Arriba: energía frente al tiempo. Medio: distancias frente al tiempo. Abajo: ángulo frente al tiempo. Izquierda: enantiómeros S,S. Derecha: enantiómeros S,R.

Los resultados de las simulaciones por DM se presentan en la Figura 7.34. Los parámetros (d1, d2 y ángulo) se han definido de la misma manera que en la bpm (ver sección 7.3.2.2). Se observa que los enantiómeros S,S son siempre más estables que los S,R (Figura 7.34, arriba), al igual que ocurrió con la molécula de bpm, lo que sugiere que en un principio

se formarán mayoritariamente los enantiómeros S,S en la disolución. Atendiendo a las distancias d1 y d2 (Figura 7.34, medio), se observa que la orientación estable de todas las posibles conformaciones de los enantiómeros S,R implican el desdoblamiento de las distancias, lo que quiere decir que todas presentan el anillo pirrolidínico girado con respecto a la dirección del canal y, por tanto, no permitirían una alta eficiencia de empaquetamiento. En el caso de los enantiómeros S,S, únicamente las conformaciones trans, tanto la Z como la E, mantienen las dos distancias similares entre sí (alrededor de 3,3 Å). Estos resultados sugieren que únicamente los isómeros S,S-trans son estables en la conformación necesaria para la formación de los dímeros altamente empaquetados. Además, estos isómeros S,S-trans-Z y S,S-trans-E, son los únicos derivados del enantiómero S,S que mantienen el ángulo entre los planos del anillo bencénico y el anillo pirrolidínico próximo a 90°, como también se requiere para el alto empaquetamiento dímérico (Figura 7.34, abajo-izquierda).

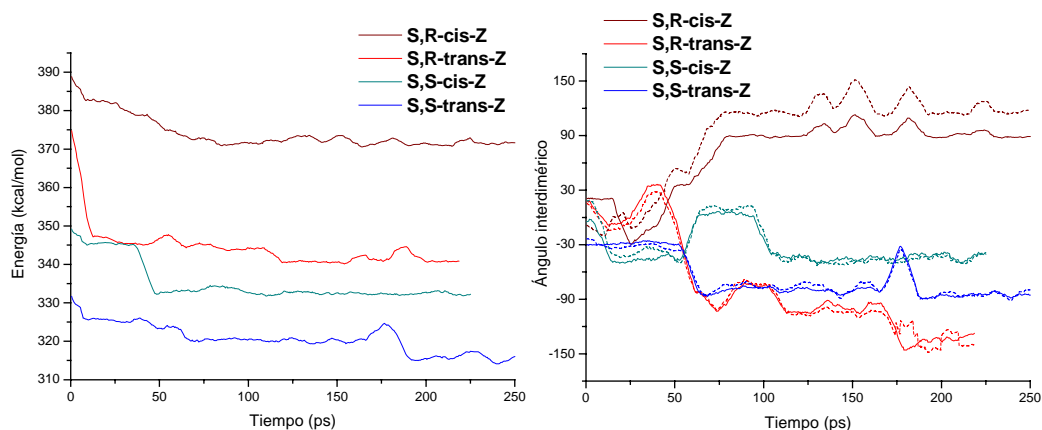


Figura 7.35. Simulaciones de DM de los diferentes isómeros (Z) de oFbpmH⁺ en el modelo 2dimer-rot. Izquierda: energía de las moléculas frente al tiempo. Derecha: evolución del ángulo de rotación interdimérico de los diferentes isómeros frente al tiempo.

Para confirmar la mayor estabilidad de los isómeros S,S-trans, independientemente del ángulo de rotación, se llevó a cabo la simulación de DM con el modelo 2dimer-rot (ver sección 7.3.2-e), de manera que no exista ninguna restricción a la rotación impuesta por la periodicidad. Se simularon 250 ps de DM a 150 °C de dos dímeros; estos cálculos se realizaron sólo para los isómeros Z. Los resultados se presentan en la Figura 7.35, donde la energía que se presenta corresponde a la energía de interacción por dímérico de oFbpm. Se observa claramente la mayor estabilidad de los isómeros S,S-trans, confirmando los

resultados anteriores. La energía de interacción relativa, calculada por ME al final de la simulación, es 0,0 +11,4, +16,9 y +36,6 kcal/mol por c. u. para los isómeros S,S-trans-Z, S,S-cis-Z, S,R-trans-Z y S,R-cis-Z. La misma tendencia se esperaría para los isómeros E.

Estos resultados confirman lo mismo que se demostró para el derivado no fluorado (bpm): sólo los isómeros S,S-trans (Z ó E) van a ser capaces de formar los dímeros necesarios para la dirección de la estructura AFI.

c) Autoensamblaje de las moléculas de ADE en la configuración quiral.

El mismo procedimiento computacional descrito en la sección anterior se llevó a cabo para estudiar si se produce también en este caso un autoensamblaje espontáneo de las moléculas de oFbpm hacia la configuración helicoidal durante el proceso de síntesis de la estructura. Se estudió únicamente el isómero S,S-trans-Z-oFbpmH⁺.

Se estudió la agregación de dos dímeros (modelo 2dimer-rot) partiendo de diferentes ángulos iniciales (-150, -90, -30, 0, +30, +90 y +150°), y de tres dímeros (inicialmente no rotados: modelo 3dimer-rot) mediante las mismas simulaciones de DM a la temperatura de síntesis (150 °C). Seguidamente se estudió también la estabilidad y la movilidad de una hélice periódica y completa de -90°. Las condiciones de los sistemas y de los cálculos fueron idénticas a las empleadas con la molécula no fluorada.

En la Figura 7.36 se presentan los resultados de las simulaciones para los diferentes modelos. Se observa la misma tendencia que se encontró para el derivado no-fluorado: independientemente del ángulo inicial, todos los dímeros alcanzan rápidamente el ángulo estable de -90° (modelo 2dimer-rot, arriba-izquierda). Exactamente los mismos resultados se encontraron al estudiar la rotación entre 3 dímeros inicialmente no rotados (modelo 3dimer-rot, Figura 7.36, arriba-derecha): se disponen helicoidalmente formando ángulos entre dímeros consecutivos de -90°, aunque en este caso se tarda más tiempo en obtener esta configuración. La mayor dificultad para rotar se pudo deber a que la presencia de flúor implica que la rotación alrededor del eje "c" del canal necesite una energía de activación más alta ya que, al rotar alrededor de ese eje, existiría un estado de transición donde el flúor se encuentra próximo a un átomo de oxígeno de la red, situación que es inestable.

Por último, se estudió la estabilidad de una hélice completa de dímeros de oFbpm con el modelo 4dimer-rot-per (Figura 7.36, abajo). La hélice es completamente estable y rígida pues ninguno de los ángulos interdiméricos se aleja durante toda la simulación de ese valor estable de -90°. Además, la hélice no se mueve durante la simulación: no se produce ni

movimiento de traslación a lo largo del eje “c”, ni movimiento de rotación de la hélice completa alrededor del eje “c” (el ángulo de movilidad, definido del mismo modo que en la sección anterior, no varía en toda la simulación).

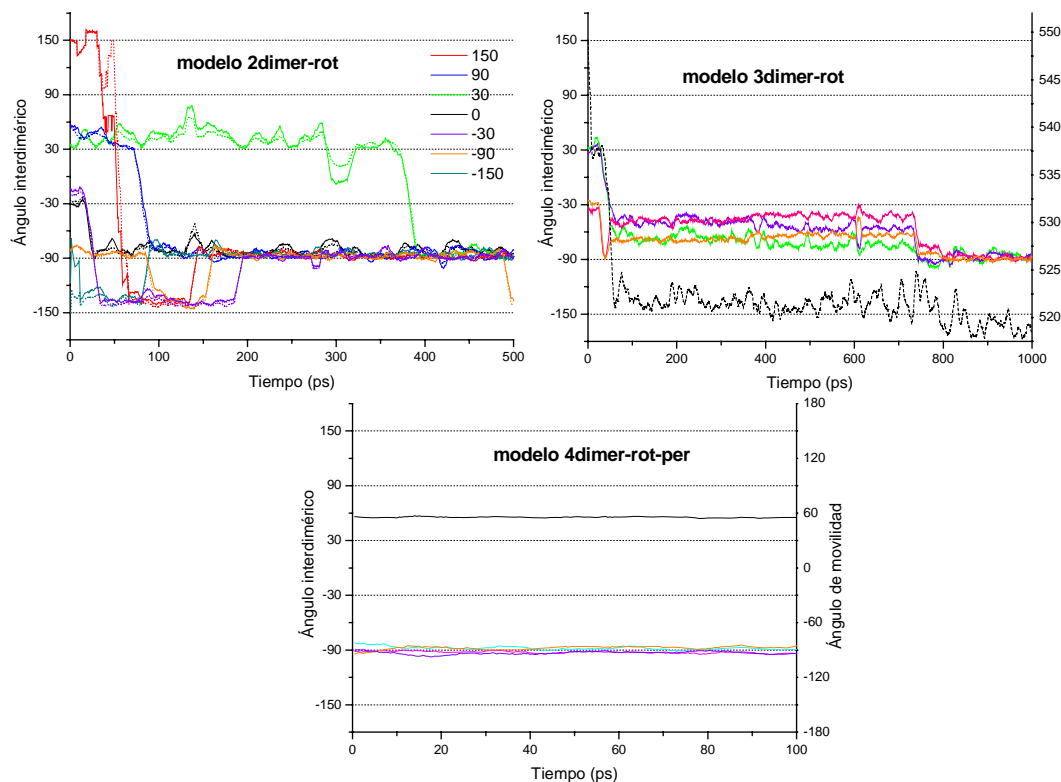


Figura 7.36. Evolución de los ángulos de rotación en las simulaciones de DM del ensamblaje de dímeros de los isómeros S,S-trans-Z de oFbpmH⁺. Arriba-izquierda: dos dímeros con ángulos iniciales de -150, -90, -30, 0, 30, 90 y 150° (modelo 2dimer-rot). Arriba-derecha: 3 dímeros con ángulos iniciales de 0° (línea negra punteada: energía, eje de la derecha) (modelo 3dimer-rot). Abajo: evolución de los ángulos de rotación (líneas de colores) de una hélice completa de -90° (modelo 4dimer-rot-per); línea negra: evolución del ángulo de movilidad.

Estas simulaciones confirman que se produce un autoensamblaje de los isómeros S,S-trans (Z ó E) de la molécula de oFbpm para formar los dímeros, y éstos a su vez se van agregando unos a otros formando un ángulo de -90° entre sí.

d) Estabilidad de las conformaciones Z ó E.

Tanto la conformación Z (con el átomo de flúor y el sustituyente en el mismo lado) como la E (en lados opuestos) son capaces de disponerse en la conformación necesaria para

formar los dímeros altamente empaquetados. En esta última sección se estudió la estabilidad de ambas conformaciones al formar la configuración helicoidal.

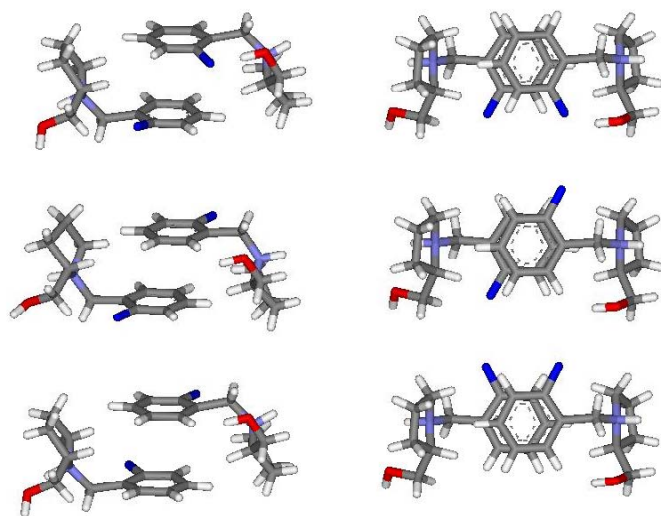


Figura 7.37. Dímeros de *S,S*-trans Z,Z (arriba), Z,E (medio) y E,E (abajo) de oFbpmH⁺. Se presentan dos proyecciones de los dímeros (izquierda y derecha).

Existen tres maneras diferentes de formar un dímero con las dos orientaciones: ambas moléculas del dímero pueden encontrarse en orientación Z, ambas en E, o una en Z y la otra en E. Nos referiremos a las tres posibilidades como “Z,Z”, “E,E” y “Z,E” (Figura 7.37). Los sistemas con los que se estudiaron estas diferentes orientaciones estaban compuestos por una hélice completa de 4 dímeros rotados -90° en 6 c. u. (valor de empaquetamiento de 1,33 moléculas por c. u.), y bajo PBC. Se simularon 100 ps de DM a 150 °C para relajar la configuración, y a continuación se minimizaron las energías de los tres sistemas.

En la Figura 7.38 se presentan los resultados de la energía frente al tiempo durante las simulaciones de DM. Se observa claramente la mayor estabilidad de los dímeros Z,Z. Las energías resultantes, al optimizar los sistemas al final de las simulaciones, fueron $-181,3$, $-180,0$ y $-176,6$ kcal/mol por c. u. (Tabla 7.7), de donde las diferencias principales provienen del término electrostático. Por tanto, la configuración más estable corresponde a la orientación Z,Z, aunque la diferencia con la orientación Z,E no es muy elevada.

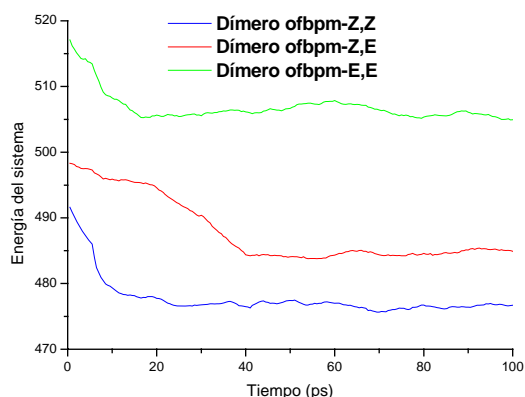


Figura 7.38. Energía de la configuración helicoidal de -90° de dímeros de S,S-trans Z,Z (azul), Z,E (rojo) y E,E (verde) frente al tiempo.

En la Figura 7.39 se presenta la disposición más estable de 3 dímeros en una hélice. Se observa la formación de dos tipos de enlaces por puente de hidrógeno: por una parte se forman entre el átomo de flúor y el hidrógeno del grupo hidroxilo (OH) del sustituyente de la misma molécula (intramolecular) y, por otra parte, también se forman enlaces por puente de hidrógeno entre el átomo de oxígeno de un sustituyente y el protón enlazado al nitrógeno del dímero siguiente (intermolecular), lo que causa la

estabilización adicional de la configuración helicoidal con un ángulo de rotación de -90° .

Tabla 7.7. Energías relativas (en kcal/mol por c. u.) de la configuración más estable (hélice de -90°) de las diferentes orientaciones en el dímero para los isómeros S,S-trans de la ofbpmH⁺.

Orientación	Energía total	Energía VdW	Energía electrostática
ZZ	-181,3	-69,9	-115,9
Z,E	-180,1	-71,3	-111,9
E,E	-176,6	-70,4	-109,9

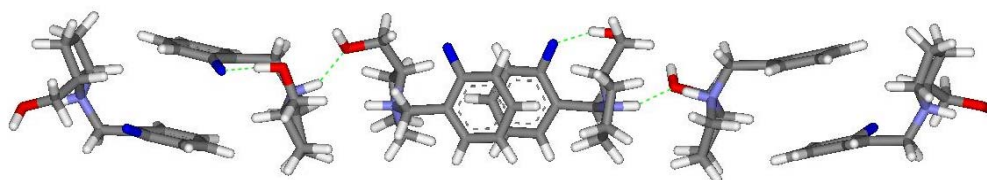


Figura 7.39. Configuración de tres dímeros consecutivos en la conformación helicoidal -90° , mostrando la formación de los enlaces por puente de hidrógeno (línea verde punteada).

La estructura final de las moléculas en la hélice de -90° y la energía de interacción se calculó del mismo modo que en la sección anterior, construyendo un sistema de 18 c. u. con 24 moléculas en forma de dímeros rotados -90° consecutivamente. Se relajó el sistema simulando 100 ps de DM a 27°C , minimizando finalmente la energía por optimización geométrica (ME).

Todos los ángulos permanecen durante todo el tiempo de simulación próximos al valor estable de -90° . La energía de interacción final de las moléculas de oFbpm es de $-190,0$ kcal/mol por c. u. ($-69,4$ del término de Van der Waals y $-124,2$ del electrostático). Esta energía es inferior a la del derivado no fluorado ($-194,7$ kcal/mol por c. u.), debido a que la interacción de Van der Waals entre la red y la estructura es menor. Lo mismo sucedió con el derivado orto-fluorado del dibencildimetilamonio (en ausencia de agua), y se podría explicar debido a que el flúor en posición orto se coloca bastante próximo a los átomos de oxígeno de la estructura, lo cual desestabiliza el sistema, y por tanto, empeora la capacidad de esta molécula para dirigir la síntesis de la estructura AFI.

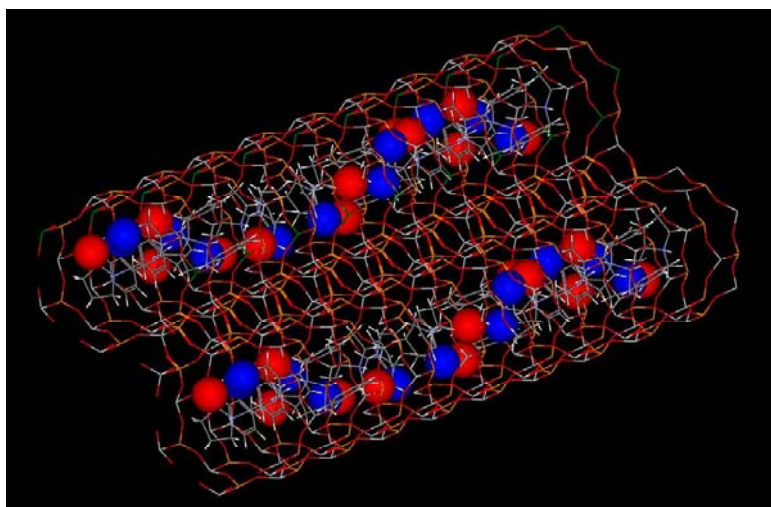


Figura 7.40. Configuración más estable de las moléculas de oFbpmH⁺, con los dímeros de S,S-trans-Z,Z formando una hélice de -90° . Azul: flúor; rojo: oxígeno del grupo metanólico.

7.3.4. ESTUDIO POR MECÁNICA MOLECULAR DEL EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA Y LA DISPOSICIÓN MOLECULAR DEL (S)-1-METAFLUOROBENCIL-2-PIRROLIDINMETANOL.

Finalmente se estudió el derivado meta-fluorado. En la sección 7.3.1 ya se observó que en este derivado no se produce interacción entre el flúor y el anillo pirrolidínico debido a la distancia que los separa. Cabe esperar por tanto que la configuración más estable de este derivado meta-fluorado en el interior de la estructura AFI sea la misma que la del no-fluorado, es decir, con los isómeros S,S-trans formando dímeros altamente empaquetados

dispuestos helicoidalmente con un ángulo de rotación de -90° . No obstante, se repitieron algunos de los cálculos para confirmarlo.

Los dímeros de mFbpm son estables, ya que se mantienen tras la relajación por DM (10 ps a 27 °C seguido de ME) (Figura 7.41). Además, es mucho más efectivo el empaquetamiento de los isómeros trans, puesto que cuando el sustituyente está en posición cis, el anillo pirrolidínico se abre (aumenta el ángulo de apertura), disminuyendo por tanto la eficiencia de empaquetamiento (Figura 7.41-derecha).

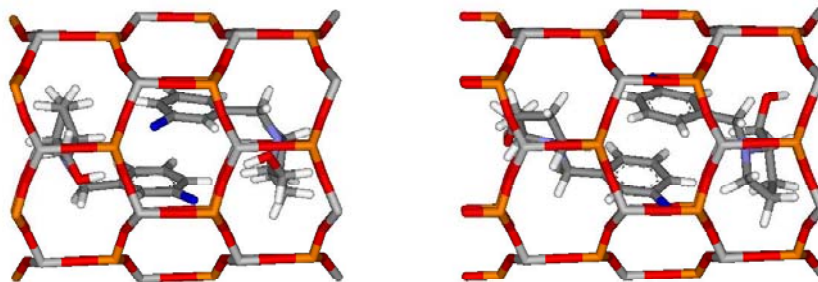


Figura 7.41. Localización final de los dímeros de mFbpm tras la relajación por DM y ME. Izquierda: isómeros trans; derecha: isómeros cis.

Se realizó también la simulación por DM para confirmar el autoensamblaje espontáneo de los dímeros para formar esa hélice de -90° , estudiando únicamente los dímeros formados por los isómeros S,S-trans, puesto que ya se demostró que serán los únicos capaces de disponerse en la conformación necesaria para formar los dímeros altamente empaquetados: el flúor no interacciona con el anillo pirrolidínico y, por tanto, no afecta a su orientación. Así, los resultados de DM de la molécula de bpm en vacío se pueden extrapolar a esta molécula de mFbpm. El ensamblaje de los dímeros se estudió sólo para la orientación Z-E ya que, como se demostrará más adelante, es la más estable.

En la Figura 7.42 se presentan los resultados de las simulaciones con los distintos modelos. Se observa claramente que se produce ese ensamblaje espontáneo de los dímeros para formar la hélice en todos los modelos, que incluyen 2, 3 ó 4 dímeros: todos ellos alcanzan la rotación estable de -90° , y una vez alcanzada, los ángulos de rotación prácticamente no se modifican. Esta hélice de dímeros de mFbpm es muy estable y rígida, como se demuestra con el modelo 4dimer-rot-per. Por tanto, estos resultados demuestran que

los dímeros de mFbpm se van a ensamblar espontáneamente para formar la hélice de -90° , al igual que ocurrió con los derivados bpm y oFbpm.

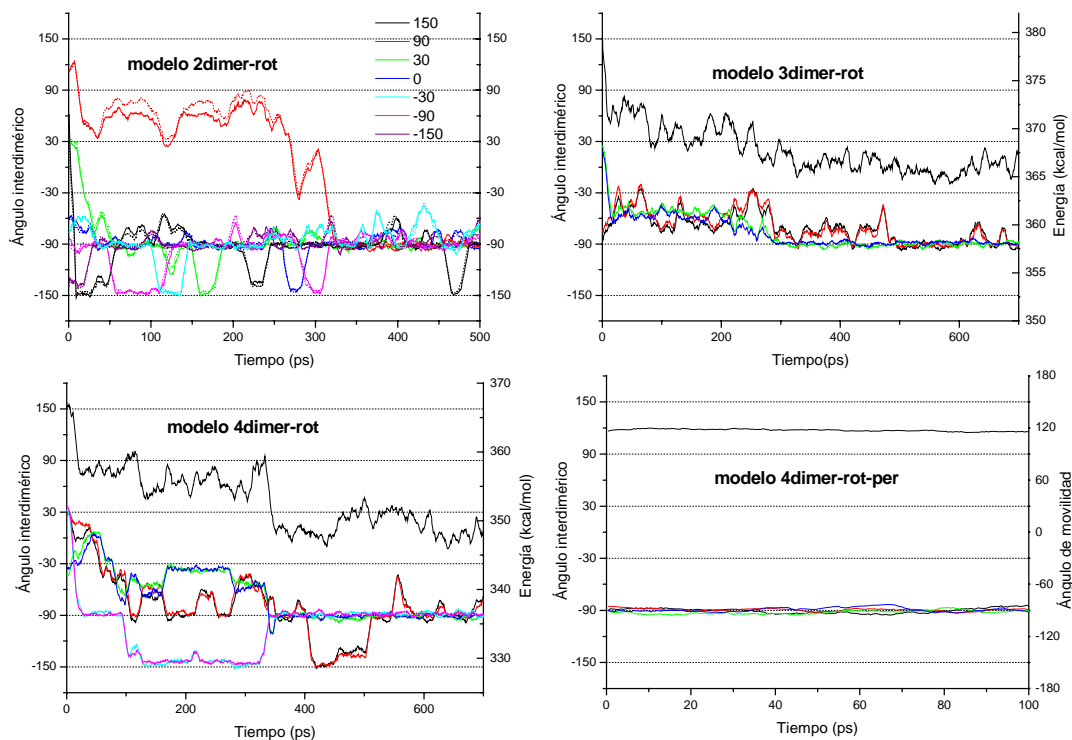


Figura 7.42. Evolución de los ángulos de rotación en las simulaciones de DM del ensamblaje de dímeros de S,S-trans-Z,E-mFbpmH⁺. Arriba-izquierda: dos dímeros con ángulos iniciales de -150° , -90° , -30° , 0° , 30° , 90° y 150° (modelo 2dimer-rot). Arriba-derecha: 3 dímeros con ángulos iniciales de 0° (línea negra punteada: energía, eje de la derecha) (modelo 3dimer-rot). Abajo-izquierda: 4 dímeros con ángulos iniciales de 0° (línea negra punteada: energía, eje de la derecha) (modelo 4dimer-rot). Abajo-derecha: evolución de los ángulos de rotación (líneas de colores) de una hélice completa de -90° (modelo 4dimer-rot-per); línea negra: evolución del ángulo de movilidad.

De nuevo la presencia de flúor hace que existan tres orientaciones diferentes de las moléculas al formar los dímeros, Z-Z (con los átomos de flúor en el mismo lado que los sustituyentes, E-E (en lados opuestos) y Z-E (uno en el mismo lado y el otro en lados opuestos). Se estudió de la misma manera que para el oFbpm las tres posibilidades por DM, encontrando que la orientación más estable era la Z-E (Figura 7.43). En este caso, no hay posibilidad de formar los puentes de hidrógeno intramoleculares debido a la mayor distancia del sustituyente al flúor en posición meta, y por tanto, la situación más estable se produce

cuando ambos átomos de flúor se encuentran en lados opuestos, minimizando la repulsión electrostática entre ellos (Z,E).

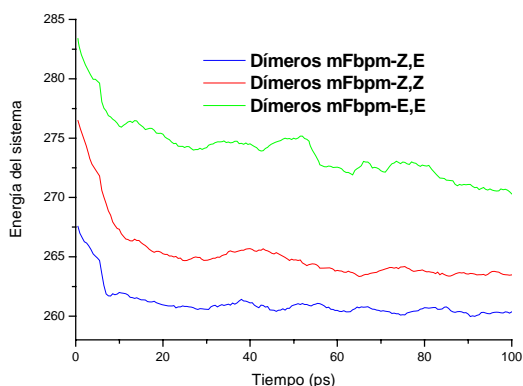


Figura 7.43. Energía (kcal/mol) de la configuración helicoidal -90° de dímeros de S,S-trans Z,E (azul), Z,Z (rojo) y E,E (verde) frente al tiempo.

Las energías finales de los tres sistemas, tras la optimización geométrica al final de la simulación de dinámica, fueron $-195,0$, $-194,1$ y $-193,3$ kcal/mol por c. u., para las orientaciones Z,E, Z,Z y E,E, respectivamente (Tabla 7.8). La diferencia entre los tres casos es pequeña, y por tanto no podemos asegurar la preferencia de alguna una de ellas, al menos en ausencia de dopantes.

Tabla 7.8. Energías relativas (en kcal/mol por c. u.) de la configuración más estable (hélice de -90°) de las diferentes orientaciones en el dímero para los isómeros S,S-trans de la mFbpmH⁺.

Orientación	Energía total	Energía VdW	Energía electrostática
Z,Z	-194,1	-70,3	-124,6
Z,E	-195,0	-70,3	-125,4
E,E	-193,3	-69,0	-125,9

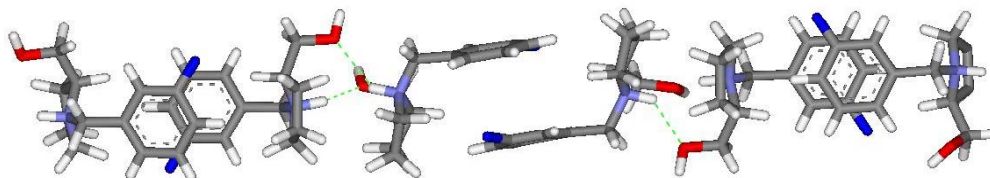


Figura 7.44. Configuración de tres dímeros consecutivos en la conformación helicoidal de -90° , mostrando la formación de los enlaces por puente de hidrógeno (línea verde punteada).

En la Figura 7.44 se presenta la configuración final de los dímeros de S,S-trans-mFbpmH⁺-Z,E. La mayor estabilidad de esta configuración helicoidal de -90° se debe a la formación de enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares, entre los átomos de hidrógeno de los grupos N-H ó O-H y los átomos de N u O del grupo amino e hidroxilo de dímeros consecutivos.

Por último, la energía definitiva del sistema (con los dímeros de S,S-trans-mFbpmH⁺-Z,E) se calculó de la misma manera que para los casos anteriores, construyendo un sistema compuesto por 24 moléculas en 18 c. u., y relajándolo mediante una simulación de DM (100 ps) a 27 °C, tras lo que fue optimizado por ME. La energía resultante fue de -203,8 kcal/mol por c. u. (-70,6 kcal/mol del término Van der Waals y -133,7 kcal/mol del electrostático). Esta energía de interacción es notablemente superior a la de bpm y oFbpm debido a una mayor interacción electrostática, lo que explica su mejor comportamiento como ADE de la estructura AFI, según se había demostrado experimentalmente.

7.3.5. INCLUSIÓN DE AGUA EN LA ESTRUCTURA.

Finalmente, se estudió la incorporación del agua en la estructura AFI a través de la simulación de Monte Carlo, a una presión de 1000 kPa (2,5 millones de configuraciones). Se estudiaron los sistemas más estables obtenidos en los resultados anteriores, compuestos por 24 moléculas formando la hélice de -90° en 18 c. u.: se tomaron las configuraciones finales de los sistemas tras la relajación por DM y ME llevada a cabo en las secciones anteriores. Para las moléculas fluoradas se han estudiado las orientaciones más estables, es decir, la oFbpmH⁺-Z,Z y la mFbpmH⁺-Z,E. Tras la simulación de Monte Carlo, los sistemas cargados de agua se optimizaron por ME.

La localización de las moléculas de agua fue similar en los tres casos. En la Figura 7.45 se presenta la de la estructura AFI con las moléculas de bpm como ejemplo. El agua sólo se incorporó en los canales de 6 miembros de las estructuras, lo que de nuevo evidencia el eficiente llenado del canal principal de la estructura AFI por parte de los dímeros de las moléculas de ADE. Las energías y sus diferentes componentes en los tres sistemas se presentan en la Tabla 7.9. No existen diferencias notables en la interacción con el agua entre los tres casos: prácticamente no existe interacción entre estas moléculas de agua y las moléculas orgánicas, ya que están bastante alejadas entre sí. No se ha observado en ningún caso una transferencia del ordenamiento quiral de las moléculas de ADE a las moléculas de agua, probablemente debido a la elevada distancia existente entre ambos tipos de moléculas.

Por último, cabe destacar de nuevo la importancia de la contribución energética relativa procedente de la presencia de las moléculas de agua, que establecen una fuerte

interacción de tipo electrostático con la red microporosa, lo cual aumenta considerablemente la estabilidad del sistema, contribuyendo aproximadamente en un 20 % a la misma.

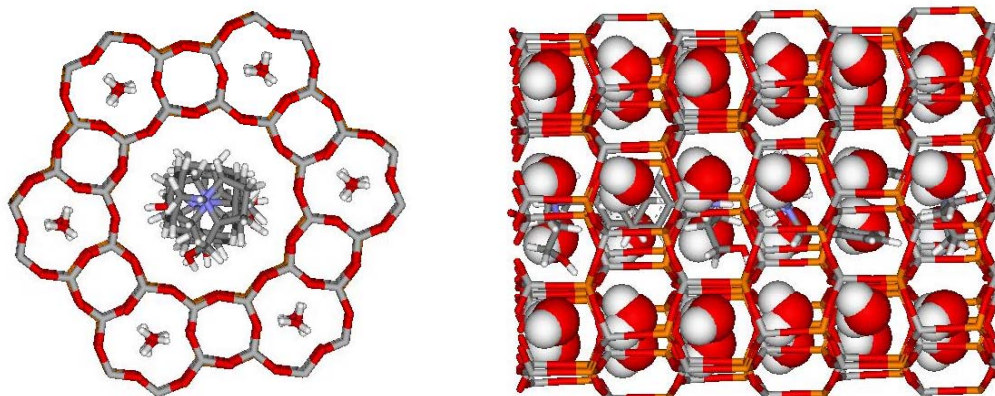


Figura 7.45. Localización de las moléculas de agua tras la simulación de Monte Carlo-ME en los sistemas con las moléculas de bpm (la misma se encontró con las moléculas fluoradas).

Tabla 7.9. Energías de interacción de los distintos sistemas. Todas las energías están expresadas en kcal/mol por c. u. Se presenta la energía de interacción total (negrita) así como su desglosamiento en los diferentes términos: interacción estructura AFI-moléculas ADE, estructura AFI-agua y moléculas ADE-agua.

Sistema		Energías		
Molécula	Energía de interacción	Total	Van der Waals	Electrostática
bpm	Total	-238,5	-71,0	-171,5
	AFI-ADE	-194,7	-72,3	-123,7
	AFI-H ₂ O	-44,5	+2,8	-49,9
	ADE- H ₂ O	+0,7	-1,5	+2,1
mFbpm-Z,E	Total	-247,8	-69,3	-181,6
	AFI-ADE	-203,8	-70,6	-133,7
	AFI-H ₂ O	-44,4	+2,8	-49,8
	ADE- H ₂ O	+0,4	-1,5	+1,9
oFbpm-Z,Z	Total	-233,8	-68,2	-171,7
	AFI-ADE	-190,0	-69,4	-124,2
	AFI-H ₂ O	-44,3	+2,6	-49,5
	ADE- H ₂ O	+0,5	-1,4	+2,0

Los resultados presentados hasta el momento demuestran que estas nuevas moléculas sintetizadas son capaces de dirigir la síntesis de la estructura AFI. Los cálculos de mecánica molecular predicen que éstas se van a colocar formando agregados supramoleculares diméricos y, a su vez, éstos se colocarán formando una estructura

helicoidal y, por tanto, quiral. Esta quiralidad se va a propagar a través de todo el material sólido, lo cual eventualmente podría inducir un carácter quiral al material.

La introducción de los átomos de flúor en posición orto o meta no impide la formación de esas estructuras helicoidales, pero sí va a modificar la capacidad de la molécula para dirigir la síntesis de la estructura AFI. Experimentalmente se observa que el flúor en posición meta mejora la capacidad de la molécula para dirigir la síntesis de la estructura, mientras que en posición orto la empeora. Esta diferencia no se debe a una influencia del flúor en el empaquetamiento, ya que en los tres casos es similar, sino que se debe a la diferente energía de interacción de los tres derivados: mientras que el flúor en posición meta aumenta las interacciones, sobre todo de tipo electrostático, con la red (la energía de interacción total es $-247,8$ kcal/mol por c. u.), el flúor en posición orto las disminuye ($-233,8$ kcal/mol por c. u.), en comparación con la energía de interacción de la molécula no fluorada, bpm ($-238,5$ kcal/mol por c. u.), lo cual explica esos resultados experimentales.

7.4. SÓLIDOS MGAPO, COAPO, ZNAPO Y VAPO.

Después de estudiar la configuración quiral que adoptan los dímeros de estos nuevos agentes directores, se trató de estudiar la posible transferencia de la quiralidad de esta configuración helicoidal de agregados moleculares a la estructura microporosa, pensando en posibles aplicaciones de estos materiales en procesos de adsorción o catálisis enantioselectiva. La fase AFI es una estructura cristalina no quiral y, por tanto, en principio no parecería posible la transferencia de quiralidad de la estructura de los ADE a la red microporosa. Sin embargo, la introducción de dopantes en la estructura conlleva la aparición de un nuevo grado de libertad en la síntesis del material, la distribución relativa de los mismos en las paredes de la estructura, por lo que ahora sí cabría una posibilidad de transferencia de la quiralidad: de la configuración helicoidal de los ADEs a la distribución de los átomos dopantes en el material. Si se produjera esa transferencia de quiralidad, se podría obtener una distribución helicoidal de átomos dopantes en el material, lo cual podría conferir

un carácter quiral al material, que eventualmente podría convertirlo en un adsorbente o catalizador enantioselectivo.

En principio, la transferencia de quiralidad de la estructura helicoidal de las moléculas orgánicas a la distribución de los dopantes en las paredes de la estructura implicaría la existencia de una fuerte asociación entre el dopante y una zona localizada del agregado molecular dimérico del ADE de manera que, cuando se dispongan formando la configuración helicoidal estos últimos, al llevar asociados los átomos dopantes, transfieran esa misma configuración a la distribución de los dopantes en las paredes del material.

En base a estos razonamientos, se ha estudiado la eficiencia de estos agentes directores para la síntesis de estructuras microporosas con varios dopantes diferentes, magnesio (Mg^{2+}), cobalto (Co^{2+}), zinc (Zn^{2+}) y vanadio (V^{4+}).

7.4.1. ESTUDIO EXPERIMENTAL.

7.4.1.1. Síntesis de los materiales microporosos.

Debido a que el empaquetamiento teórico calculado para estos materiales es el mismo que para los derivados de la bp, de 1,33 moléculas por c. u., la cantidad de átomos dopantes que se fijó en los geles fue la misma. Los metales divalentes (Mg^{2+} , Co^{2+} y Zn^{2+}) sustituirán al aluminio (Al^{3+}), generando una carga negativa, ya que si sustituyeran al fósforo (P^{5+}), generarían una carga de -3 , que no puede ser estabilizada en la red de óxido. El vanadio en principio (V^{4+}) sustituirá al fósforo (P^{5+}), aunque también podría sustituir el catión vanadilo (VO^{2+}) al aluminio (Al^{3+}).

La composición de los geles fue de 1,00 R : 0,89 Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,22 MgO : 40,00 H_2O para los materiales MgAPO, CoAPO y ZnAPO, y de 1,00 R : 1,00 Al_2O_3 : 0,89 P_2O_5 : 0,22 VO : 40,00 H_2O para el VAPO. El pH de los geles osciló entre 3 y 4, mientras que el de las aguas madres tras el proceso de cristalización lo hizo entre 5 y 7. Las principales características de los distintos experimentos llevados a cabo se presentan en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10. Características de los experimentos realizados para los materiales MeAPO. El ρ (sólido) es la masa de sólido cristalino con respecto a la masa total de gel inicial. El pH se refiere al del gel antes del proceso de cristalización.

Experimento		Comp. real	pH (gel)	T(°C)	Tiempo	ρ (sólido)
Mg-bpm	-1	1,0:0,89:1,0:0,22:40,0	3,88	150	24 h	16,8 %
	-3				72 h	20,9 %
Mg-mFbpm	-1	1,0:0,89:1,0:0,22:40,0	2,87	150	24 h	18,2 %
	-3				72 h	14,2 %
Mg-oFbpm	-1	1,0:0,89:1,0:0,22:40,0	3,56	150	41 h	18,3 %
	-3				72 h	17,4 %
Co-bpm	-1	1,0:0,89:1,0:0,22:40,0	---	150	24 h	---
Co-mFbpm	-1	1,0:0,89:1,0:0,22:40,0	3,32	150	24 h	19,9 %
Co-oFbpm	-1	1,0:0,89:1,0:0,22:40,0	---	150	24 h	17,9 %
Zn-bpm	-1	1,0:0,89:1,0:0,22:40,0	2,80	150	24 h	16,9 %
Zn-mFbpm	-1	1,0:0,89:1,0:0,22:40,0	3,19	150	24 h	20,5 %
Zn-oFbpm	-1	1,0:0,89:1,0:0,22:40,0	3,22	150	24 h	20,2 %
V-bpm	-1	1,0:1,0:0,89:0,22:40,0	2,92	150	24 h	15,0 %
V-mFbpm	-1	1,0:1,0:0,89:0,22:40,0	3,00	150	24 h	19,1 %
V-oFbpm	-1	1,0:1,0:0,89:0,22:40,0	3,15	150	24 h	19,2 %

7.4.1.2. Caracterización de los materiales microporosos.

La nomenclatura de las muestras incluye los distintos ADEs empleados (bpm, mFbpm o oFbpm), precedido por el tipo de metal dopante que se ha incorporado (Mg: magnesio; Co: cobalto; Zn: zinc y V: vanadio) y seguido por el tiempo de cristalización del experimento, 1 ó 3 días.

a) Sólidos MgAPO.

En la Figura 7.46 se presentan los diagramas de difracción de rayos X obtenidos con los distintos derivados. Los tres derivados son capaces de dirigir eficientemente la síntesis del MgAPO-5, obteniendo materiales con una elevada cristalinidad. No obstante, se observan unas reflexiones muy poco intensos que no pertenecen a la estructura inorgánica AFI, a un ángulo 2θ de 18,2 y 20,2°, especialmente en la muestra Mg-bpm-1. La asignación de estas reflexiones no está clara por el momento: podría deberse a la presencia de algún tipo de fase densa tipo fosfato de magnesio. No obstante, estas reflexiones también podrían provenir de algún tipo de ordenamiento del magnesio (si se diera) o del orgánico ocluido en el interior de la estructura. No se han observado diferencias notables al aumentar el tiempo de cristalización de 1 a 3 días. Tampoco se han observado diferencias apreciables en los parámetros refinados de la celda unidad al usar los distintos agentes orgánicos; estos valores son similares a los de los MgAPO-5 obtenidos con los derivados de la bencilpirrolidina.

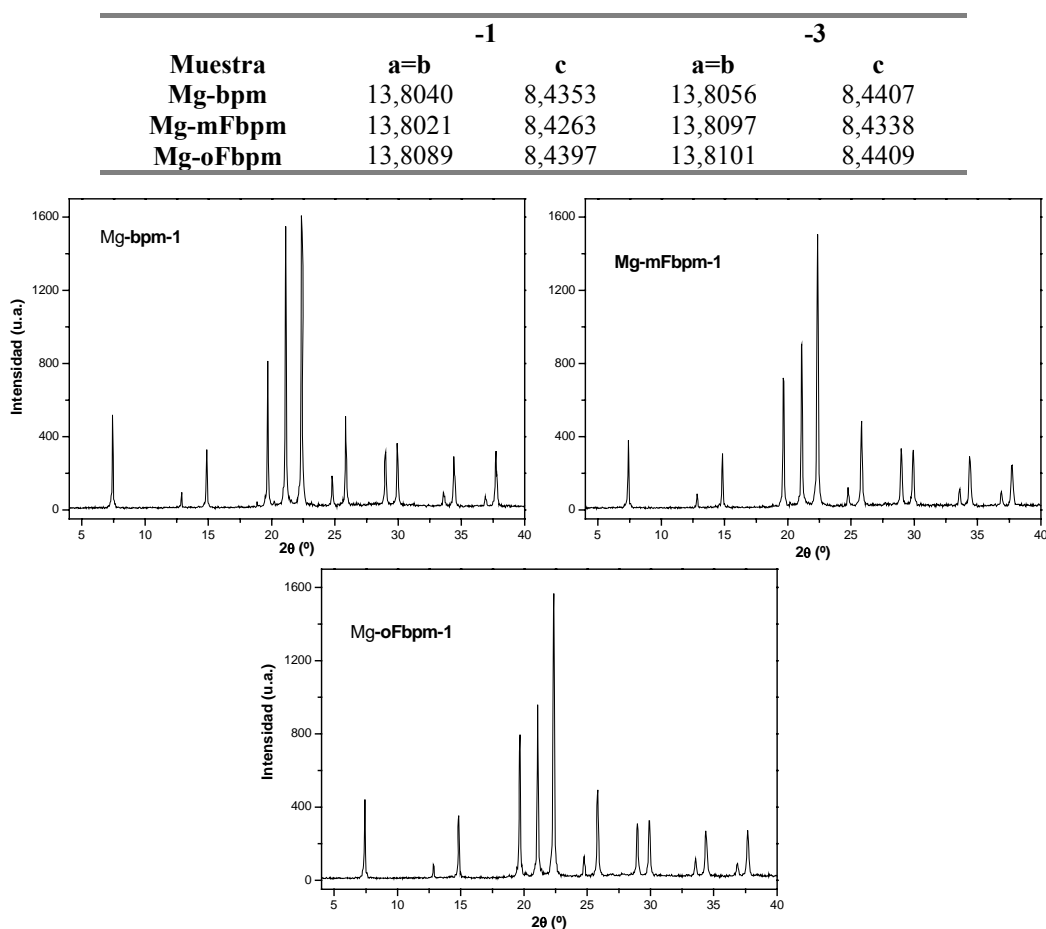


Figura 7.46. DRX de los sólidos MgAPO obtenidos tras 24 horas de cristalización a 150 °C con los distintos derivados del bpm. Arriba: parámetros refinados de la celda unidad.

Tabla 7.11. Análisis químicos (% en peso) de las muestras de MgAPO-5. Se realizaron los análisis por duplicado. *: Valor teórico entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*
Mg-bpm-1	4,75	1,68	0,86	6,4 (12)
	6,06	1,63	0,91	7,8 (12)
Mg-mFbpm-1	6,37	1,31	0,93	8,0 (12)
	6,32	1,34	0,88	8,4 (12)
Mg-oFbpm-1	6,68	1,44	0,91	8,6 (12)
	6,86	1,42	0,93	8,6 (12)

Los análisis químicos de C, H y N se presentan en la Tabla 7.11. Se observa una relación muy baja de C/N, lo que en principio sugeriría que las moléculas se han degradado durante el proceso de síntesis hidrotermal. Sin embargo, como ya sucedió anteriormente, esta

baja relación probablemente se deba a una combustión incompleta del orgánico al realizar la medida, provocada por el gran tamaño de los cristales. Por tanto la integridad de las moléculas orgánicas será comprobada por ^{13}C -CP-MAS-RMN.

Muestra	total	agua	agua coordinada	hidroxilos ^a	orgánico				Empaquetam. moléc./c.u.
					1 ^a	2 ^a	3 ^a	Total ^b	
Mg-bpm-1	13,99	0,14	1,41	1,69	1,42	2,35	8,67	10,75	1,0
Mg-mFbpm-1	14,21	0,22	1,46	1,84	1,31	2,70	8,52	10,69	0,9
Mg-oFbpm-1	14,56	0,14	1,22	1,88	1,36	2,50	9,34	11,32	0,9

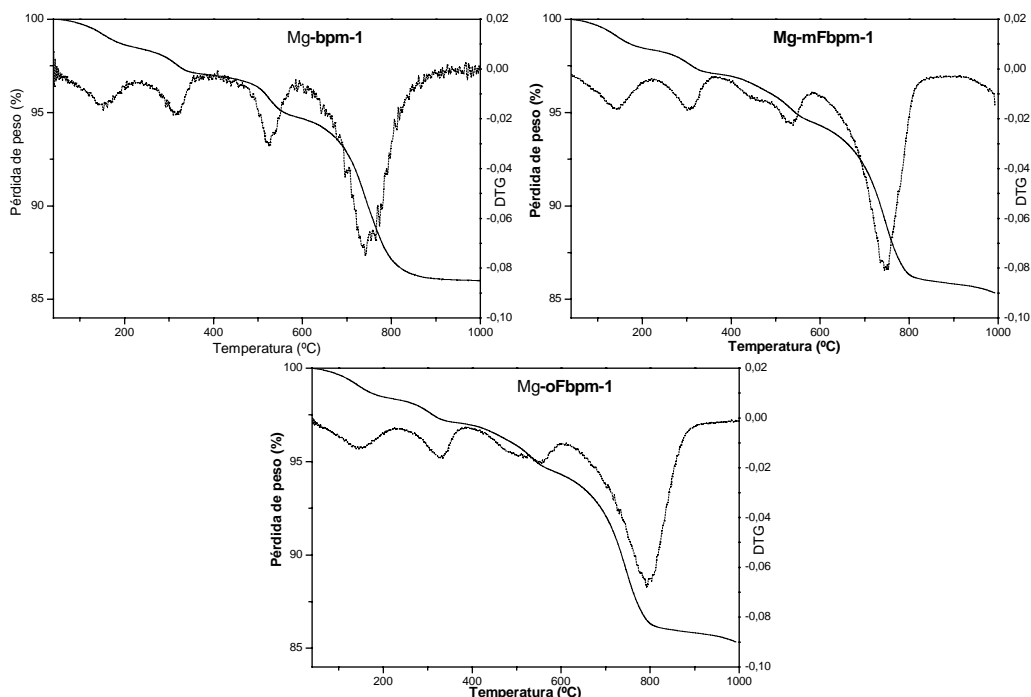


Figura 7.47. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de MgAPO-5. Arriba: % de pérdidas de peso de las distintas muestras. Se consideró % de agua la pérdida hasta 85 °C, de agua coordinada entre 85 y 230 °C, la primera etapa de pérdida de orgánico entre 230 y 385 °C, la segunda entre 385 y 600 °C y la tercera entre 600 y 900 °C; ^a: la pérdida de hidroxilos se calculó a partir de los ATG de las muestras calcinadas (pérdida de peso a temperaturas superiores a 230 °C); ^b: el % total de pérdida de orgánico se calculó como la suma de las pérdidas de las tres etapas menos la pérdida de hidroxilos.

Se realizaron ATG para estudiar el contenido de orgánico de las diferentes muestras (Figura 7.47). La pérdida total de peso es muy similar en los tres casos, aproximadamente del 14 %. De nuevo la presencia del magnesio conlleva una combustión del material orgánico a temperaturas más altas que en los materiales AlPO y SAPO. Se observa una

primera pérdida entre 85 y 230 °C correspondiente a la desorción de agua coordinada con el aluminio de la estructura. El contenido total de material orgánico es alrededor del 11 %. La desorción del material orgánico se produce en tres etapas bien diferenciadas, la primera entre 230 y 385°C, la segunda entre 385 y 600 °C y la tercera entre 600 y 1000 °C. La pérdida de peso en la tercera etapa, que se produce a una temperatura ~150-200 °C superior a la del AlPO y que, probablemente, se corresponde a la combustión del material orgánico polimerizado, es ligeramente superior en la muestra Mg-oFbpm-1, además de que su temperatura de desorción máxima es también mayor, lo que sugiere una mayor acidez de este material.

Los valores de empaquetamiento obtenidos, en torno a 1 molécula por c. u., son inferiores a los esperados a partir de los cálculos computacionales (1,33 moléculas por c. u.), e inferiores a los de los materiales SAPO. Esto se puede deber a que, incluso a temperaturas tan altas como 1000 °C, la combustión del material orgánico no haya sido completa. De hecho, al menos en las muestras Mg-mFbpm-1 y Mg-oFbpm-1, se observa que a 1000 °C no ha finalizado aún la desorción del material, pues parece que comienza otro pico de desorción a esa temperatura. Además, el color de la muestra tras los análisis es ligeramente grisáceo, lo cual sugiere que la combustión del material no se completó.

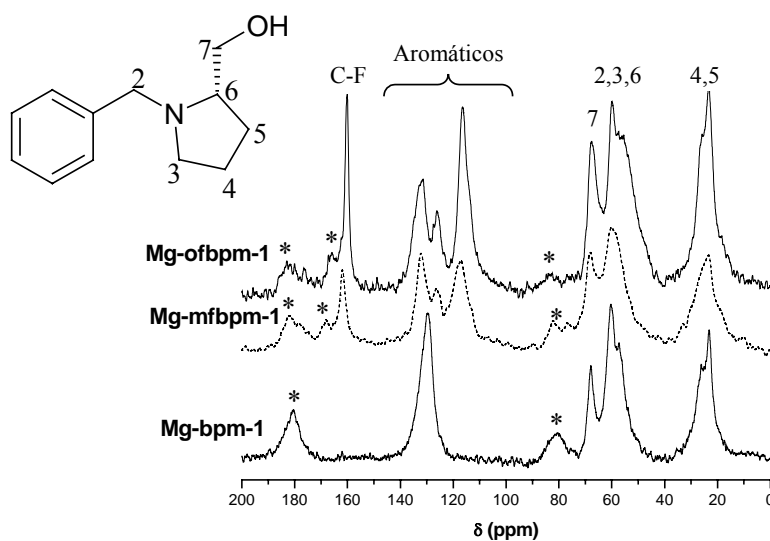


Figura 7.48. ¹³C-CP-MAS-RMN de las muestras de MgAPO: Mg-bpm -1 (abajo), Mg-mfbpm-1 (medio) y Mg-ofbpm-1 (arriba). *: bandas de rotación.

La resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotermal se confirmó por ^{13}C -CP-MAS-RMN (Figura 7.48). Se observan exactamente las mismas señales que aparecieron en los espectros de las muestras de AlPO y SAPO; su asignación se presenta en la misma figura. Estos resultados demuestran que las moléculas se incorporan íntegramente en el interior de la estructura microporosa, a pesar de los resultados obtenidos en los análisis elementales.

El contenido en magnesio de las tres muestras se determinó por espectrometría de emisión atómica (ICP-AES), obteniéndose unos valores alrededor de 1,2 átomos por c. u. (Tabla 7.12). Estos resultados se corresponden bien con la composición de magnesio en el gel, lo que sugiere una incorporación efectiva del magnesio en la estructura.

Tabla 7.12. Cantidad de magnesio por c. u. en los sólidos MgAPO-5, calculado por diferentes técnicas. *Obtenida por deconvolución tipo B (ver texto).

Muestra	Mg/c.u. ICP-AES	Mg/c.u. ^{31}P RMN*	Mg/c.u. EDX (valor medio)
Mg-bmp-1	1,16	1,09	0,93
Mg-mFbpm-1	1,21	1,03	1,12
Mg-oFbpm-1	1,20	0,95	1,11

Tabla 7.13. Cantidad de magnesio por c. u. en los sólidos MgAPO-5, determinado por SEM-EDX (átomos por c. u.: referido a 24 átomos T). Se muestran análisis de diferentes cristales. El valor medio se presentan en negrita

Mg-bpm-1			Mg-mFbpm-1			Mg-oFbpm-1		
Mg	Al	P	Mg	Al	P	Mg	Al	P
0,8	11,3	11,8	1,0	11,9	11,0	0,8	11,1	12,1
0,9	9,8	13,4	1,3	11,1	11,6	1,0	10,5	12,5
0,9	11,3	11,8	0,9	10,1	13,0	1,3	11,2	11,5
0,9	11,5	11,7	1,2	10,4	12,3	0,8	11,3	11,9
0,8	12,0	11,3	1,3	11,5	11,2	1,3	11,0	11,7
1,4	11,2	11,4	0,7	10,6	12,7	1,0	11,1	11,9
0,8	11,5	11,7	1,2	11,5	11,3	1,3	11,5	11,2
0,9	11,4	11,7	0,7	11,3	12,0	1,1	10,2	12,7
0,9	11,2	11,9	1,0	12,0	11,0	1,1	10,7	12,2
			0,8	11,2	12,0	1,0	11,2	11,8
			1,2	10,8	12,1	1,3	12,3	10,5
			1,1	11,1	11,8			
			1,3	11,0	11,7			
			1,1	10,9	12,0			
			1,2	11,4	11,4			
			1,6	11,9	10,5			
			1,1	10,9	12,0			
0,9	11,2	11,8	1,1	11,2	11,7	1,1	11,1	11,8

La composición y la homogeneidad de las muestras se determinaron por SEM-EDX, analizando la composición de cristales independientes (Tabla 7.13). Se observa que las muestras son relativamente homogéneas, obteniendo un contenido en magnesio en torno a 1,0 átomo por c. u. El contenido en magnesio de las tres muestras es ligeramente inferior que el obtenido por análisis elemental.

La incorporación del magnesio en la red estructural de los sólidos MgAPO-5 se estudió por espectroscopía de ^{31}P -MAS-RMN (Figura 7.49). Como en casos anteriores, se observan dos señales principales a -30 y -24 ppm, la primera de mayor intensidad, correspondientes a entornos de fósforo tetraédrico P(4Al, 0Mg) y P(3Al, 1Mg), respectivamente. Se observa también un hombro en torno a -15 ppm. Se realizó la deconvolución de las señales para estimar el contenido de cada uno de los entornos del fósforo. De nuevo la deconvolución de tipo A, considerando los entornos P(2Al, 2Mg) y P(1Al, 3Mg), da lugar a un contenido en magnesio excesivamente alto (Tabla 7.14).

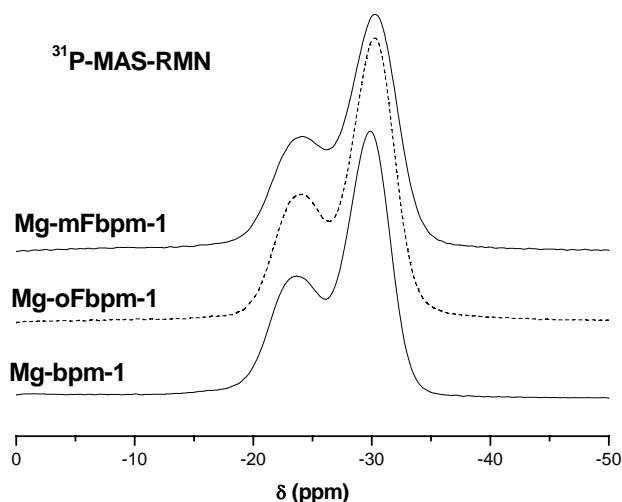


Figura 7.49. ^{31}P - MAS-RMN de las muestras de MgAPO: Mg-bpm -1 (abajo), Mg-oFbpm-1 (medio-línea punteada) y Mg-mFbpm-1 (arriba).

Tabla 7.14. Deconvolución de tipo A de las señales de los espectros de ^{31}P -MAS-RMN. Se presenta la posición de los picos y el área relativa.

Muestra (Deconvolución)	P (4Al)		P (3Al, 1Mg)		P (2Al, 2Mg)		P (1Al, 3Mg)		Mg/ c. u.
	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	
Mg-bpm-1 (A)	-29,8	58,3	-23,9	32,9	-20,0	5,1	-6,0	3,7	1,63
Mg-mFbpm-1 (A)	-30,3	56,7	-24,2	35,5	-20,3	6,8	-6,7	1,0	1,56
Mg-oFbpm-1 (A)	-30,2	60,8	-24,1	33,0	-20,2	4,7	-6,7	1,6	1,42

Se realizó por tanto la deconvolución de tipo B, descrita en capítulos anteriores, donde se consideran tres señales para P(4Al, 0Mg), P(3Al, 1Mg) y fósforo no zeolítico (PX) (Tabla 7.15). El contenido de magnesio estructural calculado de esta manera concuerda con los valores obtenidos por ICP-AES y SEM-EDX. El contenido en magnesio estructural es ligeramente inferior al que se obtuvo en las muestras de MgAPO-5 obtenidas con la bencilpirrolidina y sus derivados. Este valor se corresponde bien con el contenido en moléculas orgánicas, lo que confirma de nuevo la incorporación pareja del magnesio y las moléculas orgánicas. La presencia de fósforo no zeolítico y fósforo asociado a grupos OH (PX) es menor que en la serie de muestras obtenidas con bencilpirrolidina y con dibencildimetilamonio. Estos espectros demuestran la incorporación del magnesio en la red estructural del MgAPO-5.

Tabla 7.15. Deconvolución de tipo B de las señales de los espectros de ^{31}P -MAS-RMN. Se presenta la posición de los picos y el área relativa.

Muestra (Deconvolución)	P (4Al)		P (3Al, 1Mg)		P-X		Mg/c. u.
	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	
Mg-bpm-1 (B)	-29,8	58,5	-23,8	36,2	-11,3	5,3	1,09
Mg-mFbpm-1 (B)	-30,3	62,7	-24,0	34,2	-11,9	3,1	1,03
Mg-oFbpm-1 (B)	-30,2	66,0	-24,0	31,8	-11,8	2,3	0,95

Finalmente, se observa de nuevo que las proporciones relativas de las señales de los diferentes entornos no se corresponden con las obtenidas por la distribución binomial, lo que evidencia que el magnesio no se distribuye al azar en estos materiales: las señales de los entornos de fósforo con un alto contenido en magnesio (dos o más átomos) tienen una menor intensidad, prueba evidente de la menor estabilidad de este tipo de entornos.

Los resultados de espectroscopía de ^{27}Al se presentan en la Figura 7.50. Se observa una banda principal en todos los casos en torno a 37 ppm, correspondiente a la frecuencia de resonancia de los átomos de aluminio tetraédrico en la estructura AFI. Aparece también en los tres casos una banda a 7 ppm, que parece más intensa en la muestra Mg-oFbpm-1, y se atribuye a la presencia de pseudoboehmita sin reaccionar o de aluminio pentacoordinado, coordinado con una sola molécula de agua. Las muestras obtenidas con los ADEs fluorados presentan una banda en torno a -13 ppm característica de la presencia de aluminio en coordinación octaédrica (con dos moléculas de agua).

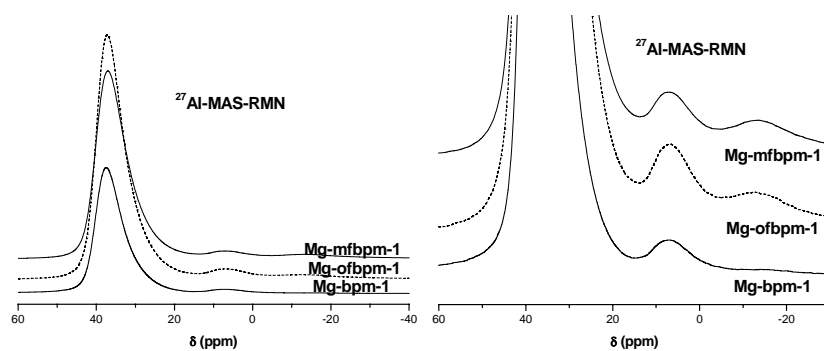


Figura 7.50. ^{27}Al -MAS-RMN de las muestras de MgAPO: Mg-bpm-1 (abajo), Mg-oFbpm-1 (mediolínea punteada) y Mg-mFbpm-1 (arriba).

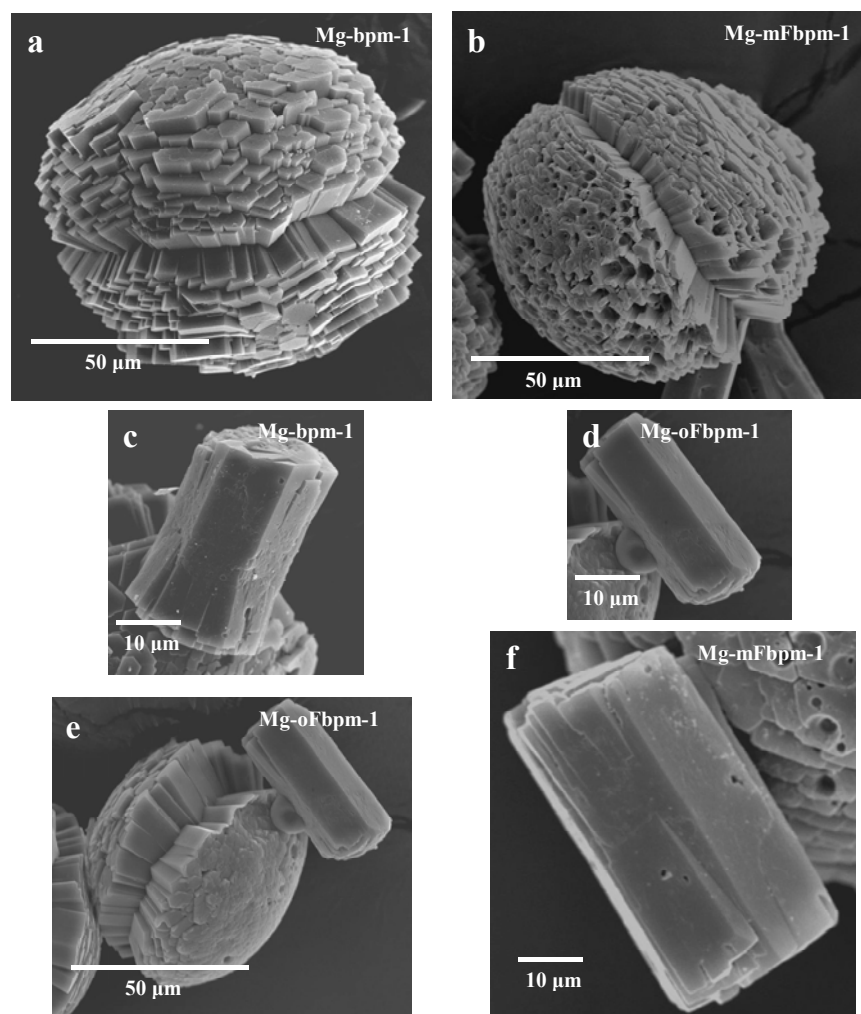


Figura 7.51. Micrografías SEM de las muestras, en las que se muestran los dos tipos de morfologías cristalinas que aparecen. Las micrografías a, b y e son x1000 aumentos, y las c, d y f x1200.

Por último se estudió la morfología cristalina por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 7.51: página anterior). Al igual que en el caso de los materiales obtenidos con la bencilpirrolidina, se observa en las tres muestras dos tipos de morfología cristalina diferentes, una en forma de agregados de prismas hexagonales (a, b y e), y otra en forma de grandes prismas hexagonales (50-80 μm) (c, d y f).

Estos resultados demuestran que los tres derivados son capaces de dirigir eficientemente la síntesis del MgAPO-5. No se encontraron diferencias importantes al usar los distintos derivados fluorados, al menos en cuanto a la cristalinidad de los materiales, a diferencia de lo que ocurrió con los materiales SAPO. De nuevo la presencia de dopantes, en este caso de magnesio, influye de manera decisiva en el efecto del flúor sobre la capacidad de las moléculas orgánicas para dirigir la síntesis de materiales microporosos.

b) Sólidos CoAPO.

En la Figura 7.52 se presentan los resultados de difracción de rayos X de los materiales obtenidos cuando se introduce cobalto en el gel. Únicamente cuando se usa el derivado orto-fluorado se obtiene CoAPO-5 muy cristalino y como única fase principal: este sólido presenta un color azul muy intenso, propio del cobalto en coordinación tetraédrica, lo que sugiere que el cobalto se ha incorporado en la estructura AFI. Con los derivados no-fluorado y meta-fluorado se obtiene un sólido compuesto por una mezcla de partículas azules y rosadas, que corresponde a CoAPO-5 (el sólido azul), y a otra fase (el sólido rosado), que no ha sido identificada, pero que parece ser algún tipo de fase densa, puesto que sus reflexiones principales aparecen a ángulos 2θ de 20,3 y 21,5°; el color rosado de esta fase sugiere que contiene cobalto en coordinación octaédrica. Estas reflexiones podrían proceder de la presencia de tridimita en la muestra, que suele cristalizar en estos sistemas como fase competente², o bien de algún tipo de fosfato denso de cobalto. Se observan además reflexiones adicionales a ángulos 2θ de 27,2, 28,2 y 35,4°; las dos primeras se pueden observar también en la muestra Co-oFbpm-1, aunque de menor intensidad. Esto parece indicar que estas reflexiones a 27,2 y 28,2 deben provenir de una fase diferente a la fase densa previamente mencionada, pues aparecen también en el caso de la muestra Co-oFbpm-1, mientras que no lo hacen las otras tres reflexiones. Así, en presencia de cobalto en el material, parece que el ADE más efectivo es el orto-fluorado, a diferencia de lo que

ocurrió cuando había silicio o magnesio. Los parámetros refinados de la celda unidad de la estructura AFI en la muestra Co-oFbpm-1 son 13,7717 (“a”=“b”) y 8,4265 (“c”) Å.

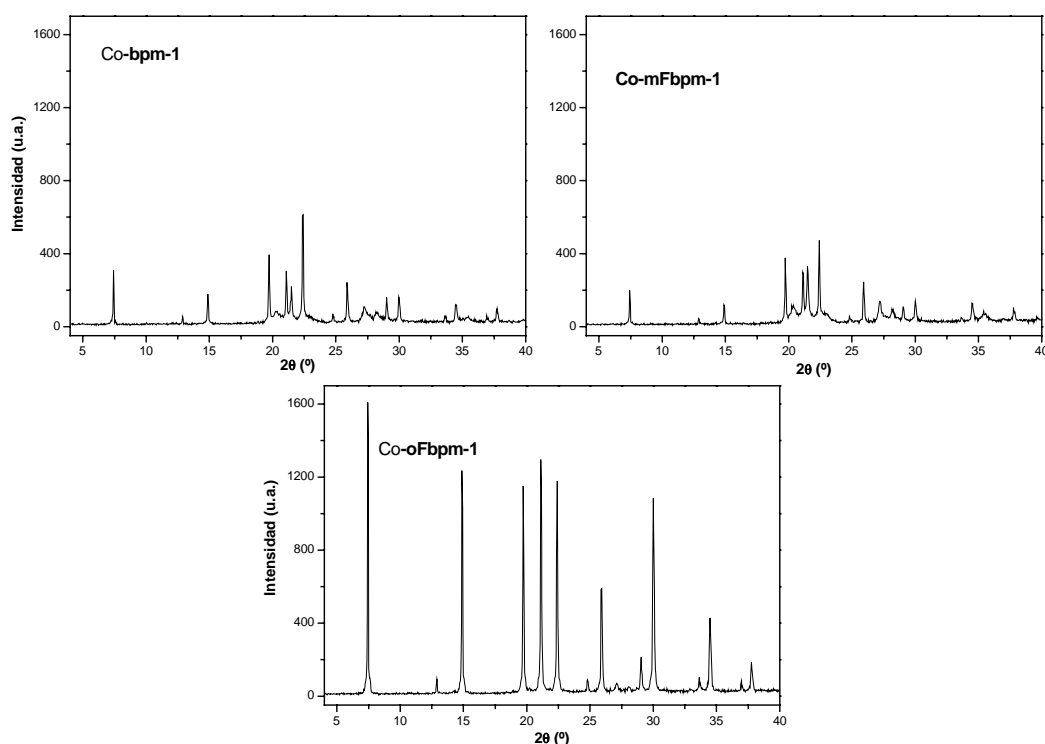


Figura 7.52. DRX de los sólidos CoAPO obtenidos tras 24 horas de cristalización con los distintos derivados del bpm.

Tabla 7.16. Análisis químicos de las muestras de CoAPO-5; *: valor teórico entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*
Co-bpm-1	5,24	1,21	0,63	9,7 (12)
Co-mFbpm-1	3,85	0,90	0,46	9,8 (12)
Co-oFbpm-1	8,43	1,37	0,96	10,2 (12)

Los análisis químicos de C, H y N se presentan en la Tabla 7.16. Se observa un menor contenido de orgánico en las muestras Co-bpm-1 y Co-mFbpm-1, lo cual está de acuerdo con la elevada densidad propuesta anteriormente de la fase desconocida, que probablemente no contendrá material orgánico en su interior. Las relaciones C/N son próximas a la relación teórica de la molécula, aunque ligeramente inferiores, debido

probablemente a una combustión incompleta del material orgánico presente en los cristales de la estructura AFI.

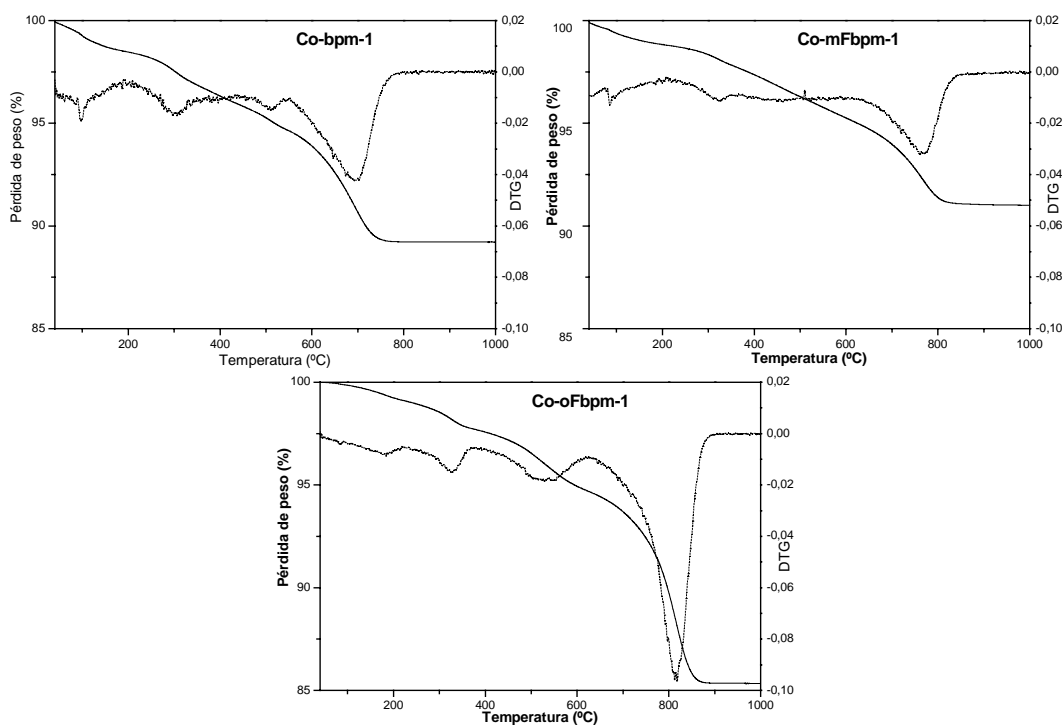


Figura 7.53. ATG de los sólidos CoAPO obtenidos tras 24 horas de cristalización con los distintos derivados del bpm. Línea continua: pérdida de peso (eje de la izquierda); línea punteada: DTG (eje de la derecha).

En la Figura 7.53 se presentan los análisis termogravimétricos de las tres muestras. Se observa que la pérdida de peso del material orgánico se produce de manera similar a la de los materiales MgAPO-5, en tres etapas diferenciadas. Las muestras Co-bpm-1 y Co-mFbpm-1 no presentan pérdidas de peso adicionales debido a la nueva fase, y sin embargo la pérdida total de peso es muy inferior a la de un material puro con estructura AFI (~10%). Esto sugiere que la nueva fase no contendrá moléculas orgánicas, como ya se comentó previamente. Las pérdidas de peso de la muestra Co-oFbpm-1 son 0,10 (agua: 40-85 °C), 0,84 (agua coordinada: 85-230 °C), 1,40 (primera etapa del orgánico: 230-385 °C), 2,97 (segunda etapa del orgánico: 385-625 °C) y 9,34 % (tercera etapa: orgánico polimerizado: 625-900 °C), que suman una pérdida total de peso del 14,65 %. La elevada temperatura de combustión del material orgánico en esa tercera etapa, superior a la

correspondiente en el AlPO-5, demuestra la acidez del material y, por tanto, sugiere que el cobalto se ha incorporado en la estructura del CoAPO-5. El empaquetamiento, calculado a partir de los datos de AE, es de 1,0 moléculas por c. u.

El contenido en cobalto de la muestra Co-oFbpm-1 se determinó por ICP-AES, obteniéndose un valor de 1,0 átomos de cobalto por c. u., igual al empaquetamiento molecular.

La espectroscopía de ^{31}P -MAS-RMN se presenta en la Figura 7.54. Se observa una banda principal en los tres casos en torno a -30 ppm, correspondiente a la resonancia de los átomos de fósforo en la estructura AFI. Sin embargo, no se observa la aparición de ninguna otra banda de la estructura AFI debida a la presencia del cobalto. Esto se explica porque, al incorporarse cobalto en las estructuras AlPO, los núcleos de fósforo en la primera y tercera esfera de coordinación alrededor del cobalto no pueden ser detectados por RMN y se convierten en lo que se denomina como “núcleos invisibles a RMN”^{3,4}. En las muestras Co-bpm-1 y, sobre todo, Co-mFbpm-1 se observa la aparición de un hombro en torno a -38 ppm, que probablemente se deba a la frecuencia de resonancia de los átomos de fósforo en la fase desconocida, ya que no aparece en la muestra Co-oFbpm-1.

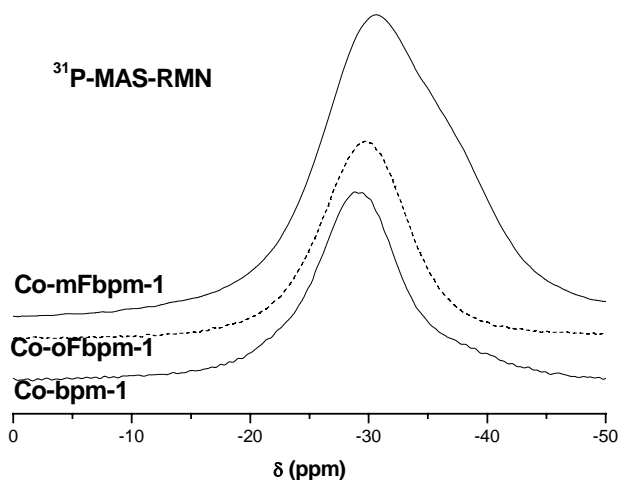


Figura 7.54. ^{31}P - MAS-RMN de las muestras de CoAPO: Co-bpm -1 (abajo), Co-oFbpm-1 (medio-línea punteada) y Co-mFbpm-1 (arriba).

En la Figura 7.55 se presentan la espectroscopía de RMN de ^{27}Al . Se observa una banda principal en torno a 37 ppm en la muestra Co-oFbpm-1 correspondiente al aluminio en coordinación tetraédrica de la fase AFI. Este pico se encuentra ligeramente desplazado en las

muestras Co-mFbpm-1 y Co-bpm-1, en torno a 35 ppm; por tanto, parece que esta banda engloba al aluminio tetraédrico de la fase AFI y también al de la otra fase densa. En los tres casos se observa además la aparición de la señal en torno a 8 ppm, correspondiente a aluminio pentacoordinado (con una sola molécula de agua) o a la presencia de pseudoboehmita sin reaccionar, y únicamente en la muestra Co-mFbpm-1 se observa la presencia de una señal muy poco intensa de aluminio octaédrico. Estos resultados sugieren que la fase no identificada ha de tratarse de un material compuesto probablemente de cobalto octaédrico, fósforo tetraédrico y aluminio tetraédrico.

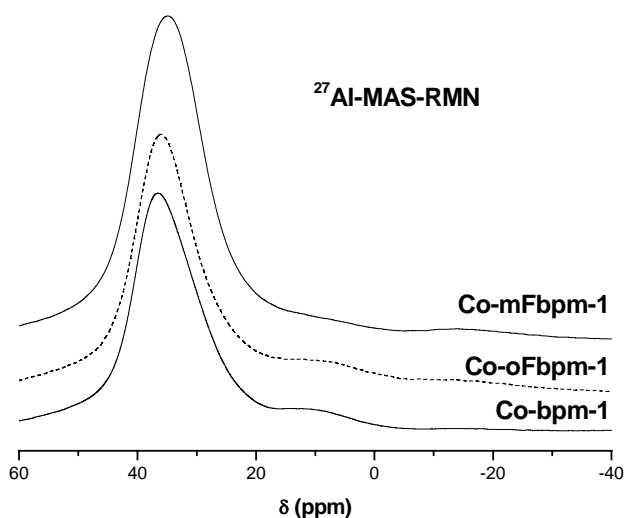


Figura 7.55. ^{27}Al -MAS-RMN de las muestras de CoAPO: Co-bpm-1 (abajo), Co-oFbpm-1 (medio-línea punteada) y Co-mFbpm-1 (arriba).

La naturaleza química del cobalto en estos materiales se determinó por espectroscopía de absorción UV (Figura 7.56). En los tres materiales CoAPO se observan tres bandas intensas centradas a 542, 580 y 625 nm, que se atribuyen a la transición $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(P)$ debida a la presencia de los iones divalentes de cobalto en coordinación tetraédrica, sustituido isomórficamente en la estructura del CoAPO-5^{5,6}. Estos resultados demuestran la incorporación del cobalto en las paredes de la red estructural AFI. Se observa además la presencia de otras dos bandas en la región entre 200 y 300 nm, que también aparecen en el material AlPO. Éstas pueden ser debidas a bandas de transferencia de carga entre el aluminio estructural y los átomos de oxígeno de la estructura o del agua, aunque también podrían proceder de la presencia de las moléculas aromáticas, capaces también de

absorber en esa región del espectro. La ausencia en todas las muestras de una banda a 520 nm indica que no hay cobalto octaédrico en los materiales⁷.

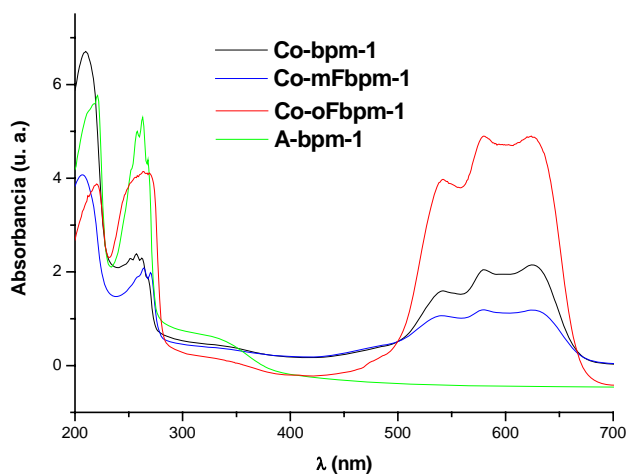


Figura 7.56. Espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa de las muestras de CoAPO. Se presenta también el espectro de la muestra A-bpm-1 para comparar.

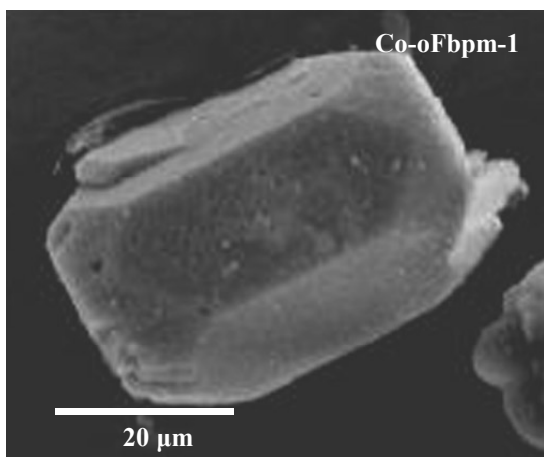


Figura 7.57. Micrografía SEM de un prisma hexagonal de la muestra Co-oFbpm-1.

Por último, se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) la morfología cristalina de la muestra Co-oFbpm-1 (Figura 7.57). Se observa la presencia del mismo tipo de agregados esféricos que para las muestras de MgAPO-5, además de prismas hexagonales grandes, como el que se muestra en la figura. No obstante, parece que en este caso la presencia de prismas hexagonales es más abundante que la de los agregados. Estos prismas tienen el tamaño adecuado para tratar de resolver la estructura del material

por difracción de rayos X de monocristal, análisis que se está llevando a cabo en la actualidad.

Los resultados demuestran la mayor eficacia del derivado orto-fluorado para dirigir la síntesis de la estructura AFI cuando se incorpora cobalto en la red. Así, se comprueba de

nuevo que el efecto del flúor sobre la capacidad de las moléculas orgánicas para dirigir síntesis de estructuras microporosas depende de manera determinante de la composición del material, es decir, de los dopantes que se traten de incorporar en los materiales microporosos.

c) Sólidos ZnAPO.

A continuación se presenta la caracterización de los materiales obtenidos a partir de geles que contenían zinc.

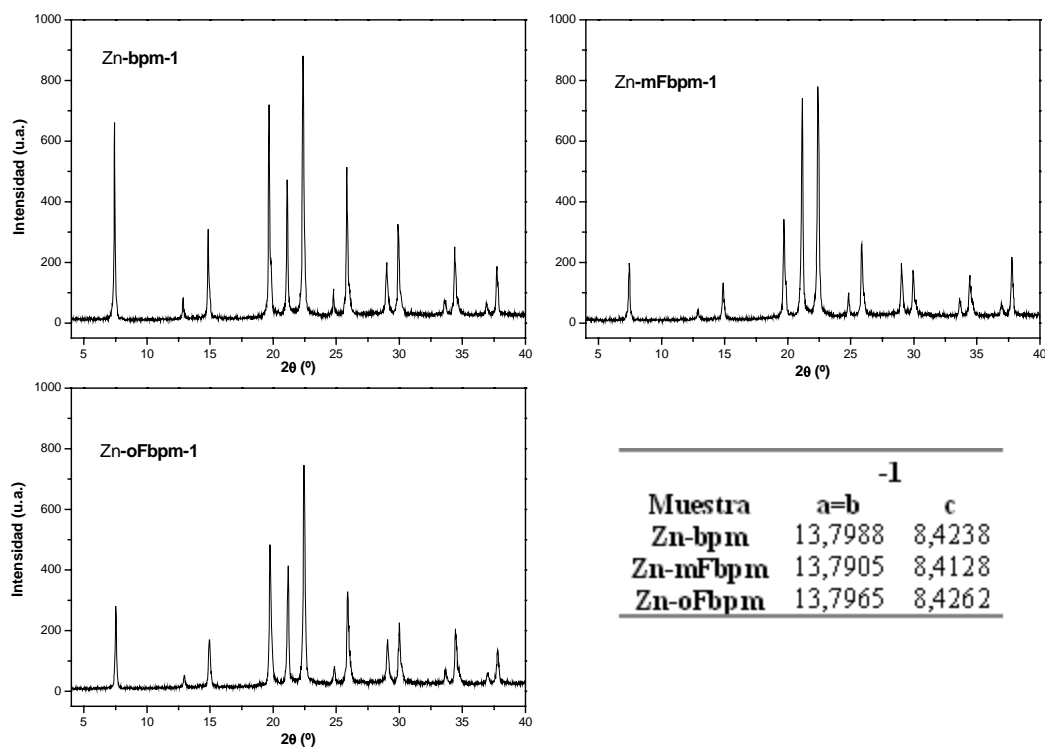


Figura 7.58. DRX de los sólidos ZnAPO obtenidos tras 24 horas de cristalización a 150 °C con los distintos derivados del bpm. Abajo-derecha: parámetros refinados de la celda unidad.

Los diagramas de difracción de rayos X se presentan en la Figura 7.58. Con los tres derivados se obtiene el patrón de difracción característico de la fase AFI, sin diferencias apreciables entre los tres casos. No se observan reflexiones de fases diferentes a los del ZnAPO-5. Las cristalinidades son también muy similares en los tres casos. Al igual que ocurrió con los materiales MgAPO, los tres derivados son capaces de dirigir eficientemente la síntesis de la fase AFI cuando el zinc está presente en el gel. Los parámetros refinados de

la celda unidad son muy similares en los tres casos entre sí y semejantes a los de los materiales MgAPO y CoAPO, con el parámetro “a” (y “b”) ligeramente superiores a los de los materiales AlPO.

Tabla 7.17. Análisis químicos de las muestras de ZnAPO-5; *: valor teórico entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*	% orgánico
Zn-bpm-1	10,53	1,88	1,11	11,1 (12)	14,0
Zn-mFbpm-1	10,17	1,69	1,10	10,8 (12)	14,8
Zn-oFbpm-1	10,08	1,71	1,08	10,9 (12)	14,6

La resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotermal y su incorporación en el interior de la estructura del ZnAPO-5 se comprobó por análisis elemental (Tabla 7.17). Los contenidos en carbono de las tres muestras son muy similares, y las relaciones C/N, en torno a 11, son próximas a la relación teórica de 12. Así, se confirma que las moléculas se han incorporado sin degradarse en el interior de los materiales microporosos.

Los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 7.59. Destaca la presencia de una pérdida de peso a temperaturas muy altas, en torno a 1000 °C, en las muestras Zn-oFbpm-1 y, especialmente, en la Zn-bpm-1, pero no se observa en la muestra Zn-mFbpm-1. Sin embargo, en esta última muestra la pérdida de peso total es muy superior, correspondiendo a un valor aparente de contenido orgánico (suponiendo que toda la pérdida de peso a temperatura superior a 200 °C es material orgánico) de 16 %. Este valor correspondería a un empaquetamiento de 1,5 moléculas por c. u., valor que no se puede alcanzar en el interior de la estructura AFI. Esto parece indicar que, simultáneamente a la pérdida de orgánico, se produce otra pérdida de otro tipo de material, que podría corresponder a la sublimación de zinc metálico, que provendría de la reducción de Zn²⁺ por la materia orgánica (el contenido orgánico calculado de las muestras Zn-bpm-1 y Zn-oFbpm-1 no incluye la pérdida de peso a temperaturas en torno a 1000 °C).

Para comprobarlo, se realizaron análisis termogravimétricos en helio acoplados a un espectrómetro de masas (Figura 7.60). En este caso, al ser el gas portador el helio, los ATG son diferentes a los obtenidos previamente con aire. No existen diferencias notables entre los tres. Se observa una primera pérdida del catión bencilo a temperaturas entre 500 y 600 °C (masa 91 en la molécula no fluorada y 109 en las fluoradas). La pérdida de peso a temperaturas superiores a 700 °C se debe principalmente a la masa 44, que corresponde a CO₂, producto de la degradación del material orgánico ocluido (posiblemente polimerizado). No obstante, a temperaturas superiores a 900 °C también se observa una importante pérdida

de la masa 64, que podría corresponder a zinc (Zn^{+}) que se desorbe de la estructura. Esta pérdida del metal explicaría la elevada pérdida de peso a altas temperaturas observada en los ATG, que no puede corresponder exclusivamente a material orgánico. Se observa también en los tres casos una pérdida de peso menor de la masa 64 a temperaturas entre 400-700 °C, simultánea a la combustión del orgánico.

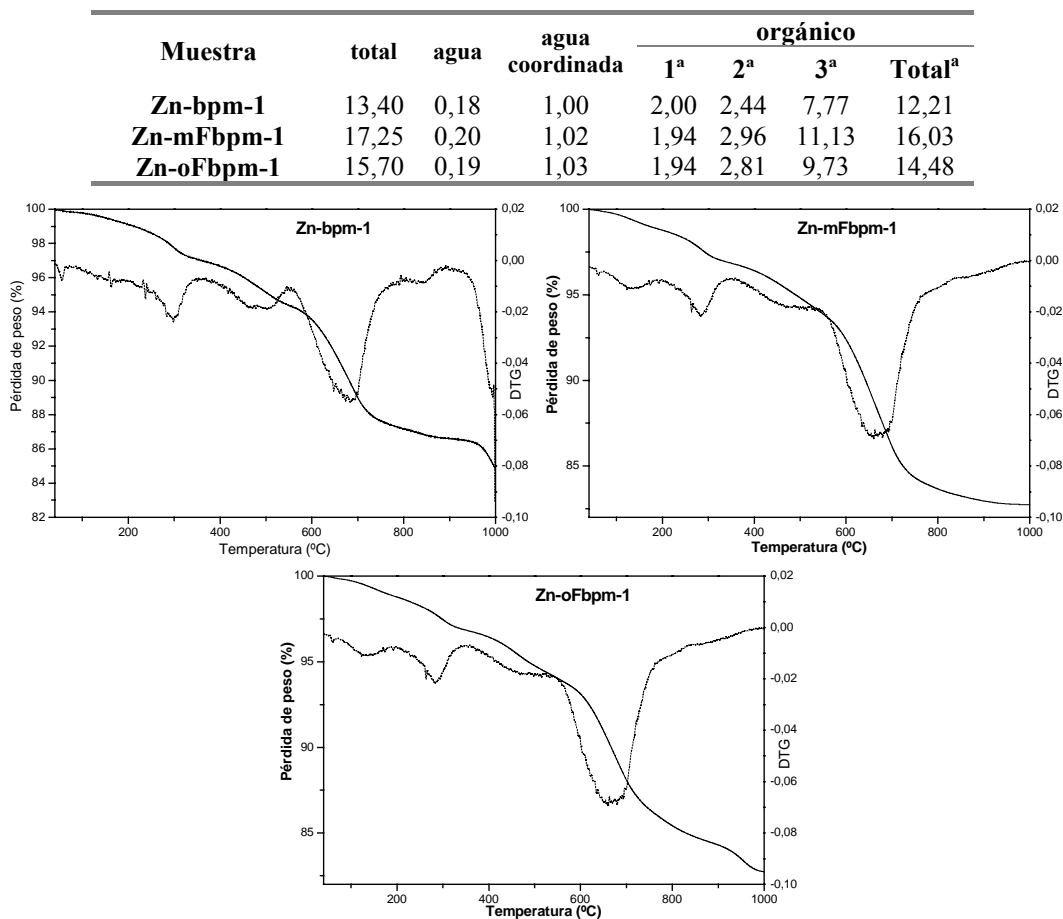


Figura 7.59. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de ZnAPO-5. Arriba: % de pérdidas de peso de las distintas muestras. Se consideró % de agua la pérdida hasta 85 °C, de agua coordinada entre 85 y 230 °C en Zn-bpm-1, y hasta 200 °C en Zn-mFbpm-1 y Zn-oFbpm-1, la primera etapa de pérdida de orgánico entre la temperatura final anterior y hasta 385 °C en Zn-bpm-1, o hasta 350 °C en Zn-mFbpm-1 y Zn-oFbpm-1, la segunda entre la temperatura final anterior y 550 °C y la tercera entre 550 y 900 °C en las muestras Zn-bpm-1 y Zn-oFbpm-1 y hasta 1000 en Zn-mFbpm-1; ^a: al % total de pérdida de orgánico no se le ha restado la pérdida correspondiente a hidroxilos.

Las pérdidas de peso (en los ATG-aire, Figura 7.59) correspondientes aparentemente al zinc son diferentes en las tres muestras: en la muestra Zn-mFbpm-1 se produce simultáneamente a la desorción del orgánico (a temperaturas entre 600 y 800 °C), mientras que en las muestras Zn-bpm-1 y Zn-oFbpm-1 se produce a temperaturas en torno a 1000 °C. Estas diferencias podrían indicar una diferente distribución del zinc en la estructura, y por tanto, diferente estabilidad del mismo en la red AFI.

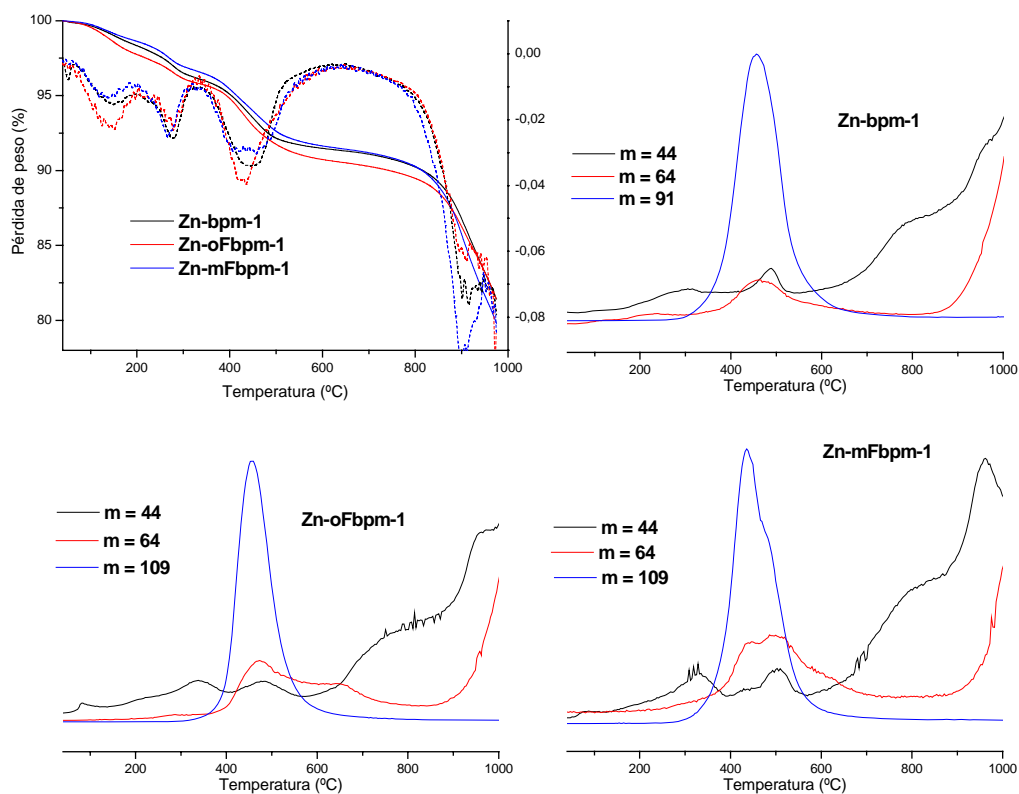


Figura 7.60. ATG-masas de las muestras de ZnAPO-5. Arriba-izquierda: ATG (en helio). Arriba-derecha: cuentas de los iones principales en la muestra Zn-bpm-1; abajo-izquierda: cuentas de los iones principales en la muestra Zn-oFbpm-1; abajo-derecha: cuentas de los iones principales en la muestra Zn-mFbpm-1.

La resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotérmal se confirmó por ¹³C-CP-MAS-RMN. Se presenta el espectro de la muestra Zn-bpm-1 como ejemplo (Figura 7.61), que demuestra la resistencia de esta molécula al proceso de síntesis hidrotérmal y su incorporación intacta en el interior de la estructura del ZnAPO-5 (la asignación de las bandas es la misma que en los materiales anteriores, y se presenta en la misma Figura 7.61).

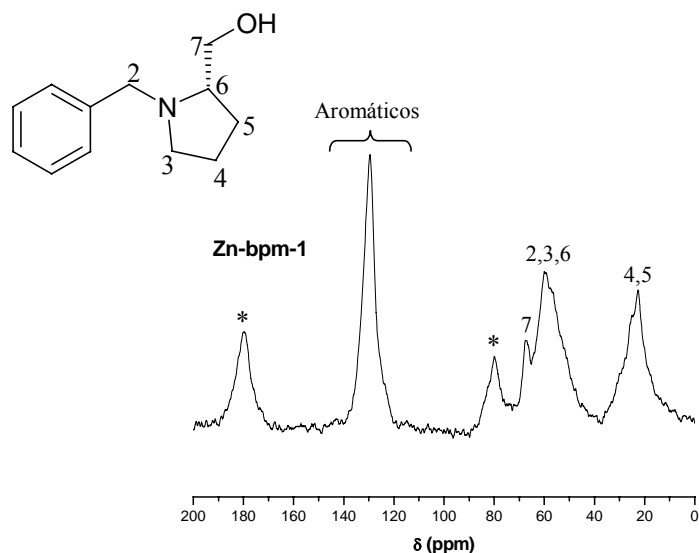


Figura 7.61. ^{13}C -CP-MAS-RMN de la muestra de Zn-bpm-1; *: bandas de rotación.

La composición y homogeneidad de las muestras se determinó por SEM-EDX, analizando la composición de diferentes cristales (Tabla 7.18). El contenido promedio en zinc es en torno a 1,2 átomos por c. u., aunque su distribución es relativamente heterogénea.

Tabla 7.18. Cantidad de zinc por c. u. en los sólidos ZnAPO-5 determinados por SEM-EDX (átomos por c. u., referido a 24 átomos T). Se muestran análisis de diferentes cristales. El valor medio se presenta en negrita.

Zn-bpm-1			Zn-mFbpm-1			Zn-oFbpm-1		
Zn	Al	P	Zn	Al	P	Zn	Al	P
0,9	11,9	11,2	1,3	12,1	10,6	1,1	11,3	11,5
0,7	11,8	11,5	1,0	12,1	10,8	1,0	11,6	11,4
0,7	11,8	11,6	1,6	11,6	10,8	1,5	11,3	11,2
1,5	10,9	11,6	0,9	12,1	11,0	0,9	11,1	11,9
0,9	11,5	11,6	0,7	12,0	11,3	1,0	11,8	11,2
0,8	11,8	11,4	1,0	12,0	11,0	0,9	11,8	11,3
0,6	12,3	11,1	1,6	11,5	10,8	1,3	10,7	12,0
1,8	11,0	11,3	1,4	10,9	11,7	1,4	11,0	11,6
1,6	10,9	11,4	1,1	11,2	11,7	1,8	11,1	11,1
			1,4	11,7	11,0	0,8	11,7	11,5
			1,8	11,3	10,9	1,1	10,8	12,0
			1,1	11,7	11,2	1,1	11,4	11,5
1,0	11,5	11,4	1,2	11,7	11,1	1,2	11,3	11,5

La incorporación de los átomos de zinc en la estructura AFI se estudió por ^{31}P -MAS-RMN (Figura 7.62). Se observan dos bandas diferenciadas a -30 y -22 ppm

correspondientes al fósforo tetraédrico rodeado de 4 aluminios (P(4Al)) y a fósforo tetraédrico rodeado de un átomo de zinc (P(3Al, 1Zn)), respectivamente⁸. Esta última señal es una prueba evidente de que el zinc se ha incorporado en la estructura por sustitución isomórfica de aluminio. Se aprecia además la presencia de señales muy poco intensas a mayores desplazamientos, que podrían corresponder bien a entornos (P(2Al, 2Zn)) y (P(1Al, 3Zn)), o bien a fósforo no zeolítico o asociado a grupos OH, de la misma manera que en los materiales MgAPO. Se realizó por tanto los dos tipos de deconvoluciones A y B de los espectros para analizar los contenidos de zinc. La deconvolución de tipo A (Tabla 7.19) da lugar a unos contenidos en zinc estructural en torno a 2,0 átomos por c. u., valores que son notablemente superiores al contenido en zinc del gel y a los valores determinados por SEM-EDX, lo que sugiere de nuevo que ese hombro no corresponde a entornos de fósforo rodeado de varios átomos de zinc.

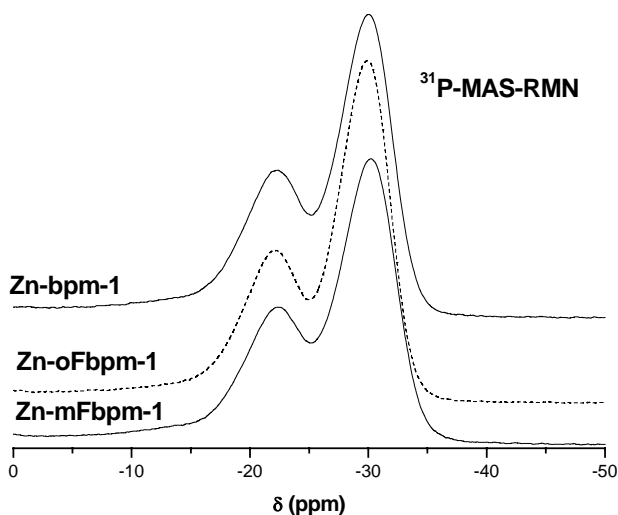


Figura 7.62. ^{31}P - MAS-RMN de las muestras de ZnAPO: Zn-bpm -1 (arriba), Zn-oFbpm-1 (medio-línea punteada) y Zn-mFbpm-1 (abajo).

Tabla 7.19. Deconvolución de tipo A de las señales de los espectros de ^{31}P -MAS-RMN de los materiales ZnAPO-5, con cuatro curvas correspondientes a los cuatro entornos P(nAl, mZn). Se presenta la posición de los picos y el área relativa.

Muestra (Deconvolución)	P (4Al)		P (3Al, 1Zn)		P (2Al, 2Zn)		P (1Al, 3Zn)		Zn/ c. u.
	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	
Zn-bpm-1 (A)	-29,9	55,1	-22,3	31,2	-16,0	6,4	-3,0	7,4	1,99
Zn-mFbpm-1 (A)	-30,1	56,2	-22,4	31,7	-15,2	5,8	-2,9	6,3	1,87
Zn-oFbpm-1 (A)	-29,8	55,6	-22,3	30,0	-16,6	7,3	-2,6	6,8	1,95

Se realizó por tanto la deconvolución de tipo B, donde el hombro en torno a -10 ppm se asocia a la resonancia de especies de fósforo no zeolítico o fósforo asociado a grupos OH (P-X) (Tabla 7.20).

Tabla 7.20. Deconvolución de tipo B de las señales de los espectros de ^{31}P -MAS-RMN con tres curvas correspondientes a los dos entornos P(4Al), P(3Al, Zn) y otra curva que engloba al fósforo no zeolítico y asociado a grupos POH (P-X). Se presenta la posición de los picos y el área relativa.

Muestra (Deconvolución)	P (4Al)		P (3Al, 1Zn)		P-X		Zn/c.u.
	Posic.	Área	Posic.	Área	Posic.	Área	
Zn-bpm-1 (B)	-29,9	50,7	-22,2	41,8	-8,9	7,4	1,25
Zn-mFbpm-1 (B)	-30,1	52,1	-22,4	39,9	-9,8	7,9	1,20
Zn-oFbpm-1 (B)	-29,8	52,2	-22,1	40,0	-7,3	7,8	1,20

En este caso los contenidos de zinc estructural, muy similar en las tres muestras, resultan en torno a 1,2 átomos por c. u., valores que se corresponden bien con los determinados por SEM-EDX. El contenido en zinc de estos materiales ZnAPO es ligeramente superior al contenido en magnesio de los MgAPO obtenidos con estas mismas moléculas. Además, la intensidad de la señal P-X, de fósforo no zeolítico o asociado a grupos OH, es ligeramente mayor que la de los materiales MgAPO.

La espectroscopía de ^{27}Al -MAS-RMN se presenta en la Figura 7.63. Se observa una señal principal a 37 ppm correspondiente al aluminio tetraédrico en la estructura AFI y otra a 8 ppm que se atribuye a la presencia de pseudoboehmita sin reaccionar o de aluminio pentacoordinado, por coordinación con una sola molécula de agua.

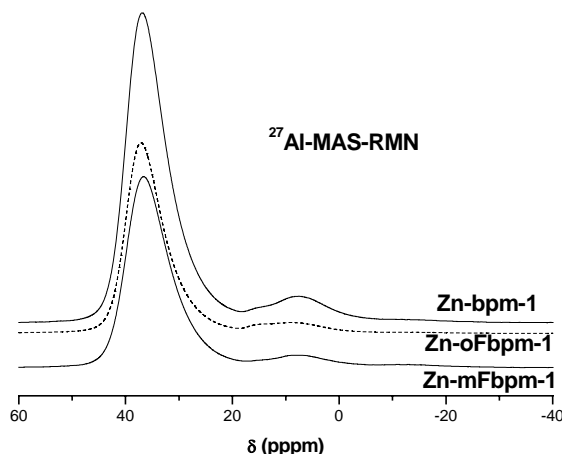


Figura 7.63. ^{27}Al -MAS-RMN de las muestras de ZnAPO: Zn-bpm-1 (arriba), Zn-oFbpm-1 (medio-línea punteada) y Zn-mFbpm-1 (abajo).

Finalmente, la morfología cristalina de los tres sólidos ZnAPO se presenta en la Figura 7.64. Se observan dos tipos de morfologías, una en forma de prismas truncados, y otra como agregados formados por cristales pequeños. Parece que la presencia de los prismas truncados es más abundante en las muestras Zn-bpm-1 y Zn-oFbpm-1.

Por tanto, se puede concluir los tres agentes orgánicos son capaces de dirigir la síntesis de la estructura AFI cuando se introduce zinc en el material microporoso, si bien parece que la distribución del zinc sí depende de la presencia del flúor en los ADEs.

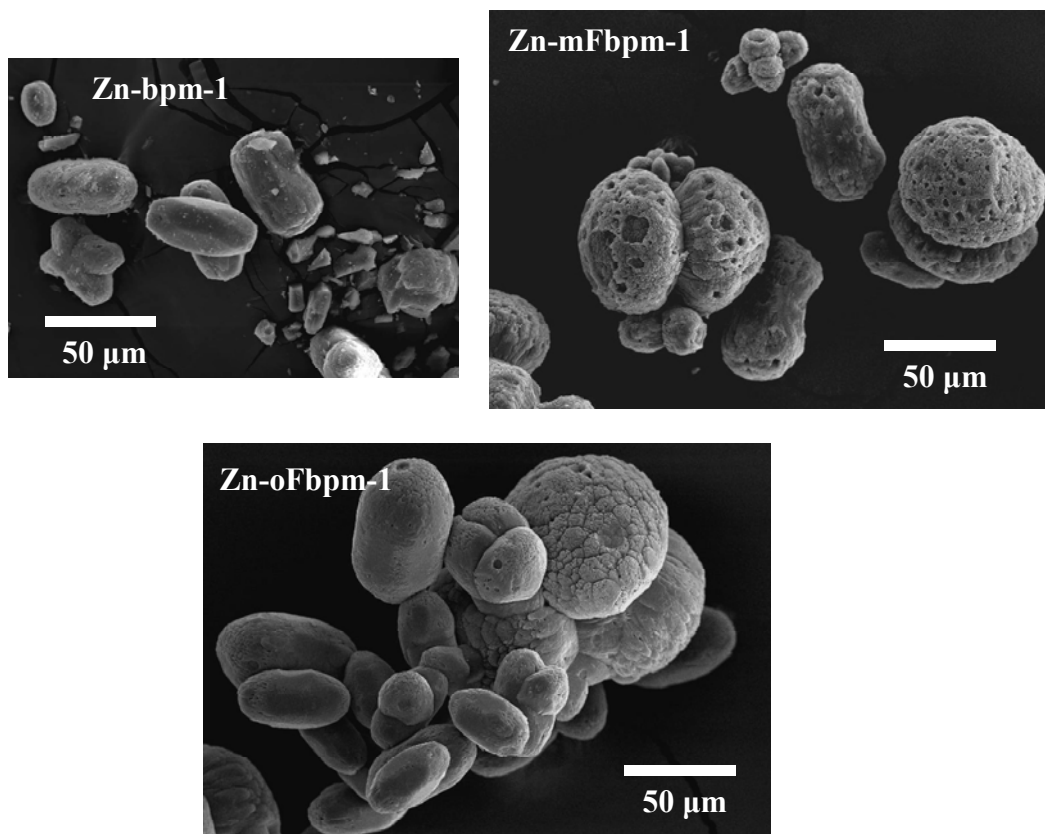


Figura 7.64. Micrografías SEM de las muestras ZnAPO (x400 aumentos).

d) Sólidos VAPO.

Por último, se estudió la incorporación del catión vanadio a la estructura AFI. Se obtuvo en todos los casos un polvo fino de color verde. En la Figura 7.65 se presentan los resultados de difracción de rayos X. Con los tres derivados se obtiene el material VAPO-5 como única fase, aunque su cristalinidad parece inferior a la de los materiales MeAPO-5. En

ningún caso se observan reflexiones a ángulos 2θ de 15,5, 20,3, 21,9 y 31,0°, lo que demuestra que no se ha formado la fase pentóxido de vanadio⁹. No se observan diferencias notables al usar los tres derivados. Los parámetros “a” (y “b”) de la celda unidad son ligeramente inferiores a los observados en los materiales MgAPO-5, mientras que el parámetro “c” es similar.

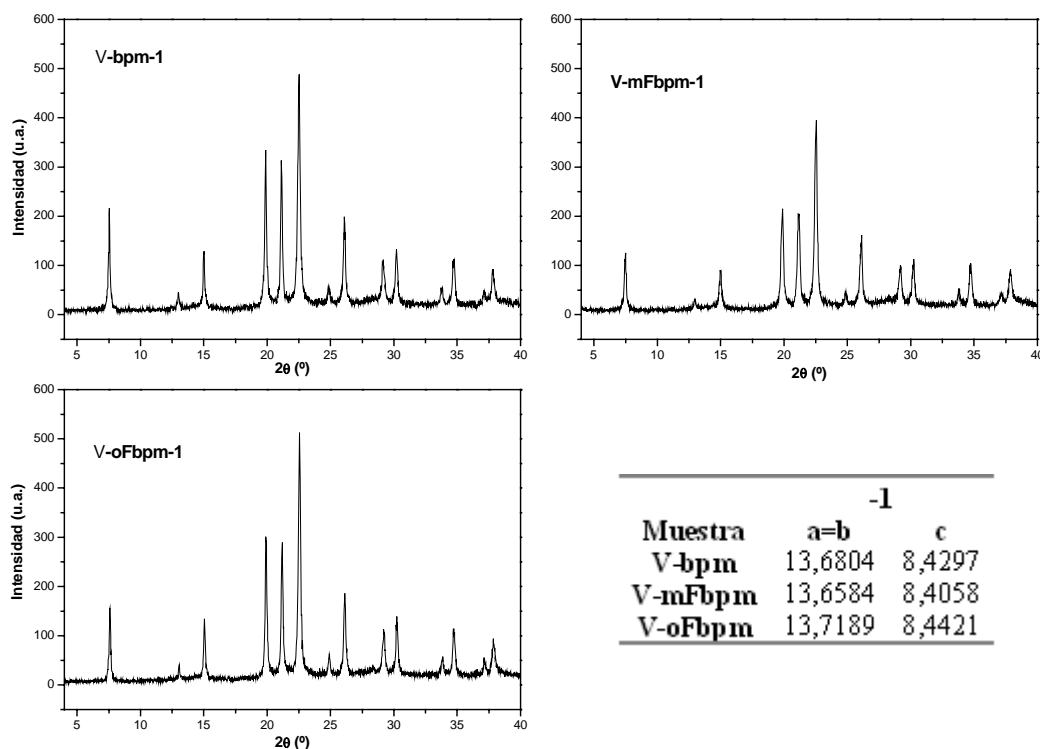


Figura 7.65. DRX de los sólidos VAPO obtenidos tras 24 horas de cristalización con los distintos derivados del bpm. Abajo-derecha: parámetros refinados de la celda unidad.

Tabla 7.21. Análisis químicos de las muestras de VAPO-5; *: valor teórico entre paréntesis; **: moléculas por c. u. entre paréntesis.

Muestra	C	H	N	C/N*	% orgánico**
V-bpm-1	9,32	1,92	0,97	11,2 (12)	12,36 (1,2)
V-mFbpm-1	7,63	1,76	0,83	10,7 (12)	11,07 (1,0)
V-oFbpm-1	8,83	1,70	0,96	10,7 (12)	12,82 (1,1)

La resistencia de las moléculas al tratamiento hidrotérmal en presencia de vanadio se demostró por análisis elemental de C, H y N, resultados que se presentan en la Tabla 7.21. La relación C/N es muy próxima a la teórica, lo cual sugiere que las moléculas se han

incorporado intactas en el interior de la estructura del VAPO-5. Los empaquetamientos calculados con estos datos son próximos a 1,1 moléculas por c. u.

Muestra	total	agua	agua coordinada	orgánico ^a	Empaquetam. moléc./c. u.
V-bpm-1	18,10	2,70	0,91	14,49	1,4
V-mFbpm-1	17,07	2,39	0,99	13,68	1,2
V-oFbpm-1	17,59	2,03	0,91	14,65	1,3

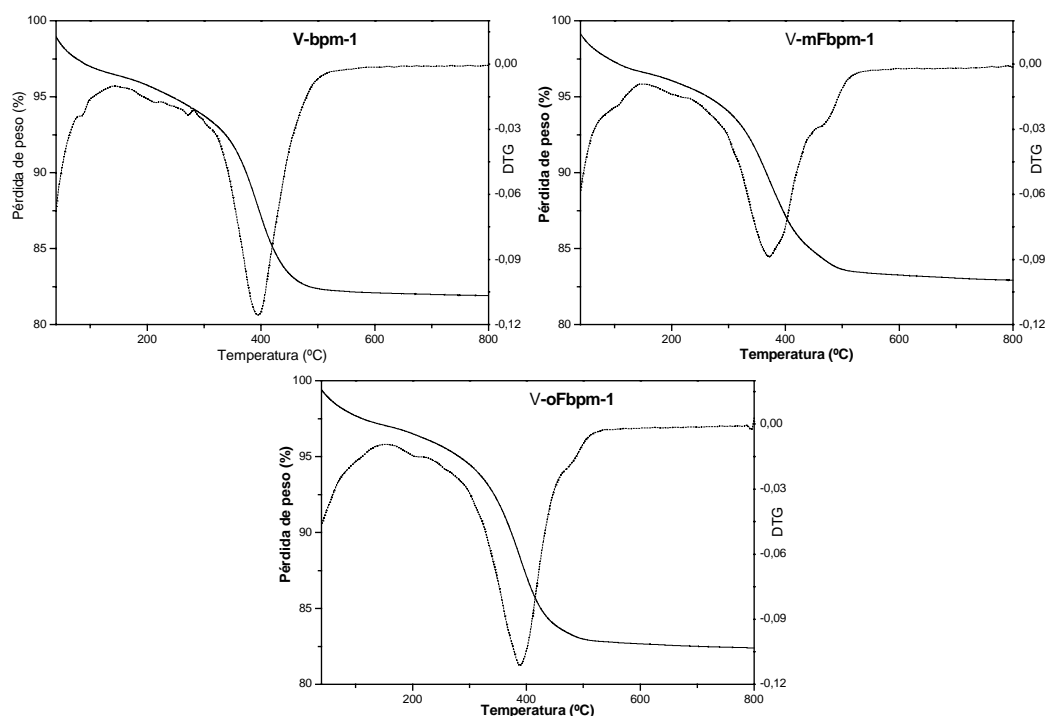


Figura 7.66. ATG (línea continua, eje de la izquierda) y DTG (línea punteada, eje de la derecha) de las muestras de VAPO-5. Arriba: % de pérdidas de peso de las distintas muestras. Se consideró % de agua la pérdida hasta 85 °C, de agua coordinada entre 85 y 150 °C y desorción de orgánico entre 150 y 800 °C; ^a: sin restar la pérdida correspondiente a la deshidroxilación.

Los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 7.66. Se observa en los tres casos un mayor contenido en agua que en las demás muestras de MeAPO-5 estudiadas, debido por tanto a la presencia de vanadio en el material. Cabe destacar la menor temperatura de combustión del orgánico (en torno a 400 °C), en comparación con el resto de materiales de estructura AFI obtenidos con estas moléculas, muy inferior incluso a la del material AlPO. Ésta es una prueba indirecta de la incorporación del vanadio en el interior de

la estructura, cuyo carácter oxidante produce una combustión más rápida del orgánico oculto en la estructura. No se observan diferencias notables entre los tres materiales obtenidos con los distintos derivados del bpm. El empaquetamiento calculado a partir de los datos de ATG es ligeramente superior al valor obtenido en los análisis elementales, debido a que no se ha restado la pérdida de peso correspondiente a procesos de deshidroxilación del material.

En la Figura 7.67 se presenta el análisis de ^{13}C -CP-MAS-RMN de la muestra V-bpm-1, que verifica la incorporación intacta de la molécula en el interior de la estructura.

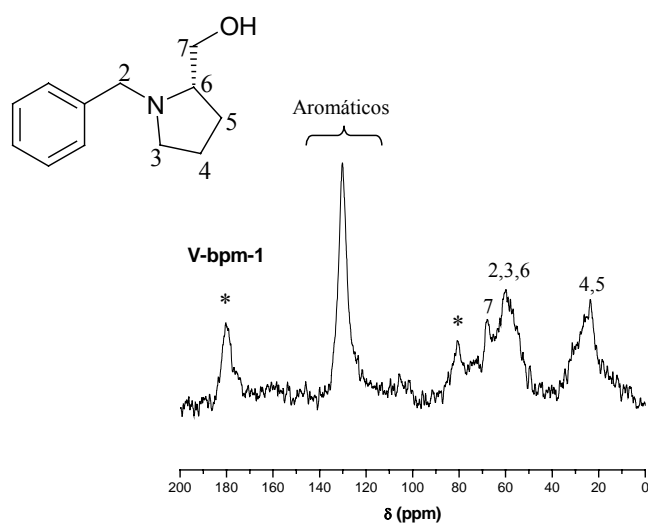


Figura 7.67. ^{13}C -CP-MAS-RMN de la muestra de V-bpm-1; *: bandas de rotación.

La espectroscopía de ^{31}P -MAS-RMN se presenta en la Figura 7.68. Se observa una banda ancha a -30 ppm con una ligera asimetría en la zona de campo bajo. Esta señal se atribuye a la presencia de fósforo tetraédrico rodeado de 4 átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación ($\text{P}(4\text{Al})$)¹⁰. El hecho de que no se observe la aparición de nuevas señales respecto a las de los materiales AlPO, ni un desplazamiento de la señal principal, ha llevado a algunos autores a sugerir que sólo existe un único modo de coordinación del fósforo en la estructura del VAPO-5. Esto querría decir que el entorno de coordinación de los átomos de fósforo no estaría influido por la introducción de vanadio, es decir, que el vanadio no se coordinaría con los átomos de fósforo y, por tanto, no sustituiría al aluminio. No obstante, otros autores han sugerido que la alta constante de acoplamiento dipolar con el electrón desapareado de las especies paramagnéticas de V^{4+} podría evitar la observación de

ciertos fenómenos en la resonancia del fósforo y, así, a pesar de los espectros, no se podría descartar la presencia de vanadio en los entornos de fósforo¹¹.

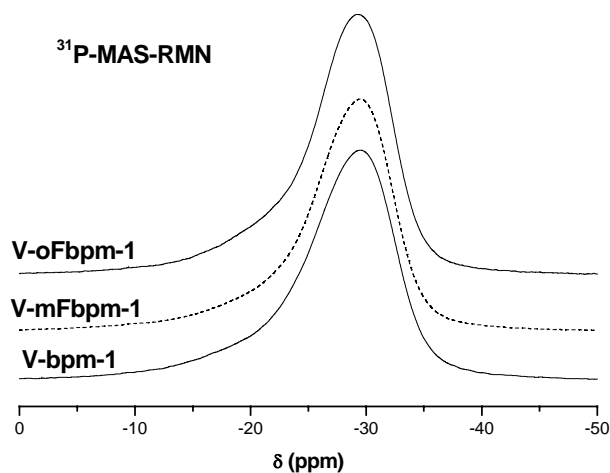


Figura 7.68. ³¹P- MAS-RMN de las muestras de VAPO: V-bpm -1 (abajo), V-mFbpm-1 (medio-línea punteada) y V-oFbpm-1 (arriba).

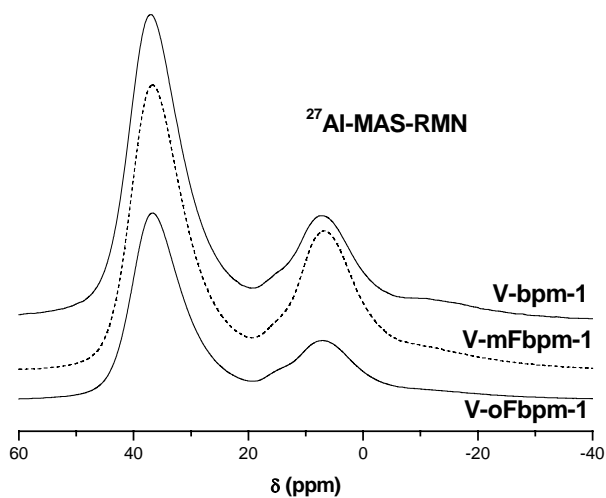


Figura 7.69. ²⁷Al- MAS-RMN de las muestras de VAPO: V-bpm -1 (arriba), V-mFbpm-1 (medio-línea punteada) y V-oFbpm-1 (abajo).

En la Figura 7.69 se muestran los resultados de espectroscopía de ²⁷Al-MAS-RMN. La señal principal aparece a 37 ppm en todos los casos, característica del aluminio

tetraédrico en la estructura AFI. Generalmente no se suele observar influencia de la presencia de otros heteroátomos en la segunda esfera de coordinación del aluminio en la espectroscopía de ^{27}Al -RMN¹²⁻¹⁴, lo que explicaría la presencia de una sola señal de aluminio tetraédrico en estos espectros, a pesar de la posible incorporación del vanadio en la estructura. Se observa otra señal en torno a 8 ppm, más intensa que en el resto de materiales estudiados hasta el momento, característica del aluminio pentacoordinado, por coordinación con una molécula de agua o con especies de vanadio. Por tanto, no queda claro el tipo de incorporación del vanadio en la estructura a partir de estos resultados, se requerirían técnicas más sofisticadas de RMN para determinar el tipo de especies de vanadio presentes en estos materiales.

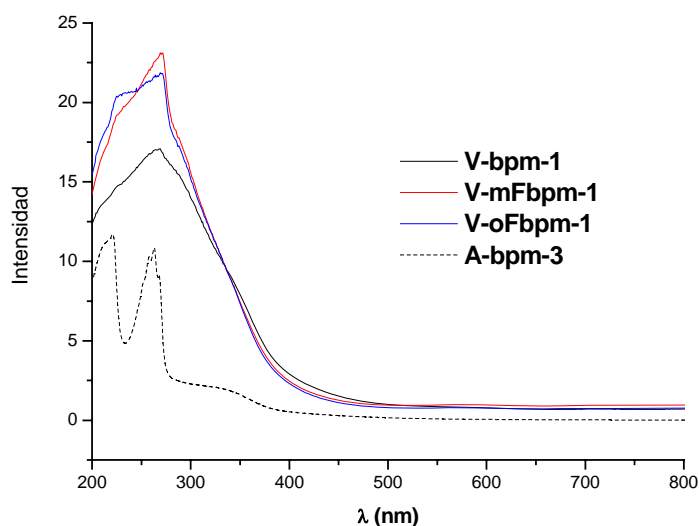


Figura 7.70. Espectroscopía de reflectancia difusa de UV de las muestras de VAPO-5. Se incluye también el espectro de una muestra de AlPO-5 para comparar.

La incorporación del vanadio por RMN se estudió también por absorción de UV por reflectancia difusa (Figura 7.70). Se presenta también el espectro de una muestra de AlPO-5 (A-bpm-3) para comparar. En este último caso, se observan dos bandas a 217 y 264 nm, debidas a procesos de transferencia de carga del aluminio a átomos de oxígeno y/o a la absorción de los anillos aromáticos de los ADEs. Estas mismas señales se observan como hombros en las tres muestras de VAPO-5, especialmente en las que contienen los ADEs fluorados. Sin embargo, en los materiales VAPO se observa una banda muy ancha entre 200

y 500 nm, que demuestra la incorporación del vanadio en la estructura. Esta banda probablemente engloba diferentes especies de vanadio en la misma, pero son difíciles de identificar y discriminar. Podría englobar especies tetraédricas aisladas de V^{5+} (aparecen a 280 nm) o vanadilo (350-450 nm)¹⁵. La ausencia de una banda a 500 nm indica que no hay especies poliméricas de óxido de vanadio en los materiales. No se observa tampoco la presencia de especies de V^{4+} , que suelen aparecer en la región entre 550-600 nm. En cualquier caso, como ya se comentó, se requeriría un estudio más detenido para determinar de modo concluyente el tipo de incorporación del vanadio en estos materiales.

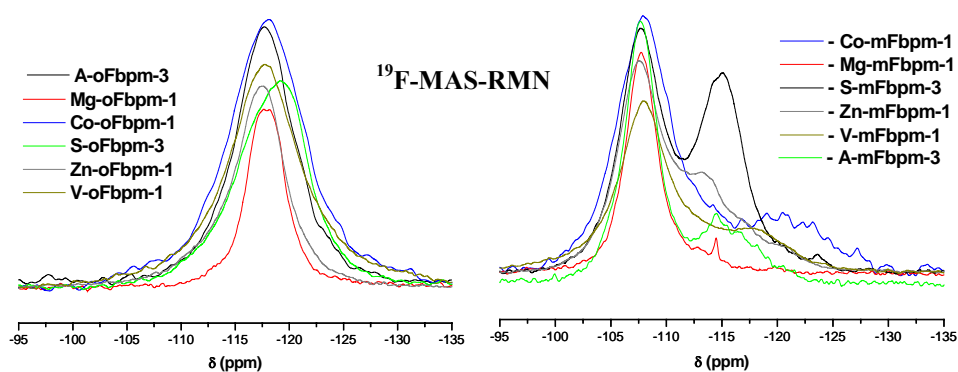


Figura 7.71. ^{19}F - MAS-RMN de todas las muestras obtenidas con oFbpm (izquierda) y mFbpm (derecha).

Finalmente, la presencia de las moléculas fluoradas en los distintos materiales obtenidos en este capítulo se estudió por ^{19}F -MAS-RMN (Figura 7.71). El átomo de flúor de la molécula orto-fluorada presenta una frecuencia de resonancia en torno a -118 ppm, independientemente del dopante que se incorpore en el material microporoso. Únicamente se observa un desplazamiento a menores δ en el material SAPO, en el que, como se observó anteriormente, la fase AFI es minoritaria; por tanto, este desplazamiento podría explicarse por la presencia de moléculas orgánicas ocluidas en el interior del material amorfo que acompaña al sólido. En el caso de los materiales obtenidos con la molécula meta-fluorada se observa una banda principal en torno a -108 ppm, si bien en casi todos los casos se observa también otra banda hacia -115 ppm, especialmente en el caso del material SAPO. Esta señal también se observó en los materiales obtenidos con la mFbp y con mmFFdbdm, y podría ser debida a diferentes orientaciones de las moléculas meta-fluoradas en el interior de la

estructura AFI aunque, como ya se indicó anteriormente, esta asignación no está aún clara. Se están realizando más experimentos para tratar de asignar inequívocamente estas señales. En cualquier caso, estos resultados verifican la incorporación de las moléculas fluoradas en el interior de las estructuras de los diferentes materiales.

Todos estos resultados demuestran que estas nuevas moléculas son agentes orgánicos muy efectivos en la dirección de la estructura AFI, y consiguen incorporar varios heteroátomos diferentes en la red estructural, que convertirán a estos materiales en catalizadores de diferentes tipos de reacciones.

7.4.2. ESTUDIO COMPUTACIONAL.

En la sección anterior se ha demostrado la eficiencia de estas moléculas para dirigir la síntesis de la estructura AFI cuando se dopa el material con cationes como Mg^{2+} , Co^{2+} y Zn^{2+} . En esta sección se tratará de determinar si existe alguna influencia de la disposición helicoidal de las moléculas sobre la distribución de magnesio en la estructura AFI.

Previamente se demostró no sólo la estabilidad de la conformación de los dímeros dispuestos helicoidalmente con ángulos de rotación de -90° , sino también la elevada rigidez asociada a esta configuración supramolecular. Estas hélices de dímeros tienen restringido el movimiento de traslación a lo largo del eje "c" y la rotación alrededor del mismo. Como ya se comentó, esta inmovilización de la estructura supramolecular helicoidal es necesaria para una posible transferencia de la quiralidad a la estructura inorgánica.

La incorporación del magnesio (y de cualquier dopante en general) genera un nuevo grado de libertad en la estructura AFI, que es la distribución del mismo en sus paredes. Así, a pesar de que la estructura AFI como tal no es quiral, sí podría serlo la distribución del magnesio en la red. Si la configuración helicoidal de las moléculas orgánicas pudiera transferirse a una configuración helicoidal de los átomos dopantes (magnesio en este caso), se obtendría una estructura inorgánica quiral. Esta posible disposición helicoidal de los dopantes podría eventualmente imprimir quiralidad en el material y convertirlo en un catalizador o un adsorbente enantioselectivo.

Para que se produzca esa transferencia de quiralidad se requieren, en principio, dos condiciones: que el portador de la quiralidad (la disposición supramolecular de los ADEs) no tenga libertad de movimiento, como ya se comprobó que ocurría en la sección anterior, y

además que exista una fuerte asociación entre las moléculas de ADE y los dopantes durante el proceso de cristalización del material. Este segundo requisito es el que se va a estudiar en esta sección.

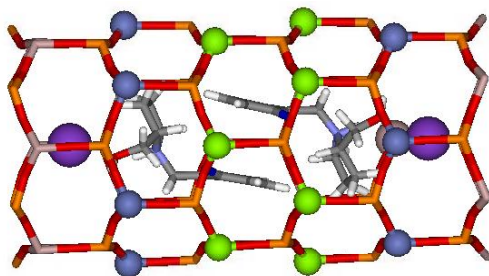


Figura 7.72. Modelo utilizado para el estudio de la asociación entre dimeros y magnesio; dos posibles localizaciones de los átomos de magnesio: verde (Mg-1) ó azul (Mg-2). Violeta: átomos de potasio introducidos para mantener la distancia interdimérica.

Para abordar este estudio, se calculó la energía relativa de diferentes configuraciones locales entre las moléculas de ADE (con carga +1) y los dopantes en la estructura. Estas distintas configuraciones consistieron en situar un átomo de magnesio en la estructura y obtener diferentes orientaciones relativas del dímero con respecto a ese dopante, rotándolo manualmente alrededor del eje “c”. Se propuso un nuevo modelo, consistente en 5 c. u. a lo largo del eje “c” de la estructura

AFI, donde se introdujo un único dímero de la molécula (protonada) en estudio (bpm, mFbpm ó oFbpm). Se colocaron también dos átomos de potasio (sin carga) en los extremos del dímero para mantener la distancia interdimérica, del mismo modo que se hizo en modelos anteriores (Figura 7.72). Se sustituyó un ión de aluminio (Al^{3+}) por uno de magnesio (Mg^{2+}) en la estructura en la zona cercana al dímero.

Existen dos tipos de posiciones relativas de los átomos de magnesio con respecto al dímero, que serán referidas como Mg-1 (en verde en la Figura 7.72) y Mg-2 (en azul). En la posición Mg-2, la interacción principal de los átomos de magnesio tiene lugar con el anillo pirrolidínico sustituido, mientras que en la posición Mg-1 la interacción es con la parte de los anillos aromáticos de los dimeros. Hay que tener en cuenta que la definición del modelo implica que en la posición Mg-2 se estudia la interacción del magnesio con un solo dímero, cuando en realidad, al rellenar los sistemas de dimeros, este magnesio interaccionaría con dos dimeros adyacentes. Por tanto, ésta es sólo una aproximación, y los valores absolutos de energía, especialmente al comparar los de las posiciones Mg-1 con Mg-2, no son reales. No obstante, este modelo servirá para estudiar diferencias energéticas dentro de la misma posición, es decir, el diagrama energético de rotación de las posiciones Mg-1 y Mg-2, por separado.

Así, se analizó la rotación de los dímeros alrededor del eje “c” en los dos tipos de orientaciones Mg-1 y Mg-2, tratando de identificar posibles orientaciones preferentes de los dímeros de ADEs relativos a la posición del magnesio. Se calcularon las energías de todas las posibles rotaciones para cada posición, optimizando por ME los sistemas. Los ángulos relativos se han definido en este caso como el ángulo formado por el plano de un anillo aromático del dímero y el plano formado por el anillo de 6 miembros del que forma parte el átomo de magnesio. Las energías relativas se calcularon como la diferencia con respecto a la orientación más estable en cada caso.

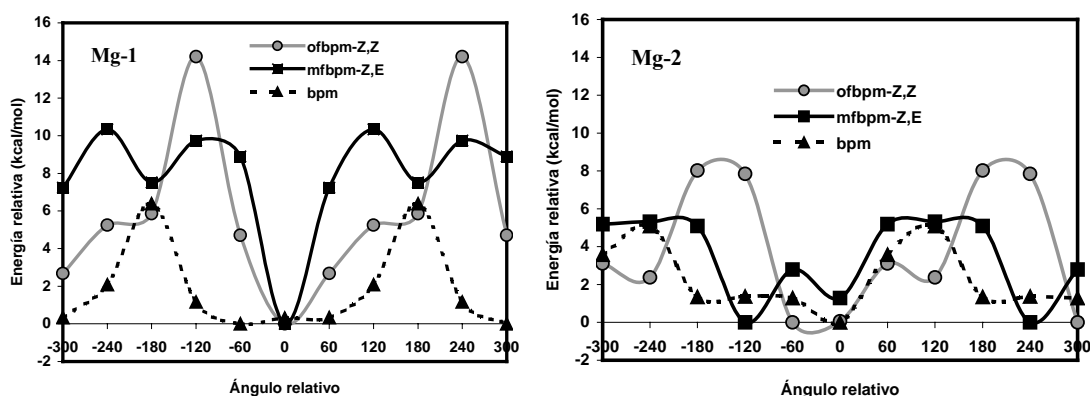


Figura 7.73. Diagramas de energía para la rotación de los dímeros de oFbpm-Z,Z (línea gris, círculos), mFbpm-Z,E (línea negra, cuadrados) y bpm (línea punteada, triángulos) en las posiciones Mg-1 (izquierda) y Mg-2 (derecha).

Las energías obtenidas en cada caso, expresadas en kcal/mol por dímero, se presentan en la Figura 7.73. Sólo se presentan los resultados para las orientaciones diméricas más estables, Z,Z para los dímeros de oFbpm y Z,E para los de mFbpm. Se analizarán en primer lugar los resultados para la posición Mg-1. Para los dímeros de bpm existen varias configuraciones con estabilidad similar, con ángulos comprendidos entre -120 y $+120^\circ$. Sólo hay una orientación que está especialmente desfavorecida, la del ángulo de 180° , que corresponde a la orientación en la que el sustituyente $-\text{CH}_2\text{OH}$ está enfrenteado directamente al átomo de magnesio, lo que desestabiliza el sistema. Por tanto, no existe una clara orientación preferente de los dímeros de bpm con respecto al átomo de magnesio en la posición Mg-1. Sin embargo, para los dímeros de oFbpm y mFbpm, se obtienen diferencias en las energías de interacción mucho mayores para las distintas rotaciones. En ambos casos

existe una clara orientación preferente, mucho más estable que las demás, que corresponde al átomo de flúor, que posee densidad de carga negativa, colocándose en el lado opuesto al átomo de magnesio, cuyo entorno está cargado negativamente. Esta orientación, que se muestran en la Figura 7.74 para el dímero de oFbpm-Z,Z, minimiza la repulsión electrostática entre ambos.

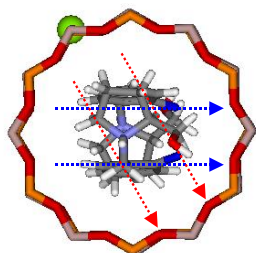


Figura 7.74. Orientación de los dímeros con respecto a la posición Mg-1 del magnesio (verde). Las flechas indican la dirección hacia la que apuntan los átomos de flúor. Flechas azules: orientación más estable (las moléculas están dibujadas en esta orientación); las flechas rojas indican la segunda orientación más estable.

En el caso de la posición Mg-2, las diferencias de energía son bastante menores que en el caso anterior, sobre todo para los dímeros de bpm y mFbpm, debido a que el flúor, especialmente cuando está en posición meta, se encuentra más alejado de la posición del magnesio, y por tanto su interacción con el mismo es menor. Únicamente se encuentra una orientación preferente en el caso de los dímeros de oFbpm-Z,Z, correspondiente a ángulos relativos de 0 y -60° , donde tanto el flúor como el sustituyente metanólico están en lados opuestos al átomo de magnesio. En este caso, el flúor, al encontrarse en posición orto, está más

próximo al magnesio que cuando se sitúa en posición meta, lo que explica que se aprecie una cierta interacción entre ambos. En todo caso, hay que tener en cuenta que este modelo no incluye la interacción del Mg-2 con el anillo pirrolidínico del siguiente dímero, como ya se comentó y, por tanto, es sólo una estimación de la interacción, y como tal han de tomarse los resultados y las posibles conclusiones que se deduzcan de ellos.

Estos resultados sugieren que los dímeros de las moléculas fluoradas poseen una fuerte asociación con los dopantes de magnesio, ya que siempre tienden a situarse con los grupos cargados negativamente (flúor y magnesio) en lados opuestos. Esta asociación parece más fuerte en el caso de la molécula oFbpm, puesto que en este caso en ambos tipos de posiciones del magnesio (Mg-1 y Mg-2) hay una clara orientación preferente. Sin embargo, en la molécula no fluorada no parece haber una fuerte asociación de los mismos.

Por último, se realizó una simulación de DM (500 ps) a 150 °C con estos mismos modelos de 1 dímero y con el magnesio en posición Mg-1, estudiando en este caso las tres

posibles orientaciones diméricas de las moléculas de oFbpm y mFbpm (Z,Z; E,E y Z,E), atendiendo tanto a la estabilidad (energía) como a la evolución de los ángulos.

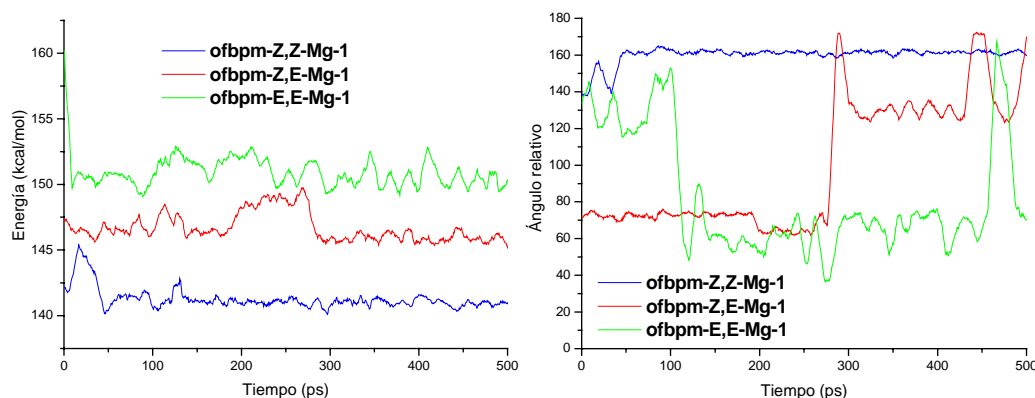


Figura 7.75. Simulación de DM a 423 K de los dímeros de oFbpm en las diferentes orientaciones relativas. Izquierda: evolución de la energía de los sistemas frente al tiempo. Derecha: evolución del ángulo entre el plano del anillo benzénico y el plano del anillo de 6 que contiene el magnesio.

Los resultados de energía (en kcal/mol por dímero) y los ángulos para las diferentes orientaciones del dímero de oFbpm se presentan en la Figura 7.75, donde se observa claramente la mayor estabilidad de la orientación Z,Z, en torno a 5 kcal/mol más estable que la Z,E, y 10 kcal/mol que la E,E. Se observa además que, mientras que para estos dos últimos casos, no existe una orientación preferente clara (el ángulo varía bastante durante la simulación), lo contrario sucede para el caso de Z,Z, donde el ángulo se mantiene relativamente constante. Esto implica que hay una orientación claramente preferente entre el dímero de oFbpm-Z,Z y la posición del magnesio. Por tanto, estos resultados sugieren que esta molécula probablemente va a controlar y dirigir la incorporación del magnesio en el material.

En la Figura 7.76 se presentan los resultados para los dímeros de mFbpm; en este caso las diferencias energéticas entre las tres posibles orientaciones son muy pequeñas, y por tanto no se espera una orientación preferente (referido a orientaciones Z,Z, Z,E ó E,E) de los dímeros. Sin embargo, en la evolución de los ángulos sí existe una rotación preferente de estos dímeros con respecto a la posición del magnesio, especialmente en los casos Z,E y E,E. Por tanto, parece que estos dímeros de mFbpm también dirigirán la incorporación del magnesio en la estructura, aunque en menor medida que la molécula de oFbpm.

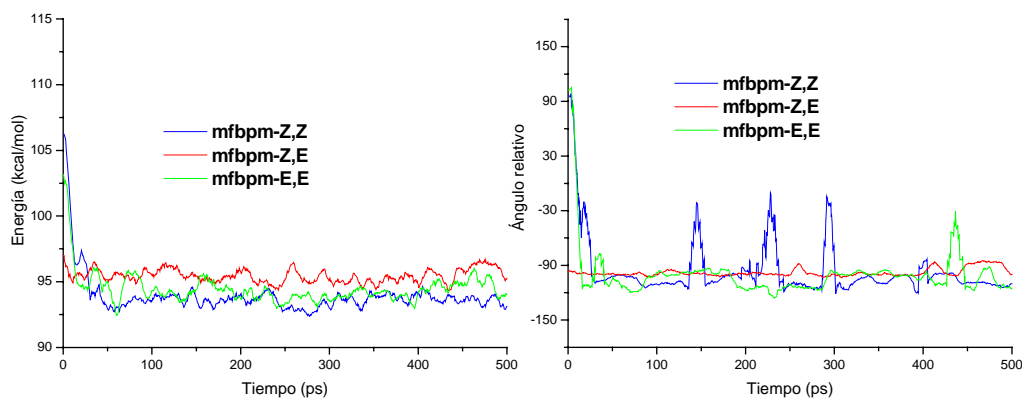


Figura 7.76. Simulación de DM a 423 K de los dímeros de mFbpm en las diferentes orientaciones relativas. Izquierda: evolución de la energía de los sistemas frente al tiempo. Derecha: evolución del ángulo entre el plano del anillo bencénico y el plano del anillo de 6 que contiene el magnesio.

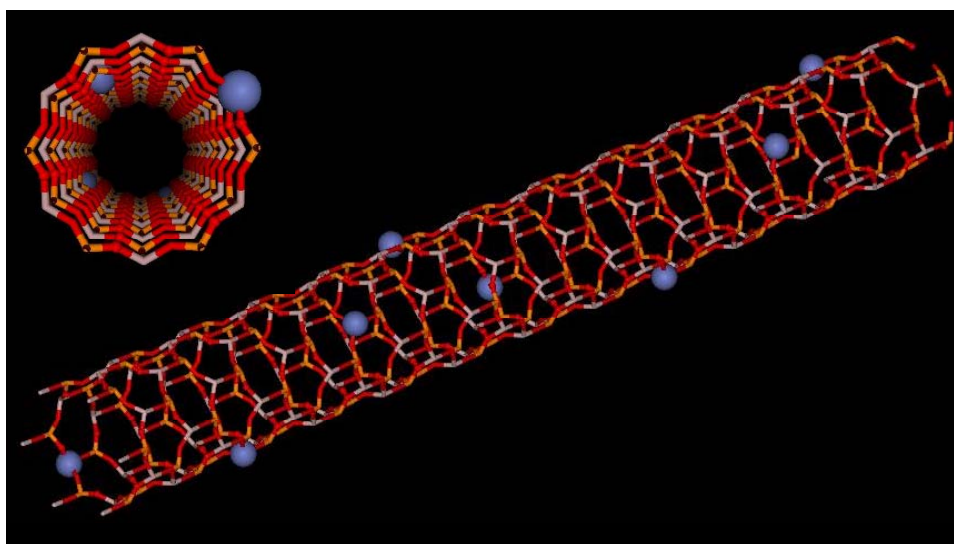


Figura 7.77. Distribución helicoidal de los átomos dopantes en el interior de la estructura AFI. Arriba-izquierda: proyección en el eje “c” del canal.

La presencia de flúor en estas moléculas de ADE, especialmente en posición orto del anillo bencénico, provoca una fuerte asociación entre estas moléculas y el catión de magnesio. La densidad de carga negativa de los átomos de flúor genera una fuerte repulsión electrostática con la carga negativa asociada al magnesio, especialmente cuando se encuentra en la posición Mg-1, y por tanto esto supondrá una dirección sobre la incorporación del mismo en las paredes de la estructura AFI. Este resultado, unido a la rigidez de la hélice

demostrada anteriormente, sugiere un efecto direccionador de las moléculas fluoradas hacia una incorporación ordenada de los átomos de magnesio en forma de hélice de -90° en las paredes de la estructura microporosa (Figura 7.77).

Bibliografía

- ¹ M. E. Davis, *Topics Catal.*, 25, (2003), 3.
- ² M. Sánchez-Sánchez, G. Sankar, A. Simperler, R. G. Bell, C. R. A. Catlow y J. M. Thomas, *Catal. Lett.*, 88, (2003), 163.
- ³ M. P. J. Peeters, J. L. M. Van de Ven, J. W. De Haan y J. H. C. van Hooff, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 72, (1993), 87.
- ⁴ L. Canesson y A. Tuel, *Chem. Commun.*, (1997), 241.
- ⁵ J. Šponer, J. Čejka, J. Dědeček y B. Wichterlová, *Microporous Mesoporous Mater.*, 37, (2000), 117.
- ⁶ C. Urbina de Navarro, F. Machado, M. López, D. Maspero y J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 15, (1995), 157.
- ⁷ D. H. Park, S. S. Park y S. J. Choe, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 20 (6), (1999), 715.
- ⁸ R. A. Rakoczy, S. Ernst, M. Hartmann, Y. Traa y J. Weitkamp, *Catal. Today*, 49, (1999), 261.
- ⁹ J. Yu, M. Li, Z. Liu, Z. Feng, Q. Xin y C. Li, *J. Phys. Chem. B*, 106, (2002), 8937.
- ¹⁰ A. M. Parakash y S. Unnikrishnan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, (1994), 2291.
- ¹¹ T. Blasco, P. Concepción, P. Grotz, J. M. López Nieto y A. Martínez-Arias, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 162, (2000), 267.
- ¹² C. S. Blackwell y R. L. Patton, *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 3965.
- ¹³ B. Zibrowius, E. Löffler, F. Finger, E. Sonntag, M. Hunger y J. Kornatowski, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 65, (1991), 537.
- ¹⁴ M. J. Franco, J. Pérez-Pariente, T. Blasco y J. Sanz, *Zeolites*, 12, (1992), 386.
- ¹⁵ M. H. Zahedi-Niaki, S. J. Zaidi y S. Kaliaguine, *App. Catal. A: General*, 196, (2000), 9.

**VIII. ACIDEZ Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE
LOS MATERIALES SAPO Y MgAPO**

"Lo más bello que podemos experimentar es el misterio de las cosas"

(Albert Einstein)

8.1. INTRODUCCIÓN.

Como ya se ha señalado a lo largo de los capítulos presentados, es posible que la presencia del flúor ejerza un efecto director también sobre la incorporación de los átomos dopantes en las paredes de la estructura AFI. Por tanto, se estudió finalmente la acidez y la actividad catalítica de los sólidos que contienen centros ácidos, es decir, los materiales SAPO-5 y MgAPO-5, para tratar de determinar si se ven afectadas por la presencia de flúor en los ADEs empleados en su síntesis.

8.2. CALCINACIÓN EN OZONO.

Para evaluar la acidez y actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar previamente los compuestos orgánicos del interior de los mismos, es decir, los ADEs que se emplearon en la síntesis.

Debido a las elevadas temperaturas a las que se eliminaba el orgánico, observadas en los ATG de las diferentes muestras, la calcinación en aire a altas temperaturas (~600 °C) no resultó adecuada, ya que no se conseguía una combustión completa, además de que las estructuras se dañaban bastante (la cristalinidad disminuía mucho). Se decidió por tanto eliminar el material orgánico por calcinación bajo una corriente de ozono a menor temperatura, según se describe en la sección 3.1.5. La temperatura de calcinación se fijó en 200 °C, y el tiempo de calcinación en 48 horas para las muestras de SAPO-5, y en 96 horas para las de MgAPO-5. Se comprobó que, tras estos tiempos, la eliminación del orgánico era completa. El color blanquecino de las muestras calcinadas suponía una primera prueba de que la calcinación había finalizado con éxito. Tras el proceso de calcinación, se caracterizaron las muestras por DRX para comprobar que la estructura AFI permanecía, y por ATG y FTIR para comprobar que la pérdida del orgánico fue completa. Los materiales MgAPO se caracterizaron también por ^{31}P -MAS-RMN, para estudiar la distribución del magnesio tras la calcinación, y en algunos casos por ^{19}F -MAS-RMN, para identificar la presencia de especies de flúor remanente en los catalizadores.

La nomenclatura de las muestras es idéntica a la que se ha empleado a lo largo de la memoria, añadiendo el sufijo –cal a las muestras calcinadas.

8.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS CALCINADAS.

8.3.1. MUESTRAS OBTENIDAS CON BENCILPIRROLIDINA Y SUS DERIVADOS FLUORADOS.

a) Sólidos SAPO: S-bp-3 y S-mFbp-3.

Se estudió únicamente la acidez y actividad catalítica de las muestras que presentaban como fase principal SAPO-5, es decir, S-bp-3 y S-mFbp-3. En la Figura 8.1 se presentan los diagramas de difracción de las muestras calcinadas. Se observa que la estructura del SAPO-5 resiste el proceso de calcinación y, de nuevo, la cristalinidad de la muestra de SAPO-5 obtenida con la molécula de mFbp es bastante mayor que la de la obtenida con bp. Curiosamente, ahora no se observan las reflexiones de la fase APC en la muestra S-bp-3, lo cual indica que esta fase se ha reconvertido, probablemente en material amorfo, durante el proceso de calcinación.

Los análisis termogravimétricos se presentan en la Figura 8.2. En todo este capítulo, las curvas de las muestras calcinadas han sido desplazadas verticalmente para comparar las pérdidas de peso a temperaturas superiores a 200 °C, puesto que el contenido en agua de las mismas (pérdida de peso a temperaturas inferiores a 200 °C) dependía del tiempo transcurrido entre la finalización del proceso de calcinación y la realización del ATG. Los resultados indican que el orgánico se ha perdido en su totalidad. Se observó una pérdida de peso muy intensa de agua (aunque no se aprecia en la figura por el desplazamiento de las curvas), debido a que el material ya no contiene las moléculas orgánicas en los canales principales, y por tanto, se llena de moléculas de agua. A temperaturas altas se sigue observando una pérdida de peso de 3,5 y 3,0 % para las muestras S-bp-3-cal y S-mFbp-3-cal, respectivamente, que probablemente se deba a la desorción de agua procedente de procesos de deshidroxilación (condensación de grupos hidroxilos). Suponiendo que todos los grupos

hidroxilos se encuentren en la estructura del SAPO-5, habría 5,3 grupos OH por c. u. en la muestra S-mFbp-3 (la más cristalina). La mayor cantidad de hidroxilos en la muestra S-bp-3 se podría explicar por su menor cristalinidad y mayor cantidad de amorfo, que debe poseer grupos OH.

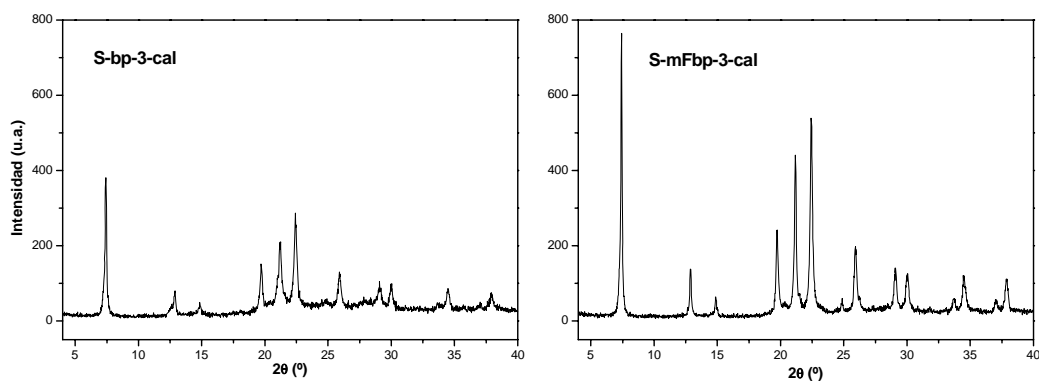


Figura 8.1. DRX de las muestras de SAPO-5-bp tras la calcinación en ozono.

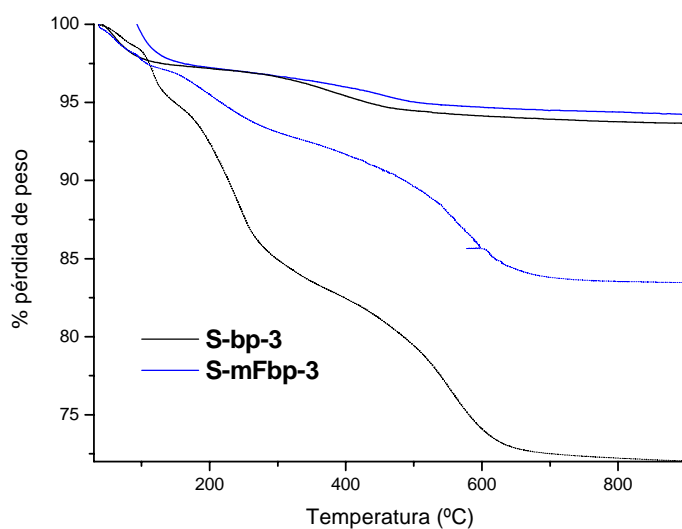


Figura 8.2. ATG de las muestras de SAPO-5-bp antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación en ozono. Las curvas de las muestras calcinadas han sido desplazadas verticalmente para compararlas entre sí; por tanto, el contenido en agua que muestran estos ATG no es real.

Finalmente, los resultados de espectroscopía FTIR se presentan en la Figura 8.3. Las bandas de las moléculas aromáticas empleadas como ADEs aparecen en la región entre 1600-1300, correspondientes a las tensiones de los enlaces C-C en los anillos aromáticos, y

en la región entre 800 y 500 cm^{-1} , correspondientes a deformaciones de los mismos. Estas bandas desaparecen al calcinar las muestras, lo que verifica la eliminación completa del material orgánico durante el proceso de calcinación. En todos los espectros FTIR que se presentarán en este capítulo se observa una señal en torno a 1385 cm^{-1} . Esta banda procede de algún tipo de contaminación del bromuro potásico, que no pudo ser eliminada por tratamientos de calcinación.

Todos los espectros de FTIR de las muestras no calcinadas que se van a presentar en este capítulo suponen otra prueba adicional de la incorporación íntegra de las moléculas orgánicas en el interior de las estructuras microporosas, además de los AE, ^{13}C -CP-MAS-RMN y ^{19}F -MAS-RM, presentados a lo largo de los capítulos anteriores.

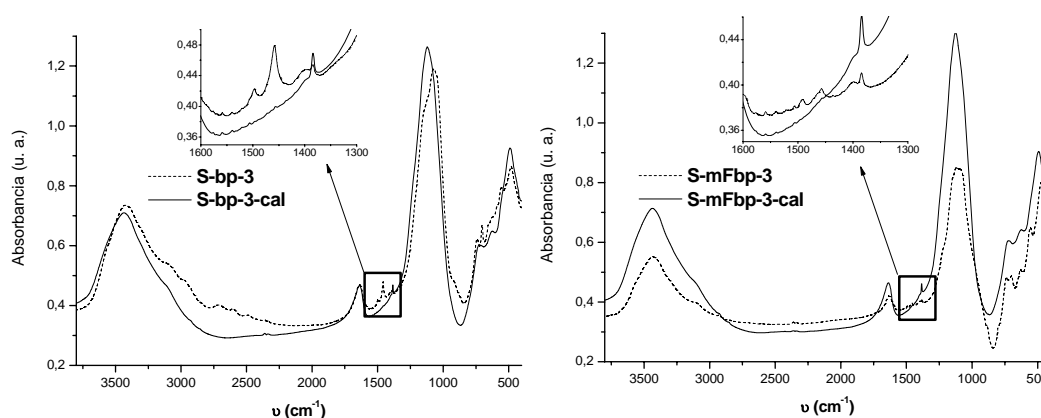


Figura 8.3. Espectroscopía FTIR de las muestras de SAPO-5-bp antes (línea punteada) y después (línea continua) de calcinar.

b) Sólidos MgAPO: Mg-bp-1, Mg-mFbp-1, Mg-oFbp-3 y Mg-pFbp-3.

Debido a la mayor temperatura de combustión de la materia orgánica en el interior de los sólidos MgAPO-5, éstos fueron calcinados durante más tiempo, 96 horas. Al término del mismo, se observó que los materiales resistieron el proceso de calcinación, sin perder su estructura. No se apreciaron pérdidas notables de cristalinidad, como se puede apreciar en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras calcinadas (Figura 8.4).

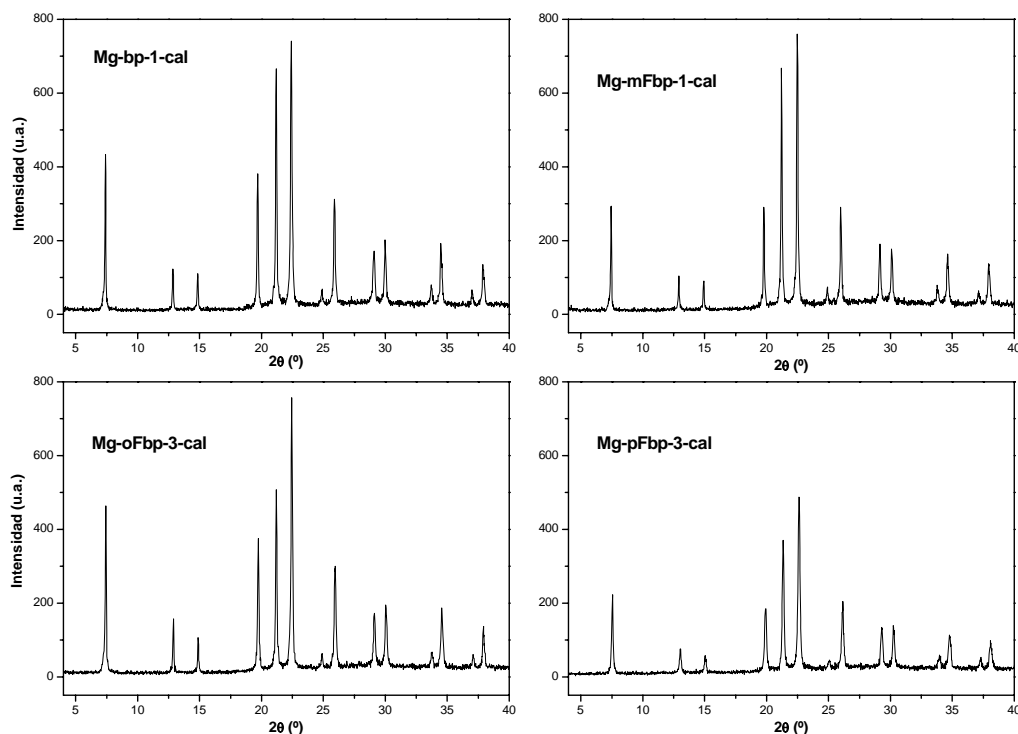


Figura 8.4. DRX de las muestras de MgAPO-5-bp tras la calcinación en ozono.

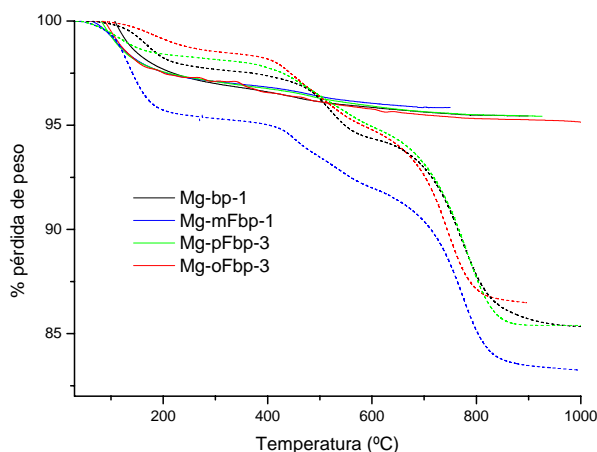


Figura 8.5. ATG de las muestras de MgAPO-5-bp antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación en ozono. Las curvas de las muestras calcinadas han sido desplazadas verticalmente para compararlas entre sí; por tanto, el contenido en agua que muestran estos ATG no es real.

Los análisis termogravimétricos (Figura 8.5) indican de nuevo que la combustión del orgánico ocluido en el interior de la estructura fue completa. Se aprecia una pérdida intensa a temperaturas inferiores a 200 °C (no se muestra en la figura) debido a que los poros se

llenaron de agua al desorberse el material orgánico. La pérdida de peso a temperaturas superiores a 275 °C corresponde a la desorción de agua procedente de procesos de deshidroxilación del material, con cantidades relativas de grupos hidroxilos de 1,7, 1,3, 2,1 y 1,8 % en las muestras Mg-bp-1-cal, Mg-mFbp-1-cal, Mg-oFbp-3-cal y Mg-pFbp-3-cal, respectivamente. Estos valores equivalen a 3,0, 2,3, 3,6 y 3,2 hidroxilos por c. u. (suponiendo que toda la deshidroxilación del material procede de la estructura AFI), valores que son inferiores a los obtenidos con los materiales SAPO-5.

Por último, la combustión del material orgánico se verificó también por espectroscopía FTIR (Figura 8.6), ya que las bandas de orgánico que aparecían en el material inicial desaparecen al calcinarlo (regiones entre 1600-1300 y 800-500 cm^{-1}).

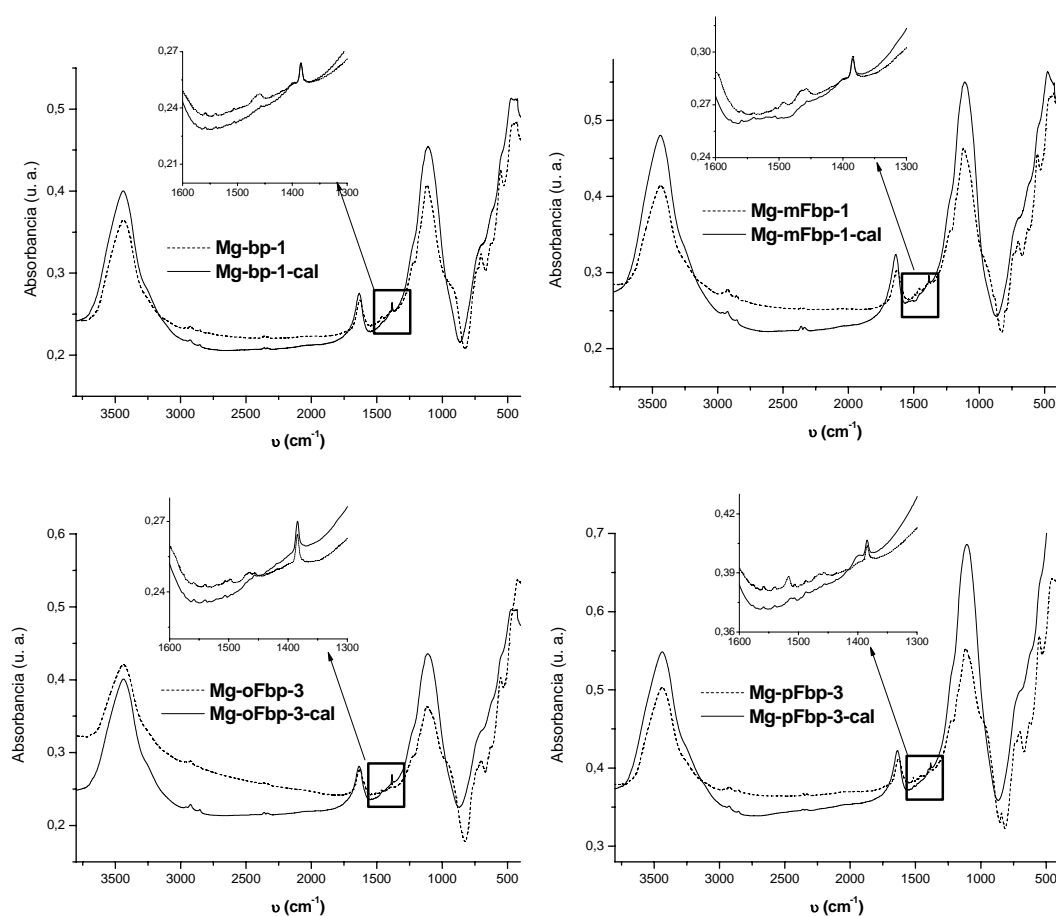


Figura 8.6. Espectroscopía FTIR de las muestras de MgAPO-5-bp antes (línea punteada) y después (línea continua) de calcinar.

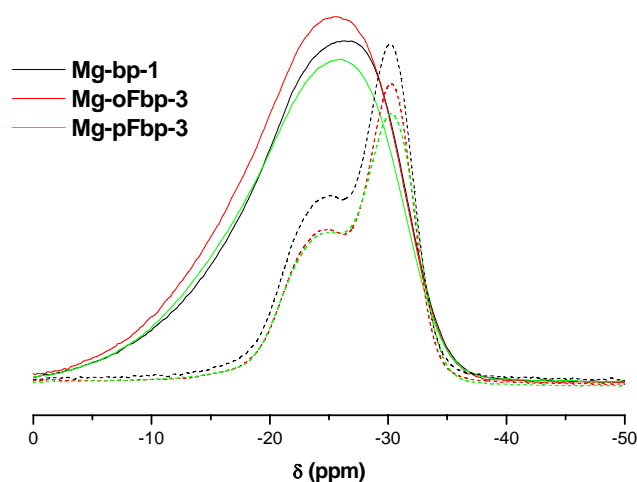


Figura 8.7. ^{31}P -MAS-RMN de los sólidos MgAPO-5-bp antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación.

Los catalizadores tipo MgAPO se caracterizaron también por ^{31}P -MAS-RMN para estudiar la distribución del magnesio tras el proceso de calcinación (Figura 8.7). Los espectros son diferentes a los correspondientes a las muestras sin calcinar. Se observa la presencia de una banda ancha, asimétrica en la zona de campo bajo, desplazada con respecto a las señales de las muestras sin calcinar hacia mayores δ . Este desplazamiento de la señal al calcinar las muestras ha sido previamente observado, y se ha atribuido a la interacción del agua que rellena ahora los canales principales con el fósforo¹. No obstante, experimentos de ^1H - ^{31}P -CP-MAS-RMN de muestras de MgAPO-5 calcinadas demuestran la existencia de señales a -20 y -14 ppm procedentes de grupos hidroxilos^{2,3}. Así pues, la señal de los espectros de la Figura 8.7 debe englobar la resonancia del fósforo en los dos entornos (P(4Al), P(3Al, 1Mg), que podrían estar ligeramente desplazados por la interacción con el agua) y del fósforo asociado a grupos OH. No obstante, no es posible diferenciar claramente cada una de estas señales y, por tanto, no se pudo realizar la deconvolución de las mismas. En cualquier caso, la anchura de la banda en la región de campo bajo parece deberse a una alta concentración de grupos hidroxilos (mayor que en la muestra original). El proceso de calcinación puede dar lugar a la pérdida de magnesio de la red, provocando una reestructuración de su entorno que, posteriormente al tratamiento de calcinación, puede rehidratarse, generando así nuevos grupos hidroxilos en la estructura.

8.3.2. MUESTRAS OBTENIDAS CON DIBENCILDIMETILAMONIO Y SUS DERIVADOS DIFLUORADOS.

a) Sólidos SAPO: S-dbdm-3, S-mmFFdbdm-3, S-ooFFdbdm-3 y S-ppFFdbdm-3.

En la Figura 8.8 se presentan los patrones de difracción de las muestras calcinadas. La estructura del SAPO-5 permanece tras el proceso de calcinación. Sin embargo, la cristalinidad de las muestras disminuye en todos los casos excepto en el de S-ppFFdbdm-3. Esto podría deberse al menor contenido de silicio que posee esta muestra, según se determinó por SEM-EDX.

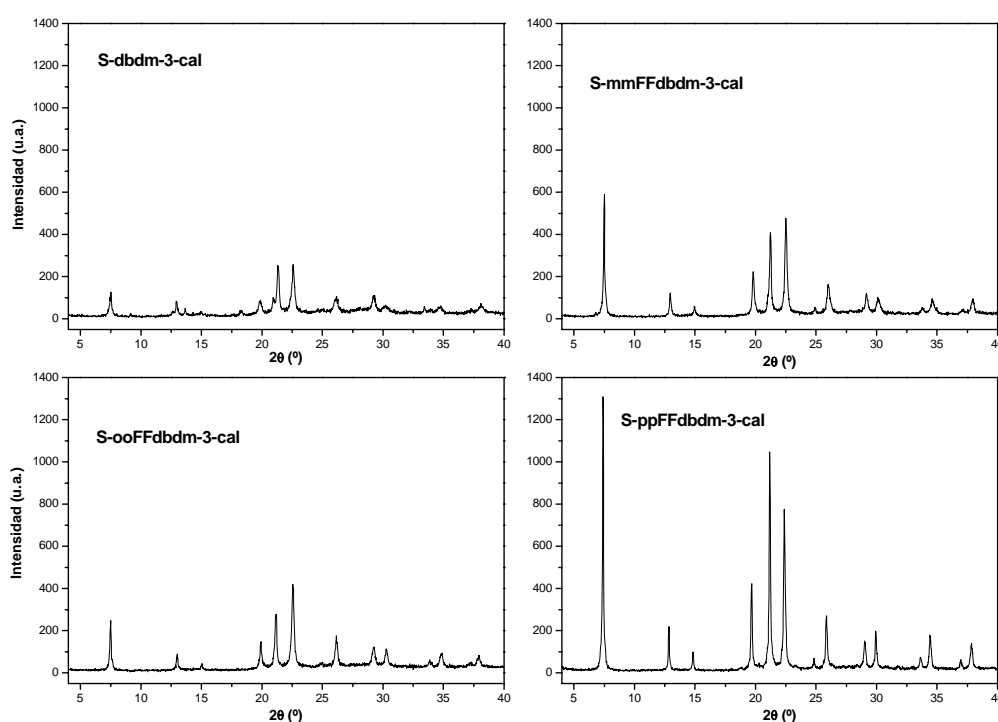


Figura 8.8. DRX de las muestras de SAPO-5-dbdm tras la calcinación en ozono.

Los análisis termogravimétricos (Figura 8.9) indican que el material orgánico se ha perdido en su totalidad. Como en casos anteriores, se observa una pérdida de peso muy intensa de agua, como consecuencia de la eliminación del orgánico. A temperaturas superiores a 200 °C se observa una ligera pérdida de peso de 3,4, 2,8, 1,9 y 2,6 % en las muestras de S-dbdm-3-cal, S-mmFFdbdm-3-cal, S-ooFFdbdm-3-cal y S-ppFFdbdm-3-cal,

respectivamente, que se atribuye a la desorción de agua producida por la condensación de grupos hidroxilos que tiene lugar al calentar la muestra. Suponiendo que todos ellos se encuentran en la estructura AFI, habría una concentración de 4,5 hidroxilos por c. u. en la muestra S-ppFFdbdm-3 (de mayor cristalinidad). La cantidad de grupos hidroxilos en la muestra S-ooFFdbdm-3-cal es notablemente inferior a la de las demás muestras, mientras que la de la muestra S-dbdm-3-cal es superior. La elevada pérdida de hidroxilos de esta última muestra podría estar relacionada con su baja cristalinidad y mayor presencia de amorfo.

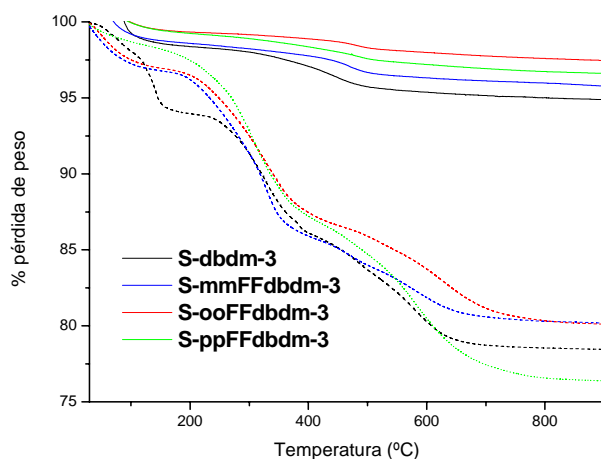


Figura 8.9. ATG de las muestras de SAPO-5-dbdm antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación en ozono. Las curvas de las muestras calcinadas han sido desplazadas verticalmente para compararlas entre sí.

En los espectros de FTIR (Figura 8.10), se observan las bandas de los anillos aromáticos de las moléculas, que aparecen en la región entre 1610-1300. En función de la posición de sustitución del flúor, aparece un número diferente de bandas. También se observan bandas en la región entre 800 y 500 cm^{-1} , correspondientes a deformaciones de los anillos aromáticos. Estas bandas desaparecen al calcinar las muestras, lo que verifica la combustión completa del material orgánico durante el tratamiento con ozono.

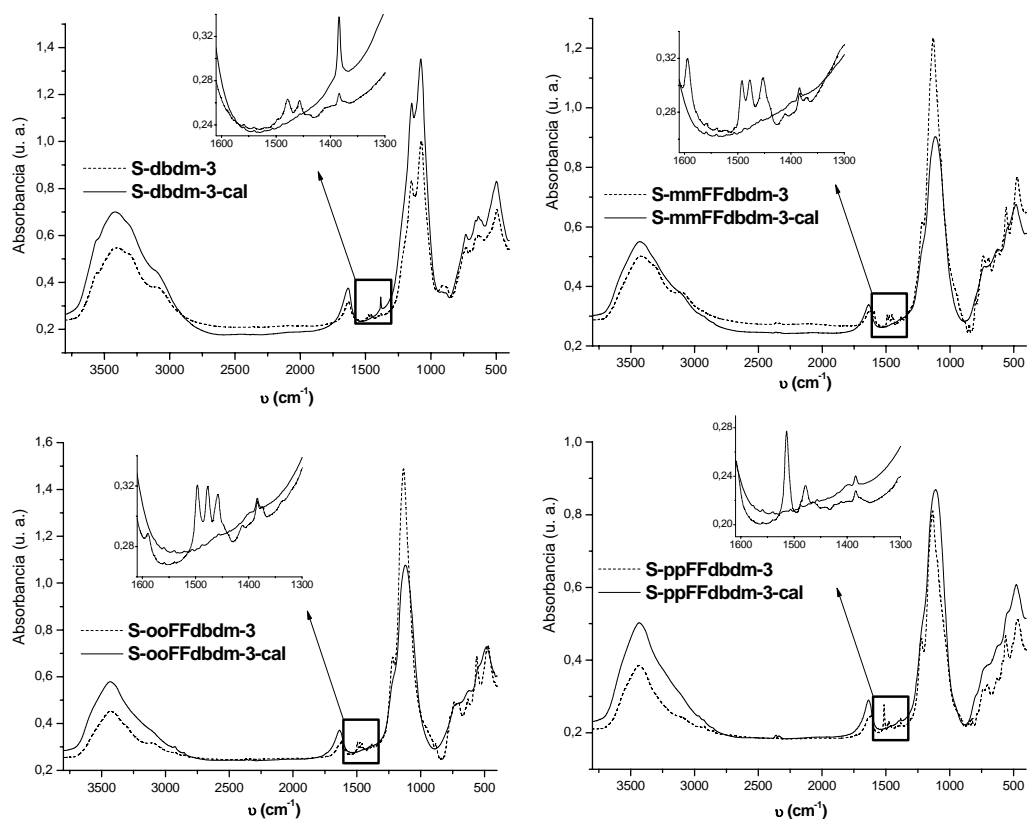


Figura 8.10. Espectroscopía FTIR de las muestras de SAPO-5-dbdm antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación en ozono.

b) Sólidos MgAPO: Mg-dbdm-1, Mg-ooFFdbdm-1 y Mg-ppFFdbdm-1.

La muestra Mg-mmFFdbdm-1 no se estudió debido a la presencia de dos fases diferentes, lo que impediría obtener conclusiones sobre la influencia de la presencia del flúor en el ADE en su acidez y actividad catalítica. Las muestras resisten bien el proceso de calcinación puesto que la estructura del MgAPO-5 permanece (Figura 8.11). Parece que de nuevo el sólido obtenido con la molécula de ppFFdbdm es el que mayor resistencia presenta, pues su cristalinidad es ligeramente mayor.

Los análisis termogravimétricos (Figura 8.12) indican que la combustión del orgánico ocluido en el interior de la estructura fue completa. Se aprecia una pérdida intensa de agua a temperatura inferior a 200 °C. La pérdida de peso a temperaturas superiores a 300 °C corresponde a la desorción de agua por deshidroxilación del material, con cantidades relativas de grupos hidroxilos de 1,8, 1,9 y 1,7 % para los sólidos Mg-dbdm-1-cal,

Mg-ooFFdbdm-1-cal y Mg-ppFFdbdm-1-cal, respectivamente, que, suponiendo que todos ellos proceden del MgAPO-5, equivalen a concentraciones de 3,0, 3,2 y 3,0 hidroxilos por c. u. Estos valores son nuevamente inferiores que los obtenidos en los materiales SAPO, lo que demuestra la menor proporción de grupos hidroxilos en estos materiales MgAPO.

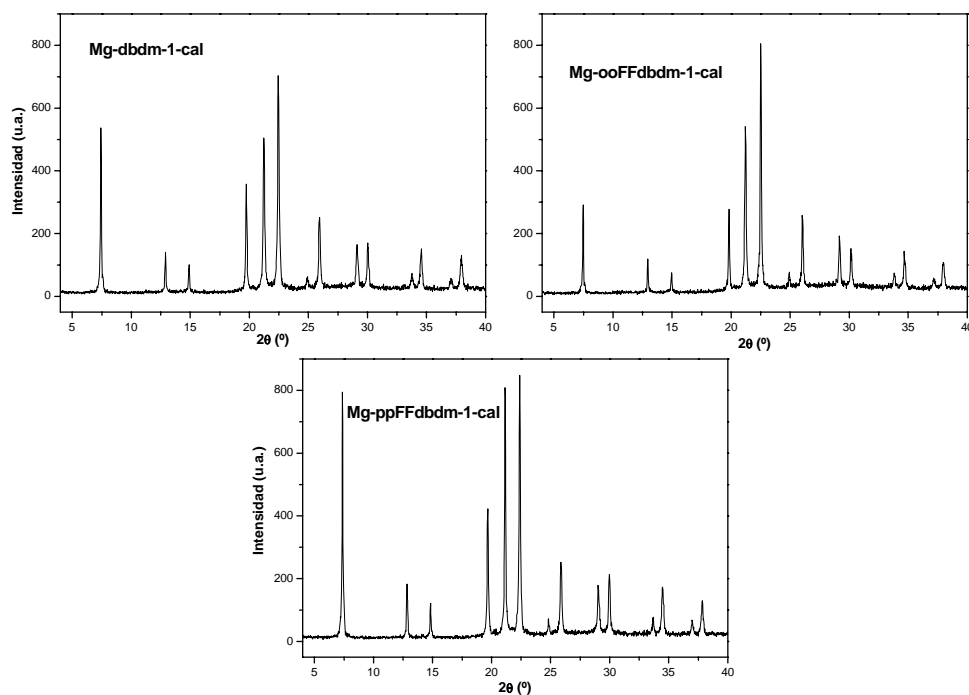


Figura 8.11. DRX de las muestras de MgAPO-5-dbdm obtenidas con dbdm, ooFFdbdm y ppFFdbdm, calcinadas en ozono.

Por último, la combustión del material orgánico también se verificó por espectroscopía FTIR (Figura 8.13): las bandas de orgánico que aparecían en el material inicial desaparecen al calcinarlo en ozono (regiones entre 1600-1300 y 800-500 cm^{-1}).

La espectroscopía de ^{31}P -MAS-RMN se presenta en la Figura 8.14. Al igual que en los materiales MgAPO obtenidos con los derivados de la bp, se observa una banda ancha y asimétrica (en la zona de mayores δ), centrada a $-26,1$ y $-25,7$ ppm en las muestras Mg-dbdm-1-cal y Mg-ooFFdbdm-1-cal, respectivamente. Esta banda engloba las señales de P(4Al), P(3Al, 1Mg) y fósforo asociado a grupos OH. Esta última señal es bastante más intensa que en las muestras sin calcinar, lo que sugiere de nuevo la formación de grupos

hidroxilos por el tratamiento con ozono y posterior rehidratación, tal y como se describió anteriormente.

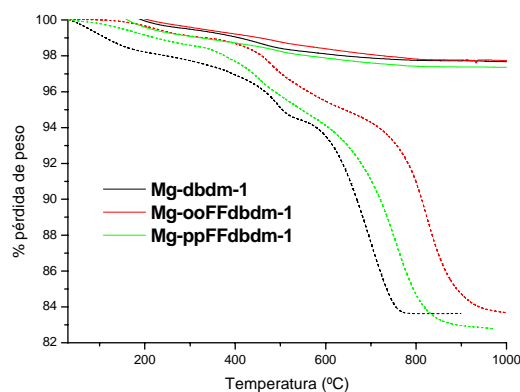


Figura 8.12. ATG de las muestras de MgAPO-5-dbdm antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación en ozono. Las curvas de las muestras calcinadas han sido desplazadas verticalmente.

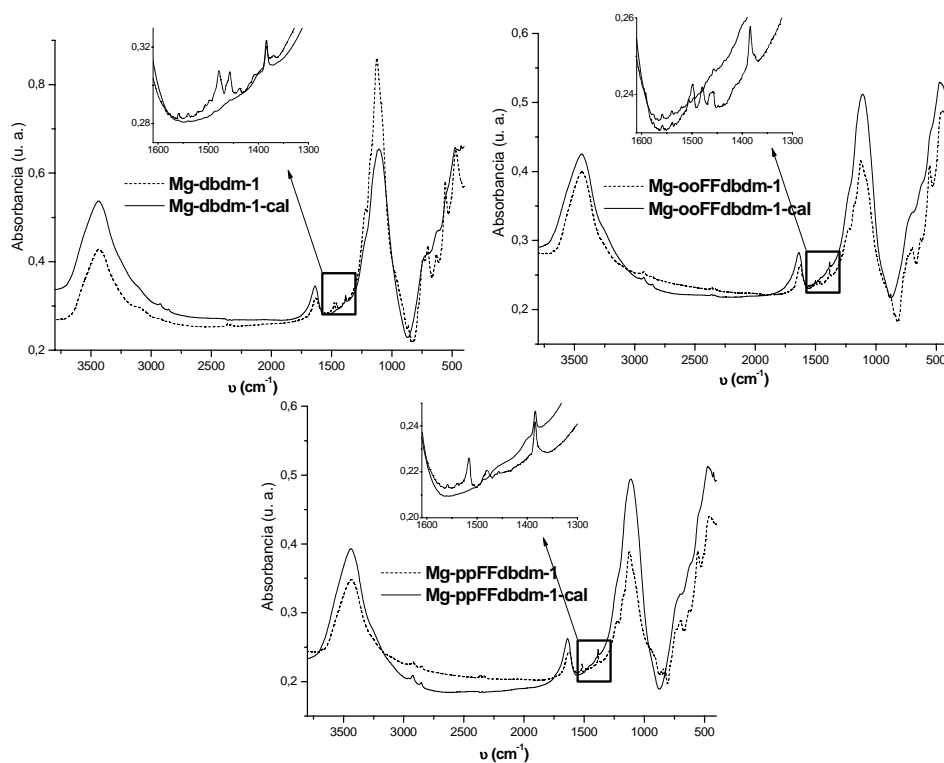


Figura 8.13. Espectroscopía FTIR de las muestras de MgAPO-5-dbdm antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación en ozono.

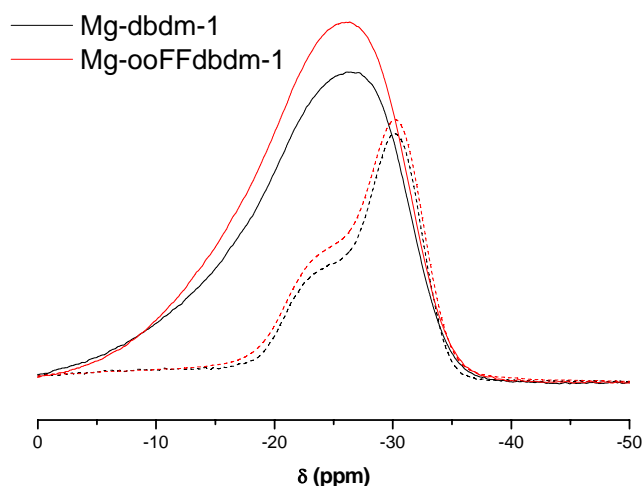


Figura 8.14. ^{31}P -MAS-RMN de los sólidos MgAPO-5-dbdm antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación.

8.3.3. MUESTRAS OBTENIDAS CON (S)-1-BENCIL-2-PIRROLIDIN-METANOL Y SUS DERIVADOS FLUORADOS.

a) Sólidos SAPO: S-bpm-3 y S-mFbpm-3.

En la Figura 8.15 se presentan los diagramas de difracción de las muestras de SAPO-5, obtenidas empleando los derivados del bpm como ADE (S-bpm-3 y S-mFbpm-3), tras el proceso de calcinación. La estructura del SAPO-5 permanece tras el proceso de calcinación, aunque la cristalinidad de las muestras disminuye ligeramente con respecto a la de las muestras sin calcinar.

Los análisis termogravimétricos (Figura 8.16) demuestran que el material orgánico se ha perdido en su totalidad. A temperaturas superiores a 200 °C se aprecia una pequeña pérdida de peso de 1,9 %, igual para las dos muestras, debida a la desorción de agua por procesos de deshidroxilación, equivalente a 3,4 hidroxilos por c. u. (suponiendo que todos los hidroxilos proceden del SAPO-5). La cantidad de hidroxilos en estos materiales SAPO es sensiblemente inferior a la de los SAPOs obtenidos con los derivados de bp y de dbdm.

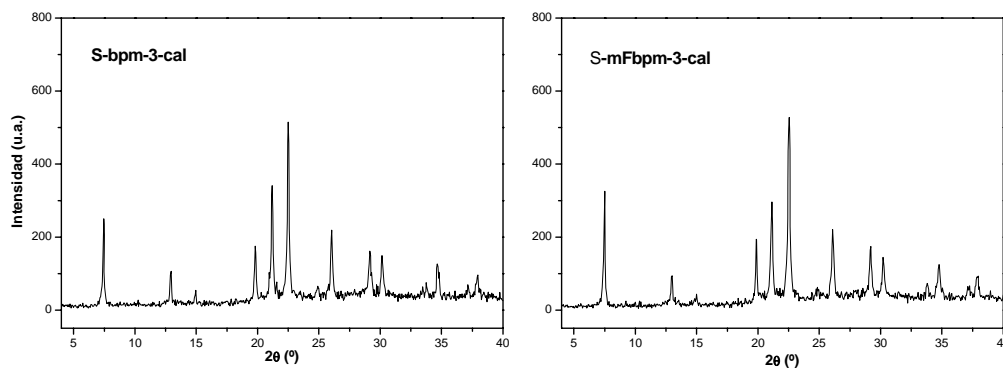


Figura 8.15. DRX de las muestras de SAPO-5-bpm tras la calcinación en ozono.

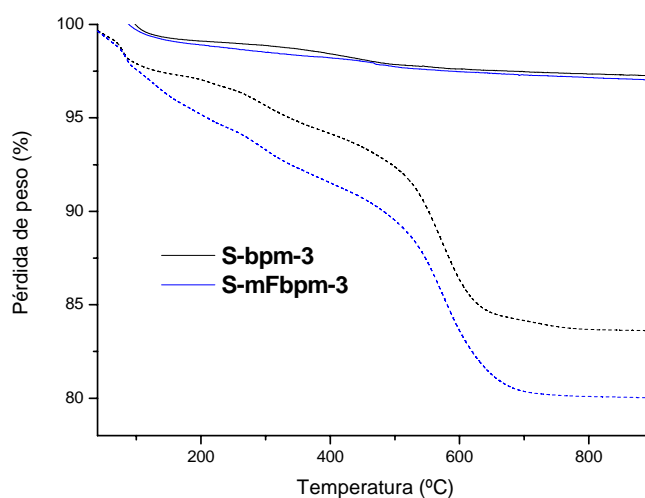


Figura 8.16. ATG de las muestras de SAPO-5-bpm antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación en ozono. Las curvas de las muestras calcinadas han sido desplazadas verticalmente.

b) Sólidos MgAPO: Mg-bpm-1, Mg-mFbpm-1 y Mg-oFbpm-1.

Los diagramas de difracción de las muestras de MgAPO-5 tras el proceso de calcinación se presentan en la Figura 8.17. Los sólidos resistieron el proceso de calcinación aunque, como en casos anteriores, se observa una ligera pérdida de cristalinidad.

Los análisis termogravimétricos (Figura 8.18) demuestran la combustión completa del orgánico ocluido en el interior de la estructura. La pérdida de peso a temperaturas superiores a 230 °C, correspondiente a la desorción de agua por deshidroxilación del material, fue de 1,7, 1,8 y 1,9 % para las muestras Mg-bpm-1-cal, Mg-mFbpm-1-cal y

Mg-oFbpm-1-cal, respectivamente, que equivalen a 3,0, 3,4 y 3,2 hidroxilos por c. u., similares a los de los demás materiales MgAPO.

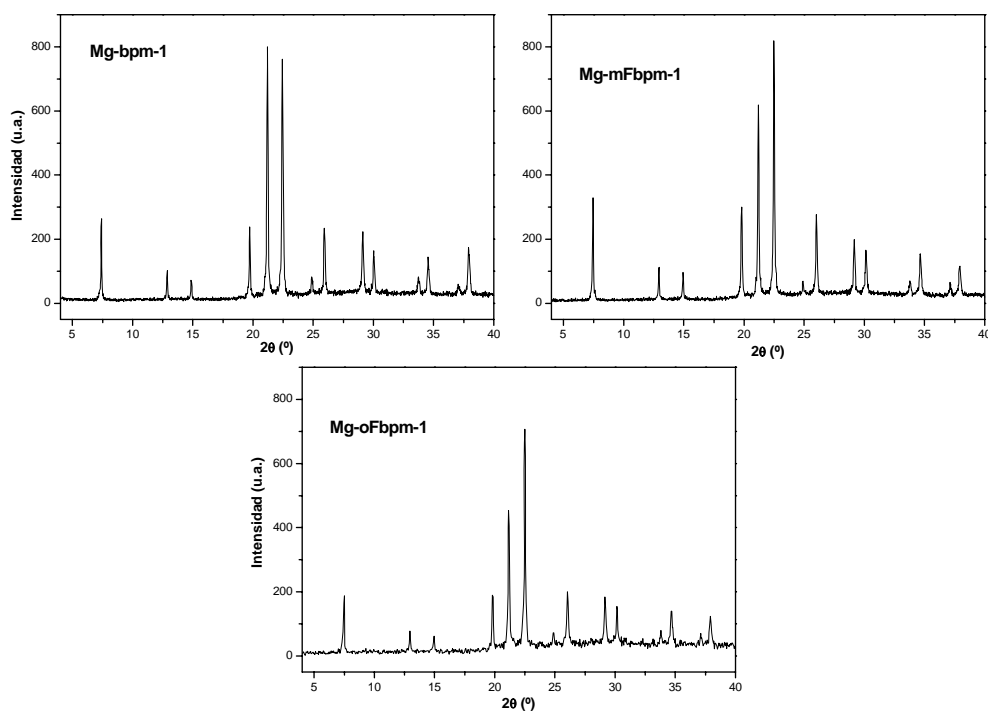


Figura 8.17. DRX de las muestras de MgAPO-5-bpm obtenidas con bpm, mFbpm y oFbpm, tras la calcinación en ozono.

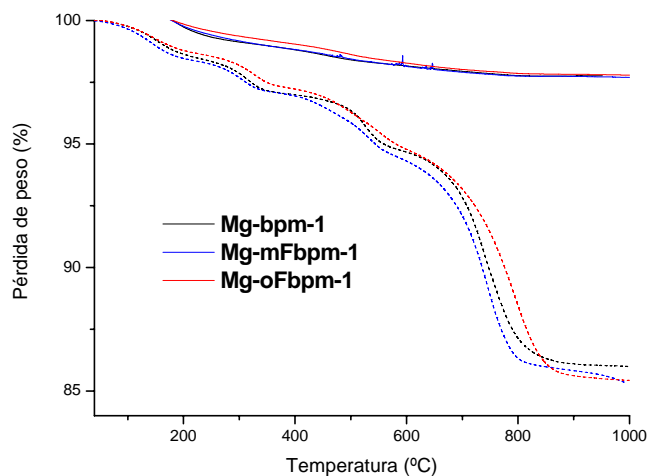


Figura 8.18. ATG de las muestras de MgAPO-5-bpm antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación en ozono. Las curvas de las muestras calcinadas han sido desplazadas verticalmente.

La espectroscopía de ^{31}P -MAS-RMN se presenta en la Figura 8.19. Al igual que en casos anteriores, se observa una banda ancha y asimétrica centrada a $-25,9$, $-26,4$ y $-26,3$ ppm para las muestras Mg-bpm-1-cal, Mg-mFbpm-1-cal y Mg-oFbpm-1-cal, respectivamente. Esta señal engloba la resonancia del fósforo asociado a grupos OH (región de campo bajo) y los entornos de fósforo P(4Al) y P(3Al, 1Mg). El aumento de la señal de fósforo asociado a los grupos OH evidencia la formación de éstos por el proceso de calcinación en ozono, como ya se ha explicado.

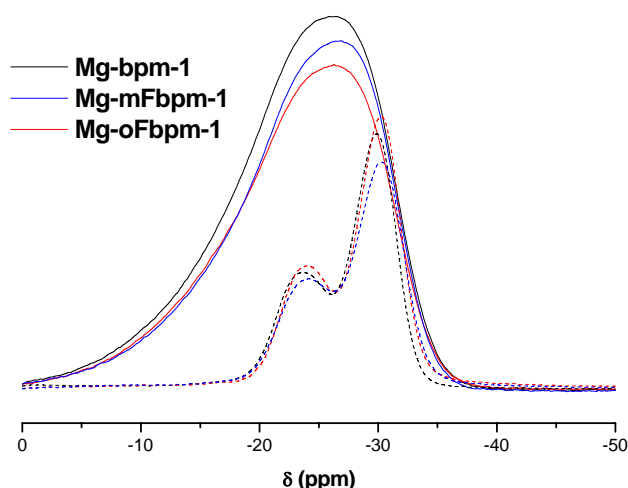


Figura 8.19. ^{31}P -MAS-RMN de los sólidos MgAPO-5-bpm antes (línea punteada) y después (línea continua) de la calcinación.

La posible presencia de trazas de flúor remanente en los catalizadores tras el proceso de calcinación se estudió por ^{19}F -MAS-RMN (Figura 8.20). Por una parte, se observa que la combustión del material orgánico ha sido prácticamente completa (por lo menos la de la parte aromática que lleva el átomo de flúor) puesto que no aparecen señales intensas en el rango entre -100 y -125 ppm, correspondiente al flúor aromático. No obstante, en la muestra Mg-mFbpm-1, se aprecia una ligera señal de pequeña intensidad (hay que tener en cuenta que estos espectros están amplificados), que podría corresponder a trazas de la molécula que permanezca aún en el material. Se observa, en ambos casos, dos señales a -140 y -76 ppm, de igual intensidad en las dos muestras. No parece probable que estas señales se deban a la presencia de aniones fluoruro en el interior de la estructura AFI, pues éste suele aparecer en torno a -120 ppm⁴. No obstante, es posible que una posible interacción del flúor con los

centros de magnesio pudiera provocar un desplazamiento de la señal. En cualquier caso, parece más probable que, al menos la señal de -140 ppm, se deba a especies del tipo AlF_6^{3-} ^[5] que acompañen al material zeolítico, formados tras el proceso de calcinación. En estos momentos se están llevando a cabo más estudios para tratar de identificar la naturaleza de las especies asociadas a estas señales.

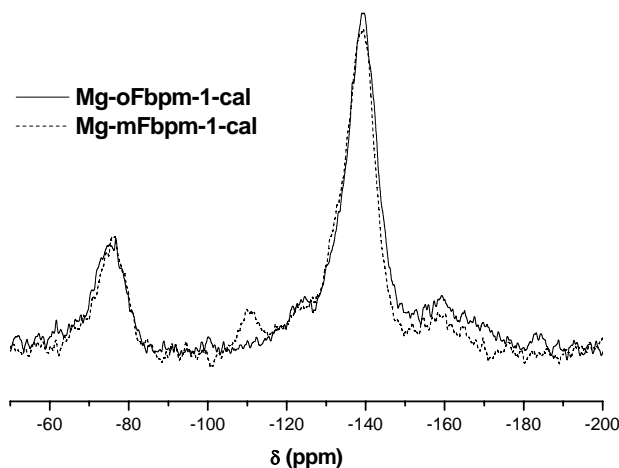


Figura 8.20. ^{19}F -MAS-RMN de los sólidos MgAPO-5 obtenidos con los ADEs fluorados, tras el proceso de calcinación.

8.3.4. MUESTRA DE MgAPO-5 OBTENIDA CON TEA.

Finalmente, se presenta la caracterización de la muestra Mg-TEA-1, calcinada en ozono en las mismas condiciones (Figura 8.21). El difractograma demuestra la resistencia de la estructura al proceso de calcinación, y los análisis termogravimétricos, que la combustión del material orgánico fue prácticamente completa. La deshidratación del material es del 1,8 %, que equivale a 3,1 grupos hidroxilos por c. u., similar al del resto de muestras de MgAPO.

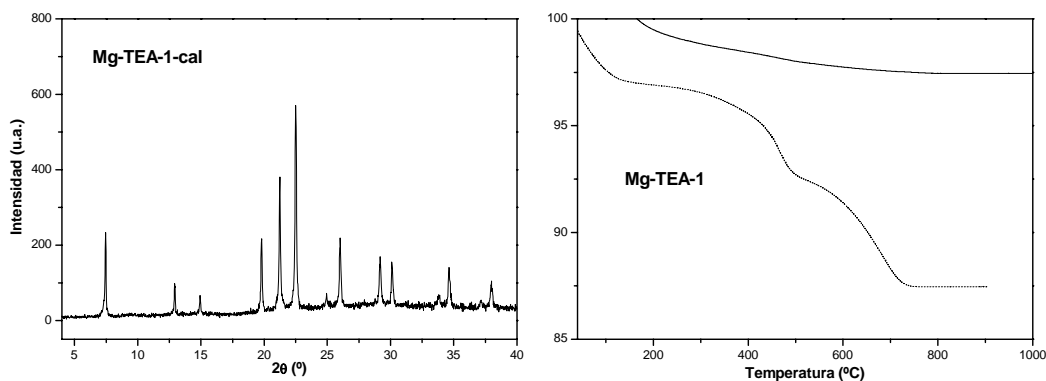


Figura 8.21. DRX (izquierda) y ATG (derecha) de la muestra Mg-TEA-1 tras la calcinación en ozono. La curva de la muestra calcinada ha sido desplazada verticalmente.

8.4. ACIDEZ Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES TIPO SAPO.

La determinación de la acidez de las diferentes muestras se llevó a cabo mediante una serie de experimentos de adsorción/desorción de piridina, monitorizados por espectroscopía FTIR, según se describe en la sección 3.1.6.

El estudio de la presencia de grupos hidroxilos, tanto terminales, que no presentan una elevada acidez, como puentes, que constituyen los centros Brønsted fuertes, se llevó a cabo mediante el análisis de los espectros FTIR en la región $3800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ de las muestras activadas (sometidas a evacuación a vacío a 350 °C , previamente a la adsorción de piridina) (Figura 8.22). Se observan claramente dos bandas a 3743 y 3674 cm^{-1} , que se atribuyen a la presencia de grupos hidroxilos terminales asociados al silicio (grupos silanoles) y al fósforo, respectivamente^{6,7}. La presencia de los grupos hidroxilos de tipo silanol, que no estarán presentes en los materiales MgAPO, podría explicar la mayor pérdida de peso asociada a procesos de deshidroxilación que se observó en los ATG de las muestras calcinadas de SAPO. De hecho, en los ATG de estos materiales SAPO, especialmente en los obtenidos con los derivados de bp y dbdm, que son los que presentan una mayor cantidad de grupos hidroxilos, se observa una pérdida de peso más definida, a temperaturas en torno a $400\text{-}500\text{ °C}$, que no se observa en los MgAPO, y corresponden probablemente a la

deshidratación asociada a los hidroxilos de los grupos silanoles. Sin embargo, no se observan bandas asociadas a grupos Al-OH terminales, que deberían aparecer en torno a 3785 cm^{-1} . Las bandas asociadas a los grupos OH puente (Si-OH-Al), que constituyen los sitios ácidos Brönsted fuertes, aparecen a frecuencias de 3625 y 3520 cm^{-1} ^[6-8]. Estas bandas no se observan en ninguno de los espectros FTIR de los catalizadores SAPO (Figura 8.22), lo que sugiere una baja concentración de este tipo de grupos OH. Esto se podría explicar debido al gran tamaño de las islas de silicio presentes en estos materiales, como se observó a partir de los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN, que proporciona una baja concentración de silicio en los bordes de las islas y, así, de grupos OH puentes. Un comportamiento similar se ha observado en otros materiales SAPO-5, donde un incremento del silicio incorporado conduce a un menor número de sitios ácidos por la formación de grandes islas de silicio⁹.

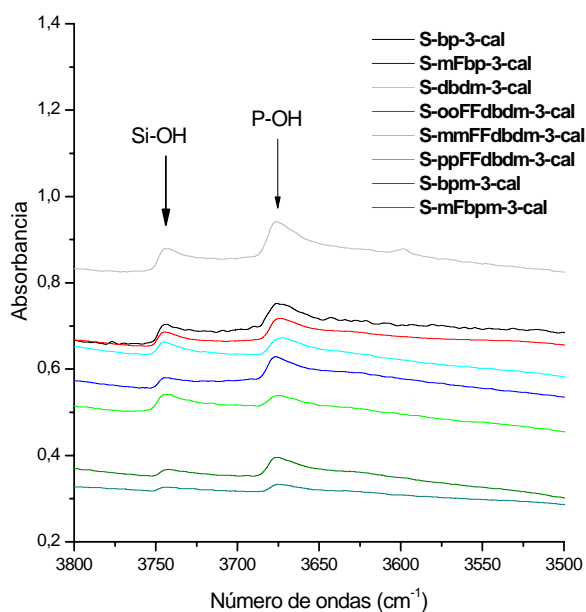


Figura 8.22. Espectroscopía FTIR de los catalizadores SAPO (muestras activadas) en la región de absorción de los grupos hidroxilos.

En la Figura 8.23 se presenta el espectro FTIR (al que se le ha restado el espectro de la muestra activada) de uno de los catalizadores (S-bp-3-cal) como ejemplo, tras la adsorción de piridina y desorción a las diferentes temperaturas. Se presentan dos regiones del espectro, $3800\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la vibración de los grupos OH, y $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, que

corresponde a las bandas de absorción de la piridina adsorbida sobre centros Brönsted y Lewis. Los espectros FTIR del resto de los catalizadores SAPO son similares. En la región de vibración de los grupos OH, la presencia de bandas negativas indican la adsorción de piridina sobre los centros en cuestión, ya que los espectros de las muestras activadas han sido restados. Así, se puede observar la adsorción de piridina sobre grupos Si-OH y P-OH terminales. Sin embargo, estas bandas negativas desaparecen casi por completo al someter a las muestras a evacuación a 250 °C (la aparente permanencia de alguna de estas bandas negativas a elevadas temperaturas de desorción se puede deber a problemas al restar los espectros), lo que manifiesta la desorción de la piridina a esta temperatura y, por tanto, la débil fortaleza ácida de este tipo de centros. No se aprecian de nuevo las bandas asociadas a los grupos OH puente. No se observaron diferencias notables entre los distintos catalizadores estudiados.

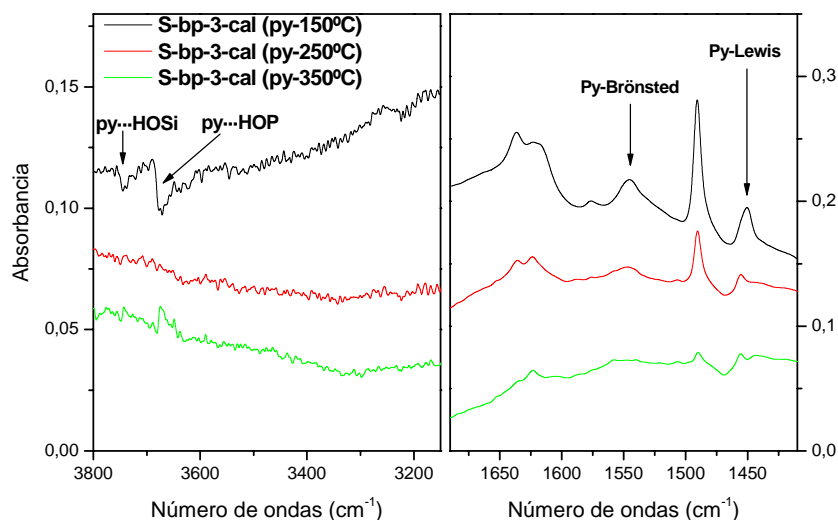


Figura 8.23. Espectroscopía FTIR diferencial del catalizador S-bp-3-cal tras la adsorción de piridina, seguida de desorción a 150 °C (negro), 250 °C (rojo) y 350 °C (verde) en vacío. El espectro de la muestra activada se restó a cada uno de los espectros. Izquierda: región de grupos OH. Derecha: región de absorción de piridina adsorbida sobre centros Brönsted y Lewis.

En la región 1700-1400 cm^{-1} , se observan 5 bandas a 1635 (B), 1623 (L), 1545 (B), 1490 (B y L) y 1455 cm^{-1} (L), correspondientes a las vibraciones de la piridina adsorbida sobre centros Brönsted (B) y Lewis (L) (asociados a Al^{+3}). La integración de las bandas a 1545 y 1455 cm^{-1} de los catalizadores sometidos a los sucesivos procesos de desorción de la

piridina sirvieron para la determinación de la concentración y fortaleza ácida de los sitios Brönsted y Lewis, respectivamente, ya que estas bandas no se encuentran solapadas. Se observa un descenso claro al evacuar a 250 °C, y a 350 °C prácticamente desaparecen las bandas de la piridina. En la Tabla 8.1 y en la Figura 8.24 se presentan los valores de absorbancia integrada, normalizada al espesor de la pastilla de las diferentes muestras SAPO, tras los experimentos de adsorción-desorción de piridina a distintas temperaturas. Los resultados indican que la concentración de sitios ácidos en las muestras de SAPO, tanto de tipo Brönsted como Lewis, no es muy elevada en general, en comparación con la que se han reportado para otros materiales SAPO-5⁷. Esto se debe probablemente al gran tamaño de las islas de silicio, como ya se comentó. La fortaleza ácida de los sitios Brönsted no es muy elevada, puesto que a 250 °C se ha desorbido la mayor parte de la piridina, y a 350 °C prácticamente ya no queda piridina retenida en ninguna de las muestras. La mayor fortaleza ácida Brönsted corresponde a las muestras S-mFbpm-3, S-bpm-3 y S-ooFFdbdm-3. Sin embargo, en todos los casos, la fortaleza ácida de los sitios Lewis es mayor, ya que, incluso tras calentar las muestras a 350 °C, aún quedan moléculas de piridina adsorbidas sobre este tipo de centros.

Tabla 8.1. Acidez superficial de las muestras calcinadas, determinada por análisis FTIR de la piridina adsorbida. ^a: Absorbancia integrada normalizada de las bandas de FTIR correspondientes a la piridina adsorbida en centros Brönsted (1545 cm⁻¹) y Lewis (1455 cm⁻¹) tras el tratamiento a vacío a distintas temperaturas.

Muestra	Sitios Brönsted ^a (cm·g ⁻¹)			Sitios Lewis ^a (cm·g ⁻¹)		
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C
S-bp-3	100	33	0	49	17	9
S-mFbp-3	72	18	0	36	20	11
S-dbdm-3	93	20	0	108	51	39
S-mmFFdbdm-3	124	30	0	36	29	19
S-ooFFdbdm-3	130	57	0	64	17	13
S-ppFFdbdm-3	91	30	0	40	26	18
S-bpm-3	104	41	8	74	44	26
S-mFbpm-3	144	67	12	51	30	24

Se analizarán a continuación los resultados de cada una de las series por separado, según el tipo de derivado orgánico empleado en la síntesis. En los catalizadores obtenidos con los derivados de bp (S-bp-3 y S-mFbp-3), se observa que la muestra obtenida con el derivado no fluorado (S-bp-3) posee una concentración ligeramente mayor de sitios Brönsted y Lewis, además de que la fortaleza ácida de los primeros es mayor, que en la obtenidas con

mFbp (S-mFbp-3). De los materiales obtenidos con el dbdm y sus derivados difluorados, aquellos en los que se emplearon las moléculas orto y meta-fluoradas poseen una mayor concentración de sitios Brönsted. La fuerza ácida de estos centros es mayor en los catalizadores obtenidos con los ADEs fluorados, especialmente en el caso del ooFFdbdm. Asimismo, la muestra S-dbdm-3 posee una mayor concentración de sitios Lewis, cuya fortaleza, como ya se comentó anteriormente, es superior a la de los sitios Brönsted. La mayor concentración de sitios Lewis de las muestras S-bp-3 y, sobre todo, S-dbdm-3, podría deberse a la menor cristalinidad y mayor cantidad de material amorfo de estas muestras. Finalmente, la mayor concentración total y fortaleza ácida de sitios Brönsted corresponde a la muestra obtenida con el ADE quiral metafluorado (S-mFbpm-3), que es sensiblemente superior a la obtenida con el no-fluorado (S-bpm-3).

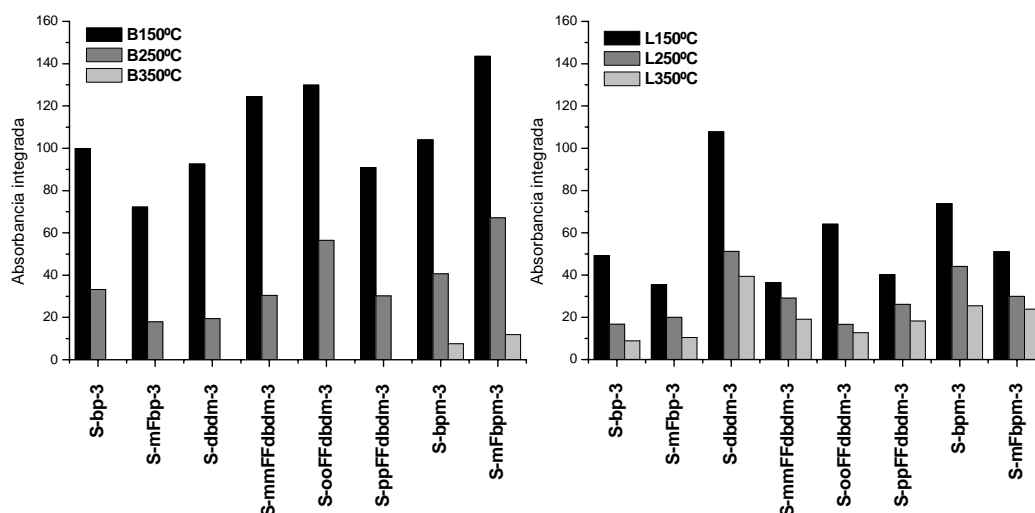


Figura 8.24. Valores de absorbancia integrada Brönsted (izquierda) y Lewis (derecha) de las diferentes muestras SAPO calcinadas.

La actividad de los materiales SAPO como catalizadores ácidos se evaluó por medio de la reacción de isomerización/desproporciónación de m-xileno, según se describió en la sección 3.1.7.1. Los resultados de la actividad catalítica se presentan en la Tabla 8.2 y en la Figura 8.25; en esta última se representa la velocidad inicial total de reacción (tanto de isomerización como de desproporciónación), la relación entre la isomerización y la desproporciónación (I/D) y la relación entre los isómeros para y o-xileno (p/o) (en la

reacción de isomerización). Hay que tener en cuenta que los valores obtenidos de conversión total no son iguales en todos los casos, y por tanto, las proporciones relativas de I/D sólo serán comparables en aquellos casos en que las conversiones sean relativamente parecidas.

Tabla 8.2. Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores SAPO en la reacción de isomerización-desproporciónación de m-xileno. W/F se calculó como la masa de catalizador dividido por el flujo de m-xileno (g·h/mol).

CATALIZ.	W/F	Conv total (%)	P/O	I/D	Cte. Desact	V ₀ (total) (mol/gh)	V ₀ (Isom) (mol/gh)	V ₀ (Desp) (mol/gh)
S-bp-3	0,734	0,24	1,0	53,8	0,015	3,3·10 ⁻³	3,3·10 ⁻³	6,1·10 ⁻⁵
S-mFbp-3	0,952	2,9	1,2	15,7	0,019	3,1·10 ⁻²	2,9·10 ⁻²	1,9·10 ⁻³
S-dbdm-3	1,113	2,3	1,2	9,4	0,018	2,1·10 ⁻²	1,9·10 ⁻²	2,0·10 ⁻³
S-mmFFdbdm-3	0,807	8,3	1,1	2,3	0,020	1,0·10 ⁻¹	7,2·10 ⁻²	3,1·10 ⁻²
S-ooFFdbdm-3	0,974	27,7	1,0	3,3	0,025	2,8·10 ⁻¹	2,2·10 ⁻¹	6,7·10 ⁻²
S-ppFFdbdm-3	0,818	1,3	1,2	5,9	0,029	1,6·10 ⁻²	1,4·10 ⁻²	2,3·10 ⁻³
S-bpm-3	1,139	2,7	1,0	5,3	0,010	2,3·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²	3,7·10 ⁻³
S-mFbpm-3	1,163	21,8	1,1	4,5	0,023	1,9·10 ⁻¹	1,5·10 ⁻¹	3,4·10 ⁻²

En primer lugar se observa que la mayor actividad se obtiene con el catalizador S-ooFFdbdm-3, seguido del S-mFbpm-3, que son las muestras que presentaban mayor concentración y fortaleza ácida de sitios Brönsted. La velocidad de reacción de estas muestras más activas es ligeramente superior a las que presentan otros materiales SAPO-5 de contenido en silicio relativamente similar (2,4 Si por c. u.), obtenidos con ADEs convencionales (trietilamina) ($V_0 = 8,3 \cdot 10^{-2}$ mol/gh)⁷. Hay que destacar que la presencia de flúor en posiciones orto y meta del anillo aromático del ADE empleado en la síntesis provoca un aumento en la actividad catalítica de los materiales de hasta un orden de magnitud. En general, la reacción de isomerización tiene lugar en mucha mayor extensión que la de desproporciónación (Figura 8.25, arriba-derecha), debido probablemente a la mayor acidez requerida para la reacción de desproporciónación, como se comentó en la sección 3.1.7.1. Ambas reacciones tienen lugar a través de la formación de carbocationes, y por tanto suceden con la mediación de los sitios ácidos Brönsted¹⁰. Por tanto, en general se comparará la actividad catalítica de los diferentes catalizadores con la acidez Brönsted, sin tener en cuenta la de tipo Lewis. La proporción relativa de los isómeros p/o-xileno es en

todos los casos próxima a 1, lo que da evidencia de la similar difusividad de los dos isómeros en los canales de 12 miembros de la estructura AFI, obteniéndose por tanto una mezcla cercana al equilibrio termodinámico de ambos isómeros. Este valor es el que habitualmente se observa en zeolitas de poro grande.

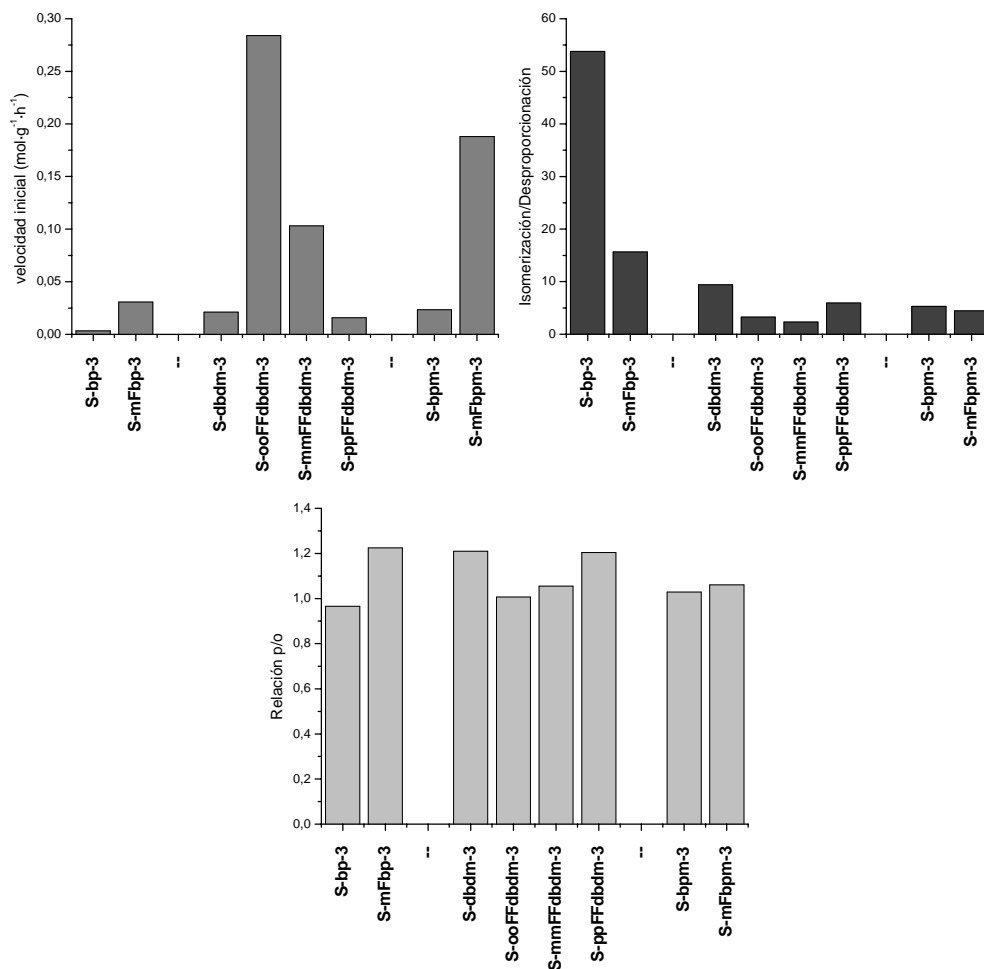


Figura 8.25. Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores SAPO en la reacción de isomerización-desproporciónación de m-xileno. Arriba-izquierda: velocidad total inicial; arriba-derecha: relación isomerización/desproporciónación (I/D); abajo: relación a los isómeros p/o.

En cuanto a los catalizadores obtenidos con los ADEs no fluorados, S-bp-3, S-dbdm-3 y S-bpm-3, se observa una mayor actividad en estos dos últimos. La mayor actividad de este último concuerda con su mayor fortaleza ácida. La menor actividad del catalizador S-bp-3 podía explicarse, en parte al menos, por su menor cristalinidad.

A continuación se analizarán los resultados de cada una de las series de catalizadores por separado, en función del tipo de ADE empleado. Los catalizadores obtenidos al emplear como ADE los derivados de la bp (S-bp-3 y S-mFbp-3) son los que presentan una menor velocidad de reacción. Se observa una mayor actividad (del orden de 9 veces mayor) en la muestra obtenida con el ADE meta-fluorado (S-mFbp-3). Estos resultados de actividad no se corresponden con los correspondientes a la acidez de estas dos muestras, donde se observó una acidez mayor en la S-bp-3. En cualquier caso, la conversión total de las reacciones es bastante diferente, siendo muy baja (0,24) en el caso del catalizador S-bp-3. Esa baja conversión podría dar lugar a valores de velocidad de reacción así como de relaciones I/D e isómeros p/o no comparables con los de la muestra S-mFbp-3. Otra posible explicación de la baja actividad de la muestra S-bp-3, en comparación con su acidez, podría deberse a la presencia de material amorfo, que puede dar lugar a un taponamiento parcial de los canales de la estructura AFI, y los harían difícilmente accesibles a la molécula de m-xileno, de mayor tamaño que la piridina. La distribución de los entornos de silicio observada en los espectros de ^{29}Si -MAS-RMN de estas dos muestras S-bp-3 y S-mFbp-3 (Figura 8.26), así como el contenido en silicio determinado por SEM-EDX (en torno a 1,5 átomos por c. u.), son muy similares, por lo que la diferente actividad no se podría explicar en base a una diferente concentración o tamaño de las islas de silicio. En la reacción catalizada con S-bp-3, se observa un valor de relación de I/D inusualmente alto, aunque esto se debe probablemente a la baja conversión obtenida en la reacción.

Se analizan a continuación los resultados de los catalizadores obtenidos con el dbdm y sus derivados difluorados. La presencia del flúor en posición meta, y especialmente, en orto, del ADE empleado en la síntesis incrementa mucho la actividad catalítica de estos materiales (la relación entre las actividades de la muestra S-mmFFdbdm-3 y S-ooFFdbdm-3 con respecto a la S-dbdm-3 es 5 y 14 veces mayor, respectivamente), mientras que en posición para no afecta demasiado (la relación es 0,8). Estos resultados concuerdan con la mayor acidez Brönsted de las muestras S-ooFFdbdm-3 y S-mmFFdbdm-3. El catalizador S-dbdm-3 posee una mayor acidez Lewis, y sin embargo una menor actividad, lo que confirma que la reacción de isomerización tiene lugar mayoritariamente a través de sitios ácidos Brönsted. El contenido en silicio de los cristales de SAPO-5 de las muestras S-dbdm-3, S-ooFFdbdm-3 y S-mmFFdbdm-3, determinado por SEM-EDX (ver Tabla 6.5), es muy similar en los tres casos, en torno a 2,1 átomos de silicio por c. u., lo que sugiere que

la diferente actividad de los catalizadores no se debe a una distinta cantidad de silicio incorporada en la estructura de los materiales. Sin embargo, el contenido en silicio de la muestra S-ppFFdbdm-3 es ligeramente inferior, lo que podría explicar su menor actividad.

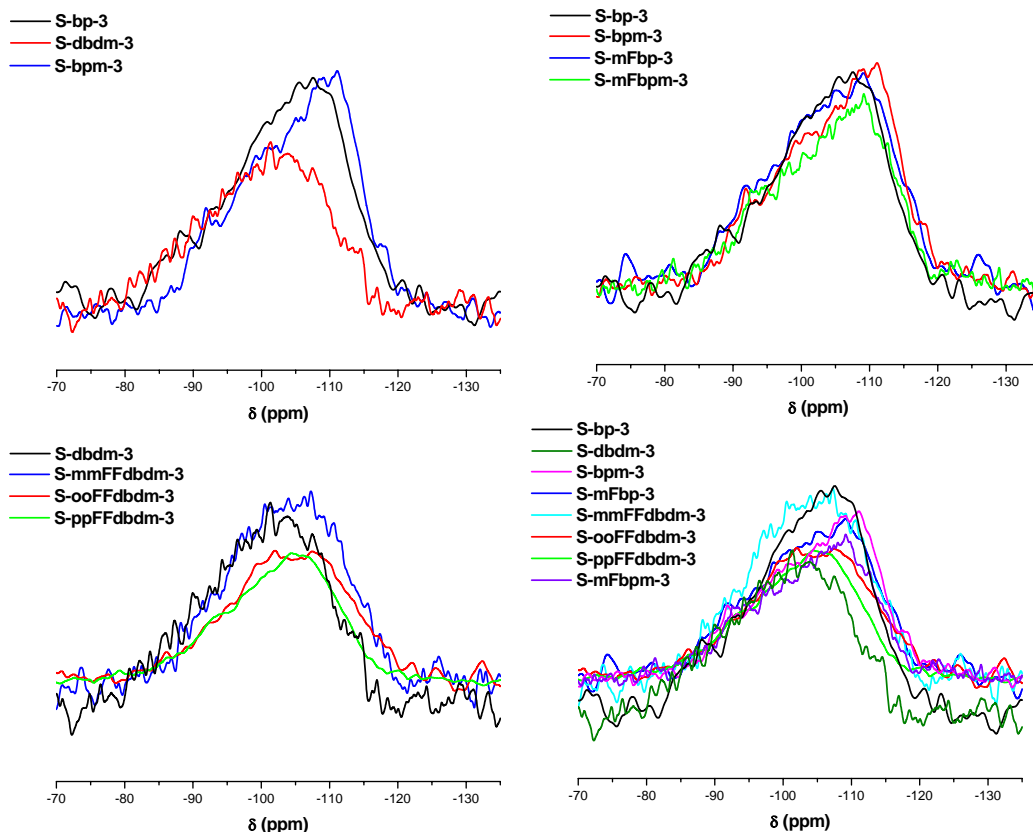


Figura 8.26. ^{29}Si -MAS-RMN de los catalizadores SAPO (sin calcinar).

La diferente acidez y actividad de los catalizadores S-dbdm-3, S-ooFFdbdm-3 y S-mmFFdbdm-3 se podría explicar en parte atendiendo a los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN (Figura 8.26). La señal de las muestras S-ooFFdbdm-3 y S-mmFFdbdm-3 se encuentra ligeramente desplazada a δ más negativos con respecto a la de S-dbdm-3, lo que implica una mayor concentración de entornos $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Al})$ y $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$, es decir, un mayor tamaño de las islas de silicio. A pesar de que los cambios en la señal no son muy pronunciados, el hecho de que ésta englobe diferentes entornos del silicio supone que cambios notables en la distribución del silicio podrían dar lugar a pequeños cambios en la señal de RMN. Los

átomos de silicio rodeados en la segunda esfera de coordinación (la primera la constituirían los átomos de oxígeno puente) de un mayor número de átomos de silicio, es decir, los átomos de silicio pertenecientes a los bordes de las islas (entornos Si(3Si,1Al) y Si(2Si,2Al)), generan centros activos con una fortaleza ácida mayor^{7,11,12}. La fuerza ácida de los distintos entornos de silicio decrece en el orden: Si(3Si,1Al) > Si(2Si,2Al) > Si(1Si,3Al) > Si(4Al). Así, el mayor tamaño de las islas de silicio, que parece observarse en los espectros de ²⁹Si-RMN, de los catalizadores S-ooFFdbdm-3 y S-mmFFdbdm-3, podría ser la causa de su mayor acidez y actividad. En todo caso, ésta es sólo una posible explicación de la diferente actividad ya que, como ya se ha comentado, las diferencias en la señal de ²⁹Si-RMN no son muy grandes. Al comparar la relación I/D de los catalizadores S-dbdm-3, S-mmFFdbdm-3 y S-ppFFdbdm-3, que poseen una conversión comparable, se observa una mayor proporción de reacción de desproporcionación al emplear el catalizador S-mmFFdbdm-3, lo que sugiere de nuevo una mayor fortaleza de los centros ácidos del mismo ya que, como se comentó previamente, esta reacción requiere una mayor fortaleza ácida. La desproporcionación es también mayor al emplear el catalizador S-ooFFdbdm-3, si bien este valor no es comparable con el de las otras tres muestras, ya que la conversión es muy superior. Además, en los resultados de acidez Brønsted, se observa que la proporción relativa de centros ácidos a los que queda adsorbida la piridina a 250 °C frente a los centros ácidos totales (aquellos a los que queda adsorbida la piridina a 150 °C) es notablemente superior en la muestra S-ooFFdbdm-3 (44 %) que en la S-dbdm-3 (21 %), lo que confirma de nuevo la mayor fortaleza ácida de los centros Brønsted en el catalizador obtenido con el derivado ortofluorado. Así, la presencia del flúor en posiciones meta y, especialmente, en orto, del dbdm provoca un aumento de la actividad catalítica de los catalizadores SAPO, mientras que en posición para no afecta notablemente a la misma.

Por último se analizan los resultados de la actividad de los materiales SAPO obtenidos con el ADE quiral (S-bpm-3) y su derivado meta-fluorado (S-mFbpm-3). De nuevo se observa un incremento notable de la actividad catalítica al introducir flúor en posición meta del ADE (el catalizador S-mFbpm-3 es ~8 veces más activo que el S-bpm-3). Estas diferencias en actividad están de acuerdo con la mayor acidez de la muestra S-mFbpm-3 previamente observada. La cantidad de silicio incorporado en estos dos catalizadores, determinada por SEM-EDX, es similar, ligeramente inferior a la de los

obtenidos con los derivados del dbdm, en torno a 1,6 átomos por c. u. En los espectros de ^{29}Si -MAS-RMN se observa que las señales de las dos muestras son muy similares.

Como conclusión, la presencia del flúor en posición orto y meta de las moléculas de ADE provoca un incremento de la actividad de los catalizadores SAPO de un orden de magnitud, mientras que en posición para parece no afectar notoriamente a la misma. El flúor en posición orto y meta de las moléculas de ADE se coloca más próximo a las paredes del canal de la estructura AFI que cuando se encuentra en posición para, lo que podría explicar la mayor influencia de los primeros en la actividad catalítica de los materiales.

Conviene mencionar que la adición de pequeñas cantidades de fluoruro en las zeolitas puede provocar un aumento de su acidez¹³. La incorporación del par iónico H^+F^- , dependiendo de la temperatura de activación de los catalizadores, puede dar lugar a la formación de nuevos centros ácidos Brønsted, así como al aumento de la fortaleza ácida de algunos de los centros preexistentes, por la interacción del fluoruro con el aluminio, aumentando por tanto la actividad catalítica de estos materiales. Del mismo modo, la presencia de pequeñas cantidades de flúor en los catalizadores del presente trabajo tras el proceso de calcinación podría ser la causa de la diferente actividad de los catalizadores obtenidos empleando ADEs fluorados. No obstante, parece poco probable que, en las condiciones no demasiado extremas de calcinación a las que se eliminó el orgánico, cantidades significativas de los enlaces C-F se rompan para dar lugar a aniones fluoruro que puedan quedar adsorbidos en el interior de los sólidos. Además, en principio se esperaría el mismo efecto para todos los catalizadores obtenidos con los ADEs fluorados, independientemente de si fueron obtenidos con los derivados orto, meta o para-fluorados, cuando de hecho se observa que no es así: el flúor en posiciones orto y meta del ADE aumentan la actividad de los catalizadores, mientras que en posición para no afecta demasiado. No obstante, cabría pensar que la diferente posición del flúor en los anillos aromáticos pudiera dar lugar a diferentes cantidades de flúor remanente en las muestras tras la calcinación, lo que explicaría la diferente actividad de los catalizadores obtenidos con los ADEs fluorados en distintas posiciones. Por el momento no está claro si la mayor actividad de los catalizadores que conlleva la presencia del flúor en posiciones orto o meta en los ADEs empleados en la síntesis se debe a una diferente distribución de los centros ácidos o bien a la presencia de trazas de flúor en las muestras tras el proceso de calcinación. En estos

momentos se están llevando a cabo estudios de ^{19}F , ^{29}Si y ^{27}Al MAS-RMN para tratar de discriminar entre las diferentes posibilidades.

8.5. ACIDEZ Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES TIPO MgAPO.

La acidez de los materiales MgAPO se determinó de nuevo mediante los experimentos de adsorción/desorción de piridina. Los espectros FTIR en la región de vibración de los grupos OH de las muestras activadas se presentan en la Figura 8.27. Se observa de nuevo la banda a 3675 cm^{-1} , correspondiente a la frecuencia de vibración de grupos hidroxilos asociados al fósforo. Al igual que en los materiales MgAPO, no se observan grupos AIOH terminales (aparecerían a 3785 cm^{-1}). La menor proporción de grupos hidroxilos frente a los materiales SAPO, determinada a partir de los ATG de las muestras calcinadas, se podría explicar por la ausencia de grupos silanoles en estos materiales. Se observa la presencia de una banda ancha centrada a 3500 cm^{-1} , característica de la absorción de los hidroxilos puente Mg-OH-P^{14-17} , que constituirán los centros Brönsted fuertes.

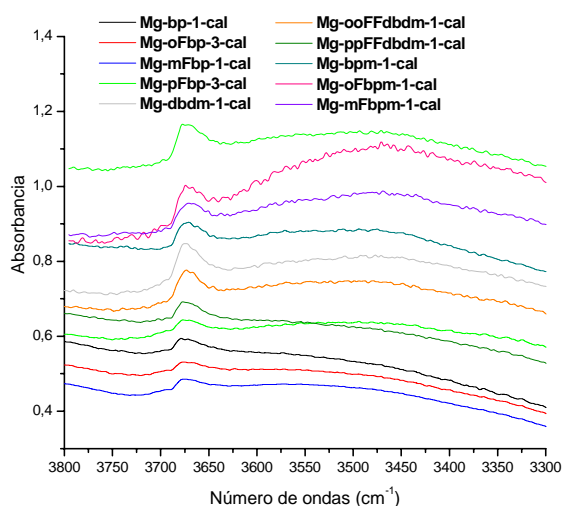


Figura 8.27. Espectroscopía FTIR diferencial de los catalizadores tipo MgAPO (muestras activadas) en la región de absorción de los grupos OH.

Los espectros FTIR de uno de los catalizadores (Mg-bp-1-cal), tras la adsorción de piridina y desorción a las diferentes temperaturas, se presentan en la Figura 8.28; los de los demás materiales MgAPO son similares. En la región de tensión de los grupos OH (izquierda), la presencia de la banda negativa a 3675 cm^{-1} indica que la piridina se adsorbe sobre los grupos POH terminales. Al evacuar las muestras a 250 °C y 350 °C , se produce un incremento de la intensidad de esta banda, hasta alcanzar la intensidad original (muestra activada) al subir la temperatura a 350 °C , lo que demuestra de nuevo la débil fuerza ácida de este tipo de centros. Sin embargo, sólo se observa un ligero cambio en la intensidad de la banda de los grupos Mg-OH-P al incrementar la temperatura de evacuación, lo que evidencia la mayor fortaleza de este tipo de centros Brönsted.

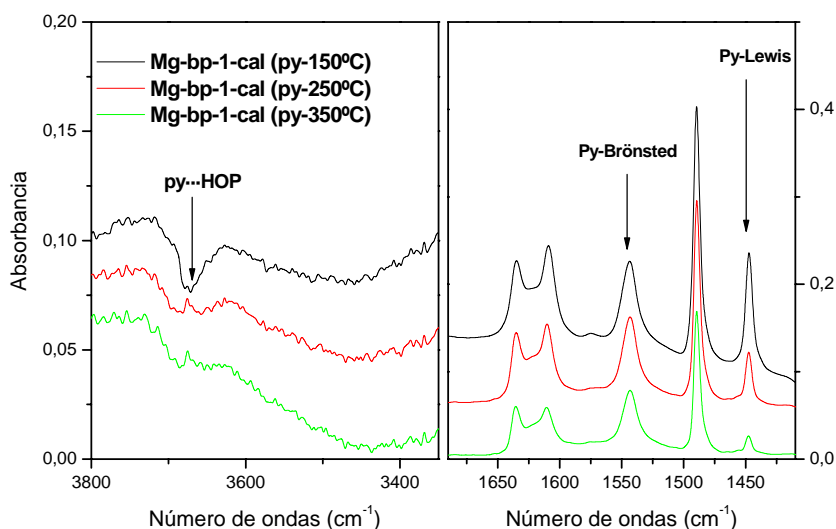


Figura 8.28. Espectroscopía FTIR diferencial del catalizador Mg-bp-1-cal tras la adsorción de piridina, seguida de desorción a 150 °C (a), 250 °C (b) y 350 °C (c) en vacío. El espectro de la muestra activada se restó a cada uno de los espectros.

A la derecha de la Figura 8.28 se presentan los espectros diferenciales en la región de vibración de la piridina adsorbida. Se observan 5 bandas principales, a 1635 (B) , 1609 (L) , 1544 (B) , 1490 (B y L) y $1447\text{ (L)}\text{ cm}^{-1}$, características de la piridina adsorbida sobre centros Brönsted (B) y Lewis (L) en materiales MgAPO¹⁸. Los centros Lewis de estos materiales se asignan a la presencia de sitios Mg^{2+} , ya que las bandas de piridina coordinada a Al^{+3} aparecen a mayores números de onda (1620 y 1455 cm^{-1} , respectivamente)².

Las bandas a 1545 y 1447 cm^{-1} se emplearon para cuantificar la concentración y fortaleza ácida de los sitios Brönsted y Lewis, respectivamente. Al someter las muestras a evacuación a temperaturas de 250 y 350 $^{\circ}\text{C}$, se observa un descenso de la intensidad de ambas bandas, aunque siguen presentando una intensidad considerable, lo que demuestra la mayor fortaleza ácida de los materiales MgAPO frente a la de los SAPO. En la Tabla 8.3 y en la Figura 8.29 se presentan los valores de absorbancia integrada de los materiales MgAPO, normalizada al espesor de la pastilla de las diferentes muestras, tras los experimentos de adsorción-desorción de piridina a distintas temperaturas.

Tabla 8.3. Acidez superficial de las muestras calcinadas determinada por análisis FTIR de la piridina adsorbida. ^a: Absorbancia integrada normalizada de las bandas de FTIR correspondientes a la piridina adsorbida en centros Brönsted (1545 cm^{-1}) y Lewis (1447 cm^{-1}) tras el tratamiento a vacío a distintas temperaturas.

Muestra	Sitios Brönsted ^a ($\text{cm}\cdot\text{g}^{-1}$)			Sitios Lewis ^a ($\text{cm}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	150 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$	350 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$	350 $^{\circ}\text{C}$
Mg-bp-1	250	241	157	161	63	23
Mg-mFbp-1	281	219	162	170	60	24
Mg-oFbp-3	301	248	165	173	65	24
Mg-pFbp-3	473	406	205	213	83	22
Mg-dbdm-1	462	365	252	278	103	40
Mg-ooFFdbdm-1	456	310	211	212	61	26
Mg-ppFFdbdm-1	336	250	145	169	57	23
Mg-bpm-1	339	290	231	210	83	35
Mg-mFbpm-1	445	397	285	246	94	37
Mg-oFbpm-1	489	355	269	190	58	24
Mg-TEA-1	338	305	262	212	103	53

En primer lugar, se observa que la acidez tipo Brönsted de los materiales MgAPO es notablemente superior a la de los SAPO, no sólo en cuanto a concentración de sitios ácidos, sino también en cuanto a su fortaleza. En todos los casos, la mayor parte de la piridina adsorbida inicialmente permanece retenida en los sitios Brönsted a temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$, e incluso a temperatura de 350 $^{\circ}\text{C}$, gran parte de la misma aún permanece adsorbida. La existencia de acidez Brönsted en estos materiales confirma la presencia de magnesio en la red estructural, ya que es éste el que genera los centros Brönsted al incorporar un protón por necesidad de compensar la carga (Mg-OH-P)^{2,15}. La mayor acidez total Brönsted (piridina retenida a 150 $^{\circ}\text{C}$) corresponde a los catalizadores $\text{Mg-oFbpm-1} > \text{Mg-pFbp-3} > \text{Mg-dbdm-1} > \text{Mg-ooFFdbdm-1}$ (por orden decreciente), y la menor a Mg-bp-1 y Mg-mFbp-1 . En cuanto a la acidez Lewis, en todos los casos, tanto la concentración como la fortaleza ácida de este

tipo de centros es menor que los Brönsted. Al aumentar la temperatura de desorción a 250 °C, la mayor parte de la piridina se desorbe de este tipo de centros, y a 350 °C queda muy poca piridina adsorbida sobre los centros Lewis.

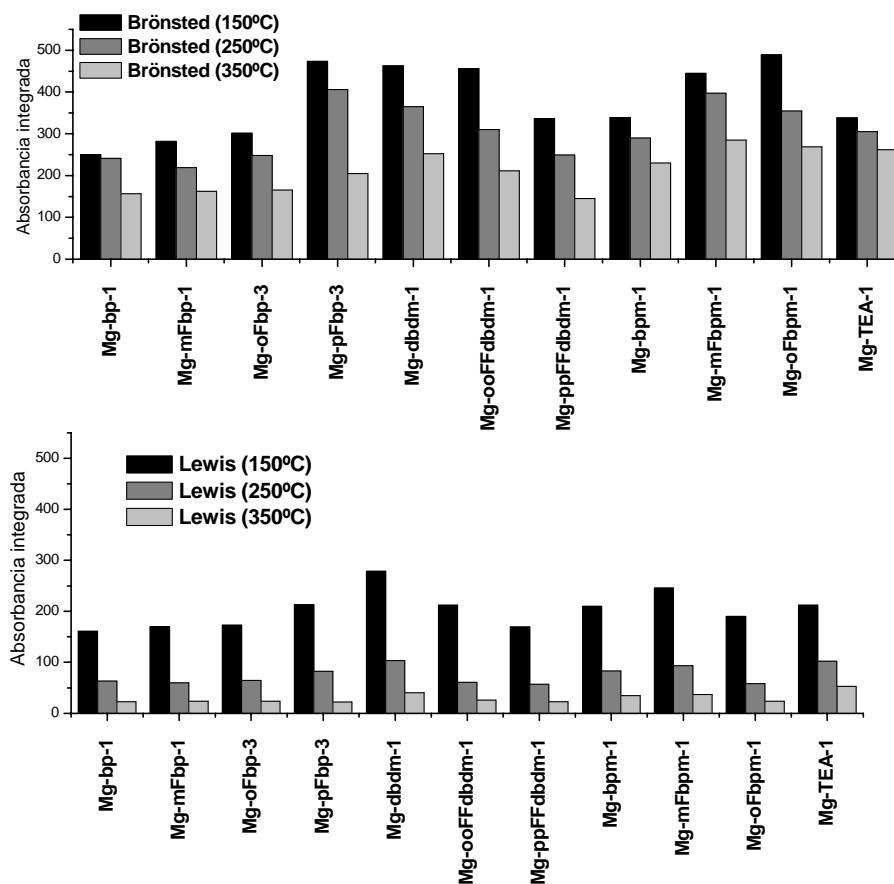


Figura 8.29. Valores de absorbancia integrada Brönsted (arriba) y Lewis (abajo) de las diferentes muestras MgAPO calcinadas.

La actividad catalítica de estos materiales MgAPO se trató de evaluar inicialmente mediante la reacción de isomerización-desproporciónación de m-xileno. Sin embargo, la actividad de estos materiales era prácticamente nula, a pesar de la mayor acidez observada. La razón de esta baja actividad de los MgAPO es, muy probablemente, el gran tamaño de los cristales en los que se obtienen, del orden de decenas de micras, como se ha mencionado a lo largo de los capítulos V, VI y VII. Estos tamaños tan grandes de cristal, unido a la naturaleza unidimensional de los canales de la estructura AFI, provoca graves problemas difusionales

de los reactivos y/o productos, que hace que su actividad en esta reacción sea tan baja. No obstante, los resultados de acidez demuestran que la piridina sí es capaz de adsorberse en la estructura. Esto se puede deber a dos motivos: por una parte, el menor tamaño molecular de la piridina frente al m-xileno, y por otra, a que en la medida de acidez, la piridina sólo ha de adsorberse sobre los centros, mientras que en la reacción catalítica los reactivos y/o productos tienen que adsorberse y posteriormente desorberse y difundir al exterior de la estructura para poder ser analizados y, por tanto, existirán muchos más problemas difusionales.

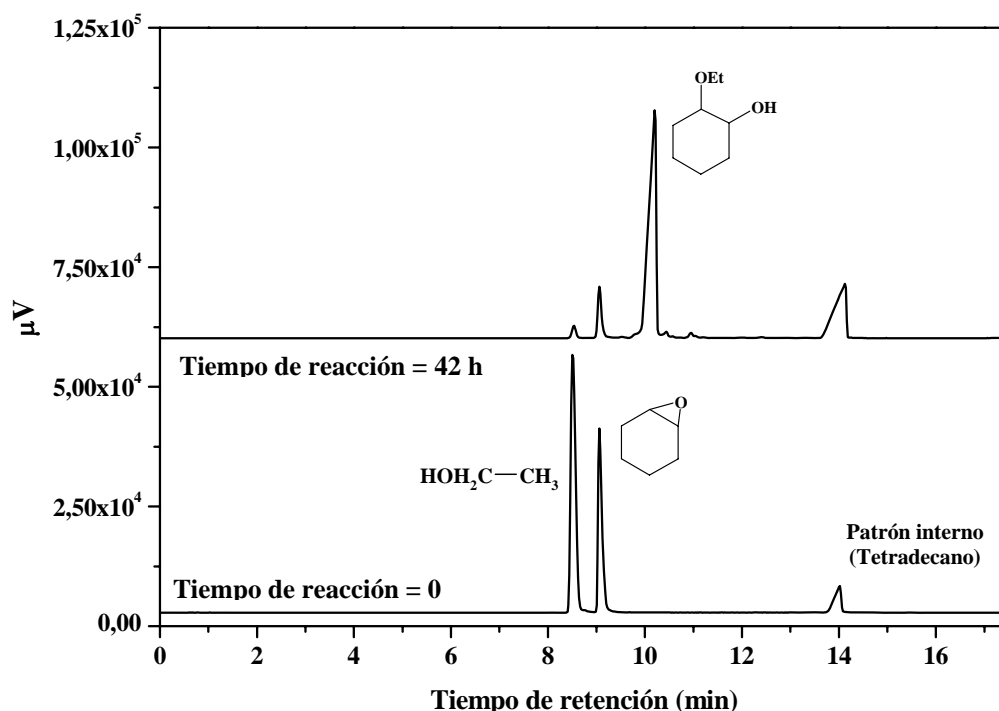


Figura 8.30. Cromatogramas de dos alícuotas obtenidas durante un experimento llevado a cabo con el catalizador Mg-mFbpm-1. Abajo: tiempo de reacción = 0. Arriba: tiempo de reacción = 42 h.

Por tanto, la evaluación de la actividad de los MgAPO se realizó mediante la reacción de apertura del epóxido de ciclohexeno con etanol, según se describió en la sección 3.1.7.2. Esta reacción es más fácilmente catalizable, además de que los reactivos son de menor tamaño que el m-xileno. Además, la posibilidad de que se formen distintos enantiómeros del producto permitió la evaluación de la enantioselectividad de algunos de los catalizadores. En la Figura 8.30 se presenta como ejemplo el cromatograma a dos tiempos de

reacción, empleando como catalizador la muestra Mg-mFbpm-1, mostrando la separación de los productos. La actividad de las diferentes series de muestras (según el derivado orgánico empleado en su síntesis) se presentan en la Figura 8.31 (conversión del epóxido frente al tiempo).

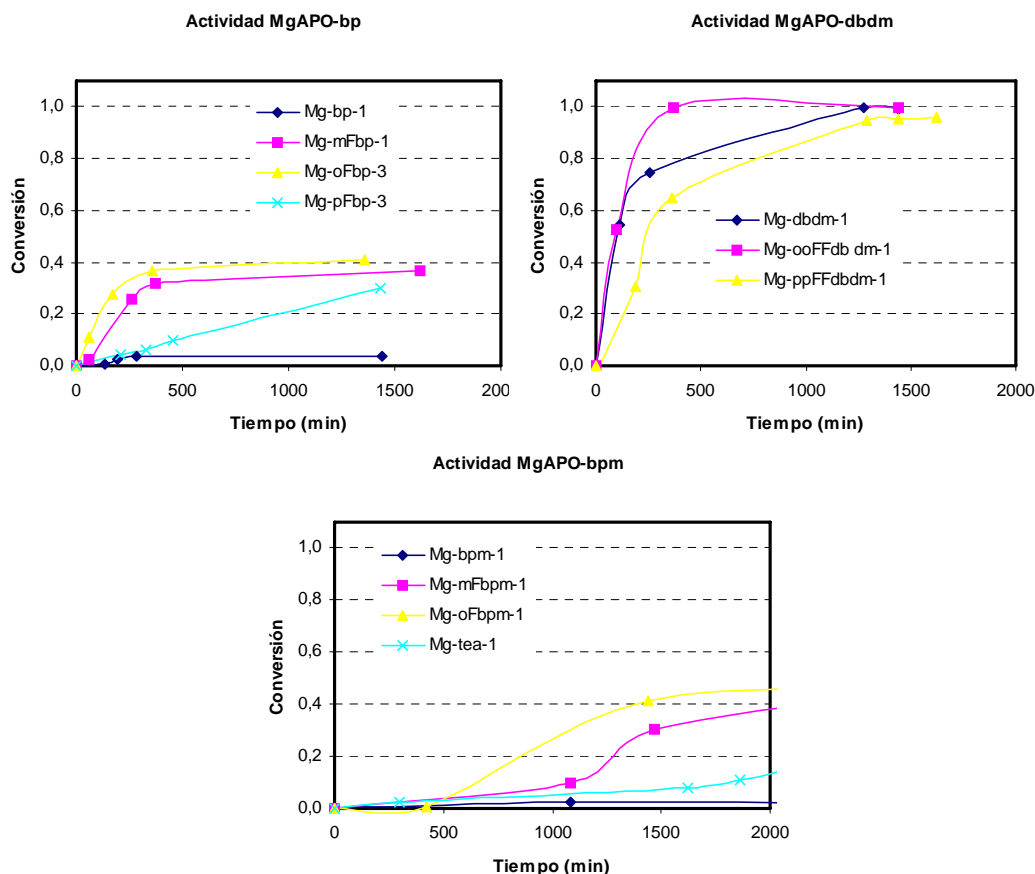


Figura 8.31. Conversión del óxido de ciclohexeno en función del tiempo de reacción, catalizado por los diferentes materiales MgAPO. Arriba-izquierda: con los materiales obtenidos con los derivados de bp; arriba-derecha: con los derivados de dbdm; abajo: con los derivados de bpm y de TEA.

En primer lugar, se observa que la actividad de los materiales obtenidos con el dbdm y sus derivados es claramente mayor que la de los obtenidos con bp y derivados (a pesar de que estos últimos poseen un contenido mayor de magnesio estructural), y a su vez ésta es mayor que la de los derivados del bpm y del TEA. En todo caso, es importante señalar que el principal factor que influye en el comportamiento catalítico de estos materiales está relacionado con los problemas difusionales de los reactivos y/o productos a través de los

canales unidireccionales de la estructura AFI, asociados al gran tamaño de sus cristales. De hecho, se probaron también catalizadores SAPO en esta misma reacción (S-bpm-3 y S-mFbpm-3), y se observó que, a pesar que poseen una acidez mucho menor, su actividad es mucho mayor (en menos de 40 minutos se obtiene un 100 % de conversión).

Se analizarán a continuación los resultados de cada una de las series de ADEs por separado. En el caso de los derivados de la bp, la actividad sigue el siguiente orden decreciente: Mg-oFbp-3 > Mg-mFbp-1 > Mg-pFbp-3 > Mg-bp-1. La presencia del flúor en el ADE empleado en la síntesis aumenta la actividad de los catalizadores, especialmente cuando éste se encuentra en posición orto o meta. Estos resultados no correlacionan directamente con la acidez Brönsted de estos materiales. Según estos datos, la muestra Mg-pFbp-3 debería presentar la mayor conversión, cuando en realidad no ocurre así, al menos al comienzo de la reacción.

En el caso de los catalizadores obtenidos con los derivados del dbdm, la presencia de flúor en el ADE en posición orto mejora la actividad del material, mientras que en posición para la disminuye. En este caso, la acidez de las muestras Mg-dbdm-1 y Mg-ooFFdbdm-1 son similares entre sí, mientras que la del Mg-ppFFdbdm-1 es inferior, lo que explicaría su menor actividad. Sin embargo, la acidez de las dos primeras es similar a la del material Mg-pFbp-3, cuando la actividad de este último es mucho menor.

Finalmente, la menor actividad de todos los materiales la presentan los catalizadores obtenidos con el bpm y sus derivados. En este caso, el orden de actividad (Mg-oFbpm-1 > Mg-mFbpm-1 > Mg-bpm-1) sí corresponde con el orden de acidez Brönsted.

Aparte de la influencia del flúor de los ADEs sobre la actividad catalítica, es muy probable que el tamaño promedio de cristal y la distribución de tamaños afecten a la misma. No se ha realizado por el momento un análisis estadístico por SEM de los tamaños de los cristales de las diferentes muestras. Así, por el momento, no queda clara la razón de la diferente actividad de estos materiales.

Excepto en el caso del material obtenido con bpm, todos los catalizadores obtenidos en el presente trabajo muestran una mayor actividad catalítica que el material convencional, obtenido empleando como ADE la trietilamina (Mg-TEA-1), a pesar de que el contenido en magnesio estructural de este último (antes de calcinar) es sensiblemente mayor (1,4 átomos por c. u.) (Figura 8.32). Esto se puede deber a una diferente morfología cristalina (los cristales de Mg-TEA-1 aún no han sido estudiados por SEM) o a una distribución espacial

del magnesio diferente, debido a la distinta estructura molecular de la molécula de TEA frente a la de las moléculas aromáticas, que se disponen en forma de agregados.

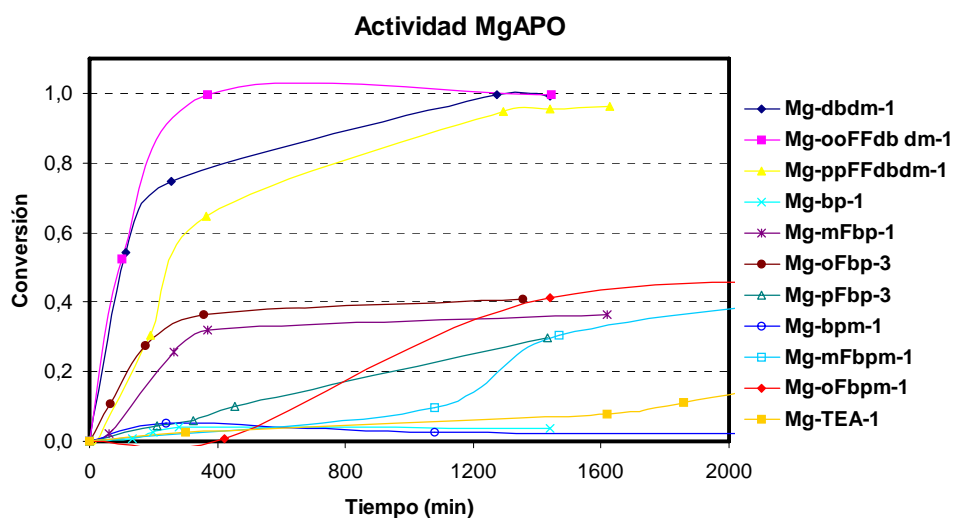


Figura 8.32. Conversión del óxido de ciclohexeno en función del tiempo de reacción, catalizado por todos los diferentes materiales MgAPO del presente trabajo.

Al igual que sucedió con los SAPOs, se observa una mayor influencia del flúor en los ADEs sobre la actividad de los catalizadores obtenidos cuando éste se encuentra en posición orto y meta, debido probablemente a su mayor proximidad a las paredes de la estructura. Así, en general, la presencia de flúor en posición orto y meta de los ADEs mejora notablemente las propiedades catalíticas de los materiales, mientras que en para no influye demasiado. En todo caso, hay que tener en cuenta que los resultados de actividad están muy influenciados por los problemas difusionales.

Como ya se comentó para los materiales SAPO, la razón de la diferente actividad de los catalizadores al emplear los ADEs fluorados podría ser la presencia de trazas de flúor en los materiales calcinados. Sin embargo, el hecho de que sólo se observe un aumento claro de la actividad en las muestras con los ADEs orto y meta-fluorado, y no con el para, parecería indicar que no es éste el motivo. De todos modos, aún no está claro el motivo de la diferente actividad debida a la presencia del orto o meta-flúor en los ADEs. Se están llevando a cabo más experimentos para tratar de entenderlo.

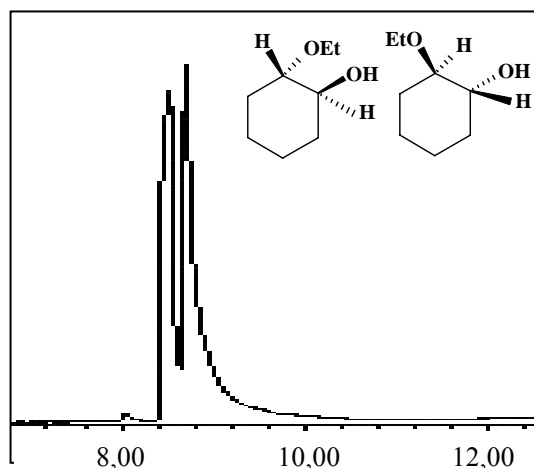


Figura 8.33. Análisis de la mezcla enantiomérica en la columna quiral.

Por último, se estudió la enantioselectividad de la reacción con los catalizadores obtenidos con los ADEs quirales (S-bpm-3 y S-mFbpm-3). Como ya se comentó en la sección 3.1.7.2, hay dos posibles enantiómeros del producto de la reacción de apertura del epóxido de ciclohexeno (trans-2-etoxi-ciclohexanol), el R,R ó el S,S. Se estudió si existía algún tipo de influencia de la posible disposición quiral de los átomos de magnesio en la estructura, predicha desde un punto de vista teórico,

sobre la enantioselectividad de los catalizadores. La composición enantiomérica de los productos de las reacciones llevadas a cabo con los catalizadores obtenidos con los ADEs quirales (bpm y sus derivados) se analizó con una columna cromatográfica quiral (Figura 8.33), según se describió en la sección 3.1.7.2. Se determinó así si existía algún tipo de exceso enantiomérico (ee) en los productos de reacción. En ninguno de los casos se observó ningún ee. La más obvia explicación de estos resultados sería que, en realidad, no existe una configuración quiral de los sitios ácidos en los catalizadores. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, hasta el momento, no se ha preparado ningún sólido quiral enantiomórficamente puro, y por tanto, no está clara aún la manera en que la quiralidad intrínseca de una estructura inorgánica podría transferirse sobre las moléculas de reactivo y/o estados de transición adsorbidos en los poros del catalizador. Recientemente se ha publicado que la zeolita beta (BEA) es capaz de interactuar selectivamente con los enantiómeros de la hidrobenczoína (1,2-difenil-1,2-etanodiol)¹⁹. Además, una serie de estudios mediante simulaciones moleculares han demostrado la necesidad de emplear moléculas de gran tamaño para obtener excesos enantioméricos elevados en procesos de separación enantioselectiva, usando el polimorfo A de la zeolita beta y el zeotipo UCSB-7K²⁰. El hecho de que la posible quiralidad de los catalizadores obtenidos con los ADEs quirales del presente trabajo proceda de la distribución a largo alcance de los centros activos del material reforzaría la necesidad de emplear moléculas grandes o bien reacciones bimoleculares que involucren estados de transición voluminosos. En ambos casos, para llevar a cabo el proceso

en cuestión, se requerirían dos o más centros activos, próximos entre sí, lo cual podría dar lugar a algún tipo de enantioselectividad, ya que es la distribución espacial relativa de éstos la posible fuente de quiralidad. En estos momentos se están llevando a cabo experimentos de adsorción y catálisis enantioselectiva con otro tipo de moléculas, mayores que el óxido de ciclohexeno.

Bibliografía

- ¹ K. Nakashiro, Y. Ono, S-i. Nakata y Y. Morimura, *Zeolites*, 13, (1993), 561.
- ² M. da S. Machado, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, D. Cardoso, M. V. Giotto, J. L. García-Fierro y V. Fornés, *J. Catal.*, 205, (2002), 299.
- ³ M. V. Giotto, M. da Machado, S. P. O. Ríos, J. Pérez-Pariente y D. Cardoso, *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, 4, (1998), 2481.
- ⁴ R. D. Gougeon, E. B. Brouwer, P. R. Bodart, L. Delmotte, C. Marichal, J.-M. Chézeau y R. K. Harris, *J. Phys. Chem. B*, 105, (2001), 12249.
- ⁵ J. M. Miller, *Prog. Nuc. Magn. Reson.*, 28, (1996), 255.
- ⁶ B. Zibrowius, E. Löffler, G. Finger, E. Sonntag, M. Hunger y J. Kornatowski, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 65, (1991), 537.
- ⁷ M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco y V. Fornés, *J. Catal.*, 173, (1998), 501.
- ⁸ X. Quinua, Y. Aizhen, B. Shulin y X. Kaijun, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28, (1986), 835.
- ⁹ C. M. López, K. Rodríguez, B. Méndez, A. Montes y F. J. Machado, *App. Catal.*, 197 (2000), 131.
- ¹⁰ J. A. Martens, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, A. Corma y P. A. Jacobs, *Appl. Catal.*, 45, (1988), 85.
- ¹¹ D. Barthomeuf, *Zeolites*, 14, (1994), 394.
- ¹² T. Masukawa, T. Komatsu y T. Yashima, *Zeolites*, 18, (1997), 10.
- ¹³ R. Le Van Mao, T. S. Le, M. Fairbairn, A. Muntasar, S. Xiao y G. Denes, *Appl. Catal.*, 185, (1999), 41.
- ¹⁴ L. Kubelková, S. Beran y J.A. Lercher, *Zeolites*, 9, (1989), 539.
- ¹⁵ G. Lischke, B. Parlitz, U. Lohse, E. Shereier y R. Fricke, *Appl. Catal. A*, 166, (1998), 351.

-
- ¹⁶ G. Müller, J. Bódis, G. Eder-Mirth, J. Kornatowski y J.A. Lercher, *J. Mol. Struct.*, 410-411, (1997), 173.
- ¹⁷ G. Lischke, B. Parlitz, U. Lohse, E. Schreier y R. Fricke, *App. Catal.*, 166, (1998), 351.
- ¹⁸ S. B. Waghmode, S. K. Saha, Y. Kubota y Y. Sogi, *J. Catal.*, 228, (2004), 192.
- ¹⁹ M. P. Manning, J. Warzywoda, O. Karahan y A. Sacco, Jr., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154, (2004), 1957.
- ²⁰ L. A. Clark, S. Chempath y R. Q. Snurr, *Langmuir*, 21, (2005), 2267.

IX. ANEXO: CÁLCULOS COMPUTACIONALES

"Nada tan estúpido como vencer; el verdadero triunfo está en convencer"

(V́ctor Hugo)

A. ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LAS MOLÉCULAS AROMÁTICAS.

A continuación, una vez establecida la metodología computacional para el estudio del efecto director de estructura de las moléculas descritas en los capítulos anteriores, se trató de explicar empleando estos mismos métodos de cálculo los resultados experimentales obtenidos en el capítulo IV, es decir, la mejor capacidad de las moléculas de bencilpirrolidina y dibencildimetilamonio frente a la bencilpiperidina, bencilhexametenilamina y dibencilpiperazina a la hora de dirigir la síntesis de la estructura AFI, completando así el estudio computacional de todas las moléculas usadas como ADEs en el presente trabajo.

A.1. PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL.

La metodología computacional empleada fue similar a las anteriores. Se usó el campo de fuerza *cvff*, incluyendo siempre en la función de potencial los términos de interacciones electrostáticas y de Van der Waals. La geometría de la estructura AFI fue previamente optimizada usando el código GULP y el potencial de Gale y Henson, y se mantuvo fija durante el resto de cálculos.

Como ya se ha comentado a lo largo de la memoria, el estado de protonación de las aminas terciarias en el interior de la estructura AFI no está claro. Por tanto, se estudiaron las aminas tanto en su forma neutra como en su forma monoprotonada (+1) (bencilpirrolidina, bencilpiperidina, bencilhexametenilamina y dibencilpiperazina) y diprotonada (+2) (dibencilpiperazina). El catión dibencildimetilamonio tiene siempre carga +1. La distribución de carga atómica de las moléculas se calculó mediante el método de equilibrado de carga (*“charge equilibration method”*), imponiendo una carga molecular total de 0, +1 ó +2, dependiendo de cada caso. Las cargas de los átomos de la estructura se fijaron a -1,2, 1,4 y 3,4 para los átomos de oxígeno, aluminio y fósforo, respectivamente, cuando se estudiaron moléculas en estado neutro. Para los ADEs cargados positivamente, la carga total de la

molécula ha de ser compensada por la estructura; se empleó el mismo método de balance de carga (“*uniform charge background method*”) empleado en el capítulo VI: la carga positiva de los ADEs fue compensada por una distribución uniforme de carga a través de toda la estructura. Así, la carga negativa de la estructura fue igualmente dividida entre todos los átomos de fósforo, disminuyendo la carga de cada uno hasta obtener la neutralidad eléctrica del sistema. El valor final de la carga del fósforo depende de la carga neta de las moléculas así como de la densidad de moléculas en la estructura AFI. Esto implica que la energía electrostática no va a ser comparable entre las diferentes moléculas cargadas, con distintos valores de empaquetamiento. Por tanto, cuando se comparen las cinco moléculas cargadas, sólo se considerarán tendencias en el término de Van der Waals, que es siempre comparable, independientemente de la carga de la molécula. Las energías de interacción se calcularon como la diferencia entre la energía total del sistema y la energía de las moléculas aisladas optimizadas en vacío.

En primer lugar se estudiaron las aminas monobencílicas, es decir, bencilpirrolidina, bencilpiperidina y bencilhexametiliminina, en estado neutro. El procedimiento computacional fue el mismo que el que se empleó en el capítulo V. El primer paso consistió en estudiar el empaquetamiento entre las moléculas. Se introdujo una primera molécula a través de una simulación de Monte Carlo, y a continuación se insertó manualmente una segunda molécula en la posición requerida (modelo 2ADE). Entonces se simularon 10 ps de dinámica molecular (DM) a 27 °C (300 K) para relajar el sistema. El mismo procedimiento se llevó a cabo para estudiar el empaquetamiento entre 6 moléculas (modelo 6ADE). Estas simulaciones de DM se llevaron a cabo sin PBC, usando un cluster de la estructura formado por los átomos de las paredes del canal, con una longitud de 5 ó 8 c. u. a lo largo del eje c (modelos 2ADE y 6ADE, respectivamente). Tras la simulación de DM, los sistemas se minimizaron bajo PBC. Con este procedimiento se determinó el empaquetamiento real entre las moléculas, atendiendo a cómo y a qué distancia se colocan, sin imponer ningún tipo de restricción al empaquetamiento. Se midió finalmente la distancia entre dos átomos de nitrógeno de moléculas consecutivas para calcular el valor de empaquetamiento.

El protocolo computacional para estudiar las moléculas dibencílicas fue similar al del capítulo VI. Se estudió primero el empaquetamiento entre dos moléculas (modelo 2ADE), construyendo un cluster de la estructura formado por los átomos de las paredes del canal, con una longitud de 8 c. u. a lo largo del eje c, y simulando 10 ps de DM a 27 °C

(300 K). Seguidamente se estudió el empaquetamiento entre un mayor número de moléculas con el modelo 4ADE, con el fin de obtener el valor teórico de densidad molecular en el interior de la estructura AFI. Para ello, se insertaron 4 moléculas en las posiciones requeridas en un cluster del canal de 10 c. u. de longitud a lo largo del eje c (sin PBC), y se relajaron las posiciones de las moléculas por DM (10 ps). Se obtuvo así el valor de empaquetamiento a partir de la distancia entre dos átomos de nitrógeno de moléculas consecutivas.

Finalmente, conocidos los valores de empaquetamiento de las distintas moléculas mono y dibenciladas, se usó el procedimiento de “*simulated annealing*” para calcular la energía de interacción definitiva, construyendo sistemas periódicos del tamaño adecuado e introduciendo las moléculas necesarias para cumplir esos valores de empaquetamiento. Las condiciones del cálculo fueron las mismas que las descritas en la sección 3.2.2. Estos cálculos se realizaron también para las aminas en estado protonado (bencilpirrolidina, bencilpiperidina, bencilhexametenimina y dibencilpiperazina (+1)) y diprotonado (dibencilpiperazina (+2)), obteniendo así las energías de interacción de las moléculas cargadas con la estructura AFI. Se trataba así de determinar si existen diferencias en las tendencias de dirección de estructura con respecto al estudio de las moléculas neutras.

Finalmente se simularon 100 ps de DM de las moléculas dibencílicas en vacío a 150 °C (423 K) (temperatura de síntesis), para estudiar la flexibilidad conformacional de las moléculas.

A.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Como ya se demostró en el capítulo V, el empaquetamiento más estable de las moléculas de bencilpirrolidina en el interior de los canales de la estructura AFI implica la formación de dímeros de las moléculas con los anillos aromáticos enfrentados entre sí. Los resultados de DM (modelo 2ADE) llevados a cabo con la bencilpiperidina y la bencilhexametenimina demuestran también la estabilidad de los dímeros formados por estas moléculas. Por tanto, la dirección de estructura de estas tres aminas monobencílicas implica la formación de dímeros. En los tres casos, con el modelo 6ADE, se obtuvieron valores de empaquetamiento de 1,33 moléculas por celda unidad, tras normalizar los valores al parámetro c de la celda unidad (8,6 Å) (Figura A.1).

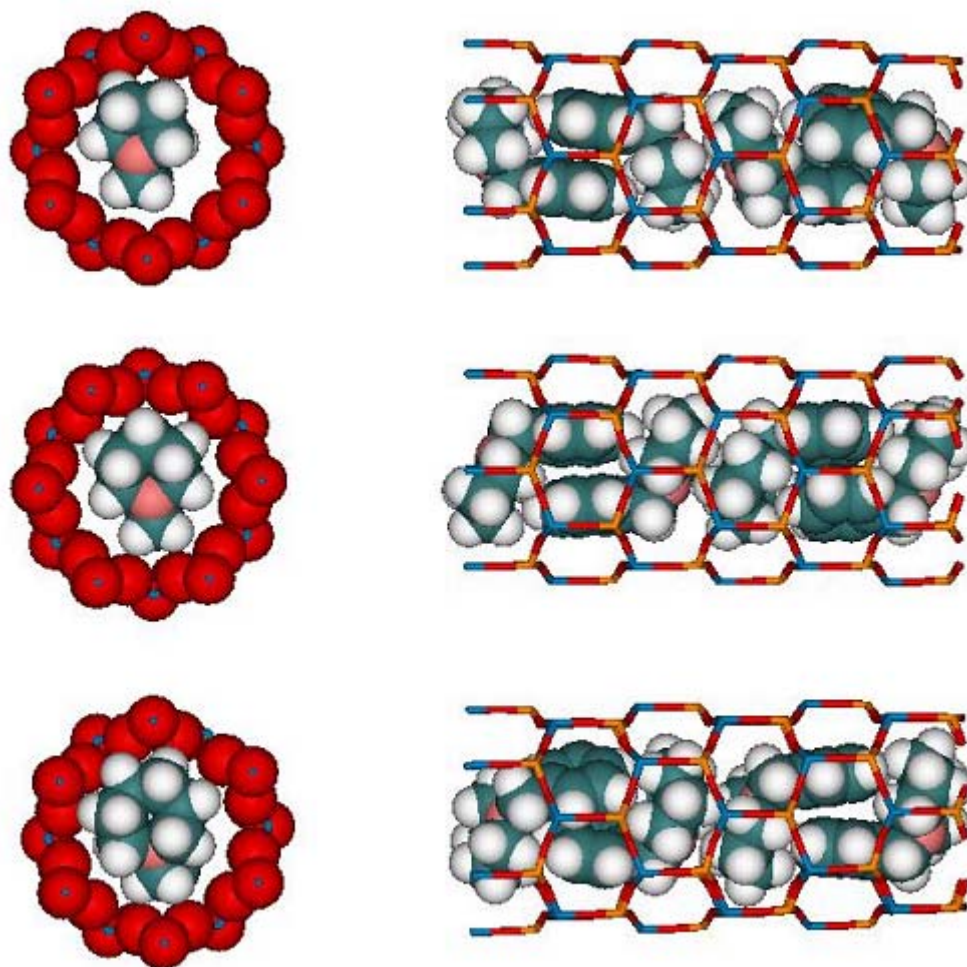


Figura A.1. Dos vistas (izquierda, derecha) de la localización de las moléculas de bencilpirrolidina (arriba), bencilpiperidina (medio) y bencilhexametenimina (abajo) en la estructura AFI.

Se examinó a continuación el empaquetamiento de las moléculas dibencílicas. Como ya se comentó en el capítulo VI, en este caso existe una única manera de aproximar las moléculas entre sí, enfrentando los anillos aromáticos de unas moléculas con otras. Por tanto, la interacción entre moléculas adyacentes da lugar a un fuerte acoplamiento de sus anillos aromáticos. En estos casos, la disposición supramolecular se explica mejor en términos de formación de cadenas de moléculas. Los valores de empaquetamiento, calculados a partir del modelo 4ADE, resultaron ser de 0,84 y 0,99 moléculas por c. u. para la dibencilpiperazina (neutra) y dibencildimetilamonio, respectivamente.

Una vez conocidos los valores teóricos de empaquetamiento, se procedió al cálculo de las energías de interacción con la estructura AFI. El tamaño de los sistemas para las

distintas moléculas fue diferente debido a los distintos valores de empaquetamiento obtenidos. Así, para las aminas monobencílicas, se insertaron 4 moléculas en 3 c. u. a lo largo del eje c, obteniendo el valor de 1,33 moléculas por celda unidad. Para la molécula de dibencilpiperazina se construyó una supercelda compuesta por 6 c. u. a lo largo del eje c, y se insertaron 5 moléculas, obteniendo un valor de empaquetamiento de 0,83 moléculas por c. u., muy similar al valor obtenido previamente de 0,84. Finalmente, se insertaron 4 moléculas de dibencildimetilamonio en 4 c. u. de la estructura, obteniendo un valor de empaquetamiento de 1,00. A continuación se calcularon las energías de interacción por el procedimiento de “*simulated annealing*”, obteniendo unos valores $-68,6$, $-64,2$, $-60,7$ y $-60,6$ kcal/mol por c. u. de AlPO-5 para las moléculas de bencilpirrolidina, bencilpiperidina, bencilhexametenimina y dibencilpiperazina en estado neutro, respectivamente. La energía de interacción del catión dibencildimetilamonio (+1), excluyendo el término electrostático, es de $-69,0$ kcal/mol por c. u., y aumenta hasta $-147,1$ kcal/mol por c. u. al incluirlo.

Para las moléculas dibencílicas se probaron otros valores de empaquetamiento similares. Para la dibencilpiperazina neutra, además del valor de 0,83 previamente calculado, también se construyeron sistemas con valores de empaquetamiento de 1,00 (4 moléculas en 4 c. u.), 0,86 (6 moléculas en 7 c. u.) y 0,80 (4 moléculas en 5 c. u.). Las nuevas energías de interacción calculadas fueron $-47,0$, $-60,9$ y $-60,0$ kcal/mol por c. u., respectivamente. Para el dibencildimetilamonio se probó un valor de empaquetamiento inferior, 0,86 (6 moléculas en 7 c. u.), obteniendo una energía de interacción de $-132,4$ kcal/mol por c. u., notablemente inferior al valor de $-147,0$ obtenido con una densidad molecular de 1,0.

Finalmente, se repitieron los cálculos con los valores de empaquetamiento correspondientes a la densidad teórica para las aminas terciarias protonadas (1,33 para aminas monobencílicas y 0,83 para dibencilpiperazina), obteniendo unos valores de energía de interacción de Van der Waals de $-65,1$, $-63,7$ y $-63,6$ kcal/mol por c. u. para bencilpirrolidinio (+1), bencilpiperidinio (+1) y bencilhexameteniminio (+1), y $-60,4$ y $-61,8$ para dibencilpiperazinio (+1) y (+2), respectivamente. Todos estos valores de energía se resumen en la Tabla A.1.

Los valores de energía obtenidos explican la mayor capacidad de la bencilpirrolidina para dirigir la síntesis de la estructura AFI frente a la bencilpiperidina, bencilhexametenimina y dibencilpiperazina, puesto que las energías de interacción de estas últimas son inferiores a la de la primera. Al comparar las 5 moléculas entre sí, sólo se puede

atender al término de energía de Van der Waals de las moléculas cargadas, según se explicó anteriormente, y de nuevo el orden obtenido coincide con la tendencia experimental observada: la energía de interacción de Van der Waals de las moléculas disminuye en el orden dibencildimetilamonio > bencilpirrolidinio > bencilpiperidinio > bencilhexametiliminio > dibencilpiperazinio.

Tabla A.1. Energías de interacción calculadas de las diferentes moléculas en los canales de la estructura AFI. ^a Energía de interacción total, incluyendo los términos de Van der Waals y electrostático, de las aminas neutras (bpirr, bpipe, bhexa y dpipz) y el catión dibencildimetilamonio (dbdm) (+1). ^b Energía de Van der Waals de las moléculas cargadas (+1) en el valor óptimo de empaquetamiento. ^c (C+N) átomos por celda unidad en el empaquetamiento más estable. ^d Moléculas por celda unidad; en negrita el valor de energía más estable. Todas las energías se expresan en kcal/mol por celda unidad de AFI.

Molécula	Energía de interacción total ^a					Energía Van der Waals ^b	Contenido orgánico ^c
Empaquet. ^d	1,33	1,00	0,86	0,83	0,80	Más estable	Más estable
Bpirr	-68,6	---	---	---	---	-65,1	16,0
Bpipe	-64,2	---	---	---	---	-63,7	17,3
Bhexa	-60,7	---	---	---	---	-63,6	18,6
Dbpipz	---	-47,0	-60,9	-60,6	-60,0	-60,4	17,2
Dbdm	---	-147,1	-132,4	---	---	-69,0	17,0

La disposición de las tres aminas monobencílicas en el interior de la estructura AFI (Figura A.1) es muy similar en los tres casos, se colocan formando dímeros con los anillos saturados perpendiculares a la dirección c del canal. La densidad de moléculas en los canales es la misma para las tres aminas, 1,33 moléculas por celda unidad. Sin embargo, debido a que el número de átomos de las tres moléculas es diferente, el contenido en material orgánico en los tres casos también lo es, siendo máximo para la molécula de bencilhexametiliminina, que es la más grande (Tabla A.1). En principio se esperaría que las energías de Van der Waals de las moléculas con la estructura AFI aumenten con el número de átomos de ADE por c. u., ya que aumenta el número de átomos susceptibles de interaccionar con la estructura, y así se esperaría un orden de energías de interacción de bencilhexametiliminina > bencilpiperidina > bencilpirrolidina. Sin embargo, los valores calculados de energías de interacción siguen la tendencia opuesta. Esto demuestra que la capacidad de las moléculas para dirigir síntesis de materiales microporosos depende no sólo de la densidad de material orgánico en el interior de los poros, sino también del ajuste estructural entre esas moléculas y los sistemas porosos de la red a la que van a dar lugar. Estos resultados demuestran que los anillos de 5 miembros de la bencilpirrolidina se ajustan

mejor al diámetro del canal de AFI que los anillos mayores de 6 ó 7 miembros de la bencilpiperidina y bencilhexametenimina. Se calcularon las energías de empaquetamiento, definidas como la energía de interacción entre moléculas adyacentes, (se calculó la energía del sistema con las moléculas en la misma localización anterior, pero eliminando del sistema los átomos de la estructura AFI), encontrando valores que disminuyen desde la bencilpirrolidina (-11,6 kcal/mol por c. u.) a la bencilpiperidina (-6,7 kcal/mol por c. u.) y a la bencilhexametenimina (-1,9 kcal/mol por c. u.). Estos valores afectan determinantemente a los valores de energías de interacción, que disminuyen en el orden bencilpirrolidina > bencilpiperidina > bencilhexametenimina. Así, para minimizar la repulsión estérica con la estructura, las moléculas con los anillos de 6 y 7 miembros (bencilpiperidina y bencilhexametenimina) se reorganizan en el interior de los canales, haciendo la asociación supramolecular dimérica más débil. La misma tendencia se encuentra tanto para las moléculas neutras como protonadas. Estos resultados explican la menor eficiencia de las moléculas de bencilpiperidina y bencilhexametenimina para dirigir la síntesis de la estructura AFI en comparación con la bencilpirrolidina, demostrada experimentalmente en el capítulo IV.

La disposición de las moléculas dibencílicas en el interior de la estructura AFI tiene lugar también por acoplamiento de los anillos aromáticos de moléculas consecutivas. La energía de interacción de la dibencilpiperazina neutra con la estructura es la menor entre todos los ADEs estudiados, lo que está de acuerdo con la baja eficiencia de esta molécula para dirigir la síntesis del SAPO-5 (sección 4.2.2.b). Además de este factor termodinámico, esa poca eficiencia se puede deber también a un factor cinético, relacionado con el tamaño molecular. La situación en la que una molécula de dibencilpiperazina ocupa una celda unidad es muy inestable (la energía de interacción es -47,0 kcal/mol por c. u.). Las densidades moleculares de la dibencilpiperazina más estables corresponden a valores de empaquetamiento menores de 1 moléculas por c. u., es decir, 0,86, 0,83 y 0,80 (Tabla A.1). Por tanto, estos resultados sugieren que las dimensiones moleculares de la dibencilpiperazina no son las adecuadas para ajustarse bien a la celda unidad de la estructura AFI, lo cual podría retardar la nucleación de la estructura.

Por último, el dibencildimetilamonio se coloca formando esas cadenas con los anillos aromáticos acoplados y perpendiculares entre sí, como ya se explicó detalladamente en el capítulo VI. La energía de interacción de Van der Waals de este catión es mayor que la

del resto de las moléculas cargadas, lo que podría explicar su mayor actividad como ADE de la estructura AFI. No obstante, sólo se está teniendo en cuenta la energía de Van der Waals, sin incluir la energía electrostática que, en este caso no se puede comparar entre las 5 moléculas, como ya se mencionó. Además, las dimensiones de esta molécula de dibencildimetilamonio se ajustan bien a la periodicidad de la estructura AFI, puesto que una molécula ocupa una celda unidad. Estos resultados convierten a esta molécula en un buen ADE de la estructura AFI, tanto cinética como termodinámicamente.

Finalmente se llevó a cabo un último cálculo para completar el estudio del comportamiento de las moléculas dibencílicas como ADEs. Se simularon 100 ps de DM de ambas moléculas en vacío a la temperatura de síntesis (150 °C) para estudiar la flexibilidad conformacional de las mismas. Una manera adecuada de estudiar este parámetro consiste en calcular la variación del momento de inercia de las moléculas en función del tiempo de simulación: un cambio en la conformación de la molécula se verá reflejado en un diferente momento de inercia. Por tanto la flexibilidad molecular se puede relacionar con la amplitud de la variación del momento de inercia durante la simulación.

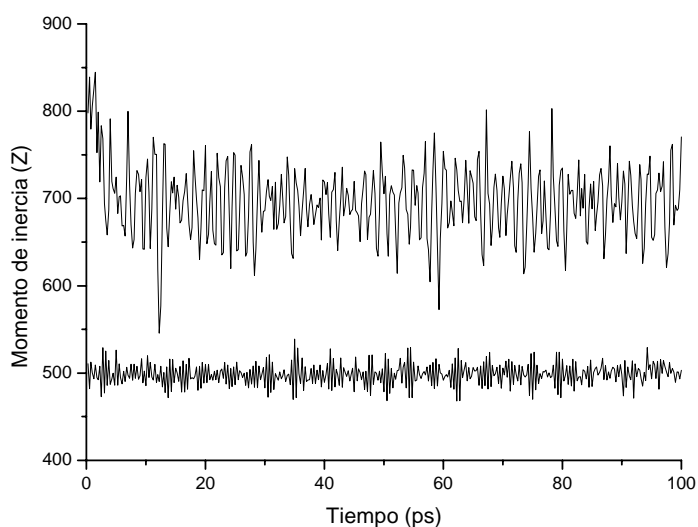


Figura A.2. Evolución de la componente z del momento de inercia de las moléculas dibencílicas en vacío en función del tiempo de simulación. Arriba: dibencilpiperazina; abajo: dibencildimetilamonio.

En la Figura A.2 se muestra la evolución de la componente z del momento de inercia durante la simulación. La componente z es la que nos interesa debido a que la dirección del canal de la estructura AFI es a lo largo del eje c; así, la distancia de los átomos de las

moléculas a este eje *c* (medido por la componente *z* del momento de inercia) será la que indique si la conformación molecular se ajustará al diámetro del canal o no. En la Figura A.2 se observa que, mientras que el momento de inercia *z* del dibencildimetilamonio no se modifica prácticamente durante todo el tiempo de simulación, el de la dibencilpiperazina sí varía mucho. La molécula de dibencildimetilamonio tiene una cadena $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$ en el medio, que proporciona cuatro enlaces simples consecutivos con libertad de giro. Esta cadena $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$ está aproximadamente alineada con la dirección del canal, lo cual provoca una estabilidad del momento de inercia a lo largo del eje *c* para toda la molécula. Esto sugiere que esta molécula de dibencildimetilamonio se encuentra siempre en una conformación adecuada para ajustarse a las dimensiones del canal de la estructura AFI. Sin embargo, los enlaces capaces de rotar de la dibencilpiperazina no se encuentran alineados con la dirección *c* del canal, lo que resulta en una variación mayor del momento de inercia durante la simulación. Como consecuencia, esta molécula tiene una probabilidad menor de encontrarse en la conformación necesaria (alineada con la dirección del canal) para ajustarse a las dimensiones del canal AFI, lo que la convierte en un peor agente director de la estructura. En la Figura A.3 se muestran dos conformaciones moleculares diferentes de la dibencilpiperazina encontradas durante la simulación; la de la izquierda se ajusta a las dimensiones del canal, mientras que la de la derecha no.

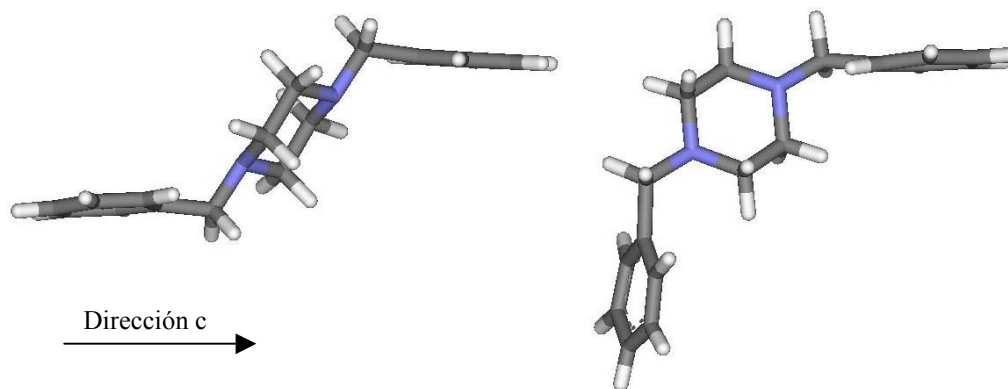


Figura A.3. Dos conformaciones moleculares de la dibencilpiperazina. Izquierda: alineada con la dirección del canal. Derecha: no alineada.

Los resultados presentados demuestran que para que una molécula se comporte eficientemente como agente director de una estructura microporosa tiene que cumplir una

combinación de requisitos tanto termodinámicos como cinéticos. Los primeros se pueden estimar por el cálculo de las energías de interacción del ADE con la estructura, mientras que la evaluación de los segundos se consigue estudiando tanto el ajuste entre las dimensiones moleculares y la periodicidad de la estructura microporosa, como la variación de las dimensiones moleculares de las distintas conformaciones que el ADE puede adoptar en las condiciones de síntesis. Ambos requisitos se cumplen en las moléculas de bencilpirrolidina y dibencildimetilamonio, y en menor medida en las de bencilpiperidina y bencilhexametenilamina, pero no lo hacen en la de dibencilpiperazina. Así, estos cálculos computacionales permitieron explicar los resultados experimentales obtenidos, presentados en el capítulo IV.

B. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA COOPERATIVO DEL FLUORURO Y ORTO-FLUOROBENCIL-BENCIL-DIMETILAMONIO.

En un trabajo paralelo al de la presente memoria, en el que se estudiaba el efecto del flúor en la capacidad de las moléculas para dirigir síntesis de zeolitas pura sílice, se observó que el dibencildimetilamonio (dbdm) daba lugar, en determinadas condiciones de síntesis, a la cristalización de la zeolita beta (BEA) en medio fluoruro. En las mismas condiciones, el derivado monofluorado en posición orto de uno sólo de los anillos aromáticos (ortofluorobencil-bencil-dimetilamonio: oFdbdm) daba lugar a la zeolita ZSM-50 (EUO). Estudios por difracción de rayos X con radiación sincrotrón permitieron resolver la estructura de la zeolita EUO con las moléculas de dbdm y de oFdbdm, localizando las posiciones de los iones fluoruro y de las moléculas orgánicas en el interior de la estructura. La localización experimental de las moléculas de oFdbdm se presenta en la Figura B.1 (la posición de las de dbdm es la misma). En el caso de la molécula de oFdbdm, se observó que el anillo aromático fluorado de la molécula se colocaba siempre en el canal principal de la estructura, y el otro anillo aromático en las cavidades (cavidad 1) (Figura

B.1). A su vez, el fluoruro se colocaba siempre en las cavidades 2, tanto en el sistema con dbdm como con oFdbdm.

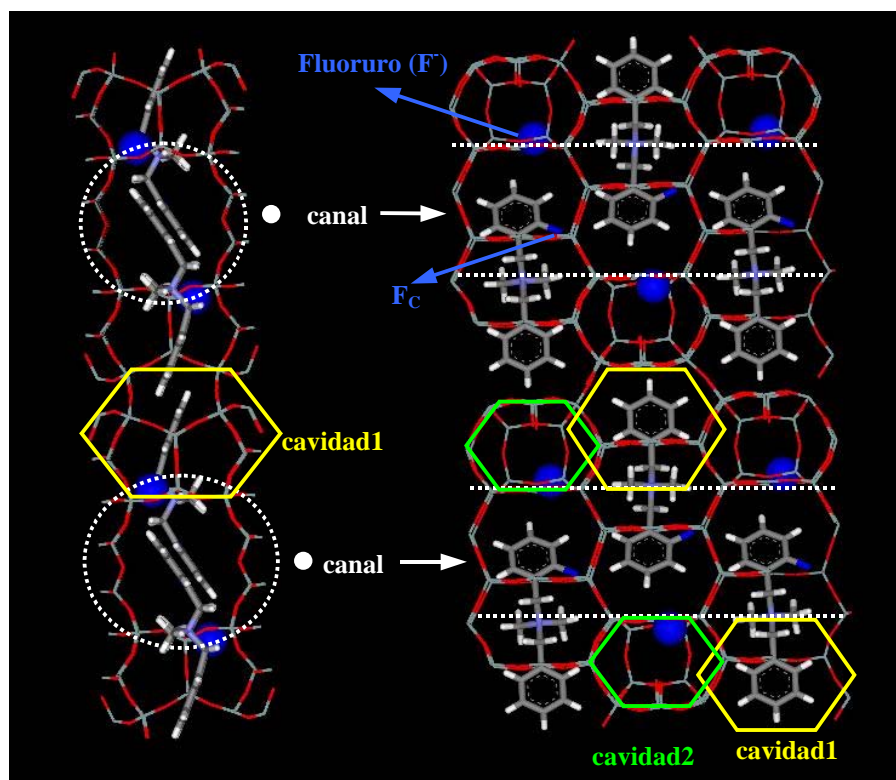


Figura B.1. Localización del fluoruro y oFdbdm en la estructura EUO. Se presentan dos vistas de la estructura, rotadas 90° entre sí.

A partir de estos resultados se realizó un estudio computacional basado en mecánica molecular, tratando de explicar la diferente capacidad de las moléculas de dbdm y oFdbdm para dirigir la síntesis de la estructura EUO, así como la localización preferencial de la molécula de oFdbdm con el anillo aromático fluorado en los canales.

La estructura de las moléculas orgánicas así como su energía de interacción con la red inorgánica fueron simuladas con el campo de fuerza *cvff*. Las coordenadas atómicas de la estructura EUO se mantuvieron fijas durante todos los cálculos, aplicando siempre las condiciones periódicas de contorno (PBC). La distribución de cargas atómicas de las moléculas se calculó con el método de equilibrado de carga (“*charge equilibration method*”), fijando la carga total de cada molécula a +1. Para determinar qué interacciones son responsables del ordenamiento de los grupos aromáticos fluorados del dbdm en el

interior de los canales en lugar de en las cavidades, han de tomarse en cuenta tres tipos de interacciones, por separado o conjuntamente: ADE-EUO, ADE-ADE y ADE-fluoruro. El estudio por separado de cada una de estas interacciones permitirá estimar la importancia relativa de cada una de ellas.

Modelo 1: Sin-fluoruro:

El estudio se comenzó aplicando un primer modelo en el que no se incluyeron los iones fluoruro en la estructura, analizando así exclusivamente las interacciones entre las moléculas orgánicas y la estructura zeolítica (modelo 1: “sin-fluoruro”). En este modelo, la carga positiva de los cationes moleculares tenía que ser compensada por la estructura, por lo que se disminuyó la carga atómica de cada silicio de +2,4 a +2,3643, compensado así la carga de las cuatro moléculas que ocupan una celda unidad de EUO. Las posiciones iniciales de las moléculas de ADE fueron las mismas que las que se obtuvieron en la resolución de la estructura por rayos X. La localización final de las moléculas se obtuvo por optimización geométrica de los sistemas, y las energías de interacción se calcularon restando a las energías finales de los sistemas la energía de los cuatro cationes de ADE aislados (optimizados en vacío).

Existen dos posibles orientaciones diferentes de las moléculas de oFdbdm en la estructura EUO: pueden colocarse con el anillo aromático fluorado en la cavidad 1 (f-cavi) o en el canal (f-canal). A su vez, estas moléculas de oFdbdm pueden empaquetarse con los átomos de flúor de moléculas adyacentes enfrentándose unos a otros (configuración f-canal-enf) o en lados opuestos (f-canal-op) (Figura B.2), dando lugar a cuatro orientaciones diferentes de las moléculas en la estructura EUO. Sin embargo, sólo hay una posible orientación para las moléculas de dbdm. Se estudiaron todas las posibilidades por optimización geométrica, y los resultados energéticos se presentan en la Tabla B.1 (modelo “sin-fluoruro”). La localización de las moléculas obtenida tras este primer cálculo fue esencialmente la misma que la que se obtuvo en la resolución de la estructura por rayos X.

Las energías de interacción calculadas en el modelo “sin-fluoruro” demuestran que el empaquetamiento de las moléculas de oFdbdm es mucho más estable cuando los átomos de flúor de moléculas adyacentes se colocan en lados opuestos (configuración op), minimizando de este modo las repulsiones electrostáticas F_C-F_C . Sin embargo, no se encontraron diferencias apreciables en las energías al localizar el anillo aromático fluorado

en el canal o en la cavidad 1. Esto sugiere que el ordenamiento de los anillos fluorados del oFdbdm en los canales en lugar de en las cavidades, observado experimentalmente, no se debe a una interacción desestabilizante del anillo fluorado con los átomos que conforman la cavidad 1; en otras palabras, existe espacio suficiente en el interior de éstas como para acomodar a los anillos aromáticos fluorados. La incapacidad de este modelo para reproducir los resultados experimentales parece indicar que la razón principal para la localización preferente de los anillos aromáticos fluorados en los canales debe estar asociada a la presencia de los aniones fluoruro, que no se han tenido en cuenta en el presente modelo.

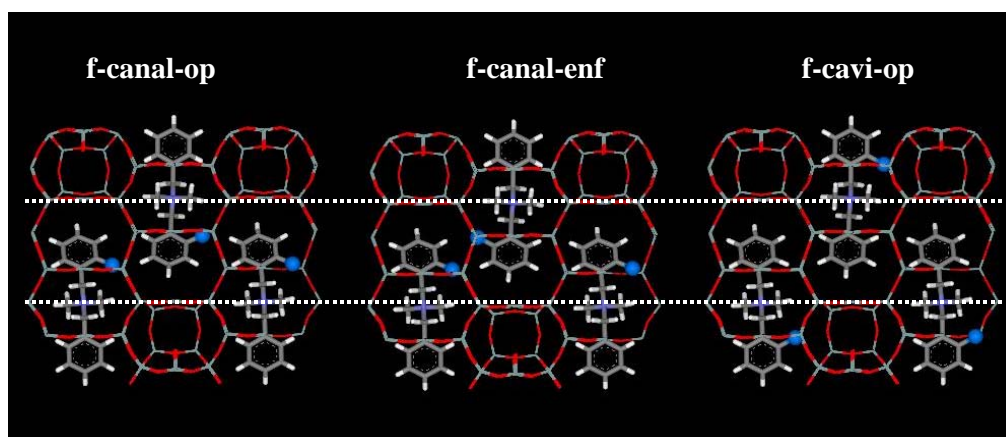


Figura B.2. Orientación relativa de las moléculas de oFdbdm en la estructura (las líneas punteadas blancas indican la localización del canal).

Tabla B.1. Energías de interacción calculadas (kcal/mol) por celda unidad de EUO, para las diferentes orientaciones y modelos descritos. El punto de energía cero para el modelo F⁻-ADE se definió como la energía de interacción del sistema dbdm-U.

Modelo Sin-fluoruro	dbdm		oFdbdm							
Orientación ADE	---		f-cavi-op		f-cavi-enf		f-canal-op		f-canal-enf	
Energía interacción	-637,0		-638,5		-630,6		-642,6		-627,3	
Modelo F ⁻ -ADE	dbdm		oFdbdm							
Orientación ADE	---		f-cavi-op				f-canal-op			
Orientación F ⁻	D	U	D		U		D		U	
			ss	os	ss	os	ss	os	ss	os
E. electrost. relativa	+31,7	0,0	+30,1	+43,4	-0,8	+20,9	+7,6	+14,6	-29,1	-19,3

Modelo 2: Inclusión del efecto electrostático de los aniones fluoruro: Modelo 'F'-ADE'.

El siguiente paso consistió en estudiar la influencia de los aniones fluoruro en la localización y orientación de las moléculas de oFdbdm. La localización de los aniones fluoruro así como de las moléculas orgánicas se conoce del refinamiento de la estructura cristalina por rayos X. Según los resultados obtenidos, la distancia más corta entre el fluoruro y un átomo de la molécula de ADE es de $\sim 4\text{\AA}$, y por tanto las interacciones de Van der Waals entre los iones fluoruro y las moléculas de ADE van a ser despreciables, en comparación con las interacciones electrostáticas. Se propuso por tanto un nuevo modelo simplificado para estimar la interacción electrostática entre los iones fluoruro y los ADEs, al que nos referiremos como 'F'-ADE'. En este modelo, las moléculas de ADE se colocaron en las mismas posiciones que las obtenidas en el modelo 'Sin-fluoruro' (en cada una de las posibles orientaciones de las moléculas de ADE), y los aniones fluoruro se colocaron en las cavidades que designamos como 2 (cavidades $[4^15^46^2]$: Figura B.1), localización que se conocía a partir de los resultados del refinamiento de la estructura cristalina. Las cargas atómicas de las moléculas de ADE fueron las mismas que en el modelo anterior, y la de los iones fluoruro se fijó a -1 . Se calculó entonces la energía electrostática asociada a estas distribuciones de cargas. No se incluyeron los átomos de la estructura zeolítica para centrar el estudio en la interacción electrostática entre los cationes de ADE y los aniones fluoruro (colocados en la localización requerida para la cristalización de la estructura EUO). La periodicidad de estos modelos fue la misma que la de la estructura zeolítica con el fin de incluir todas las interacciones posibles en el cristal.

Existen cuatro localizaciones de los aniones fluoruro en la cavidad 2, observadas a partir de los resultados del refinamiento de la estructura cristalina, las cuales son simétricamente equivalentes con respecto a la estructura zeolítica, pero no con respecto a los ADEs; por tanto, cada una de las posibilidades hubo de ser evaluada individualmente. Se referirá a ellas como "U" ó "D", y "ss" (fluoruro y flúor molecular en el mismo lado) o "os" (fluoruro y flúor en lados opuestos) (Figura B.3).

Todas estas configuraciones se construyeron para la molécula de dbdm y para las diferentes orientaciones del oFdbdm (f-canal-op y f-cavi-op), y se calculó la energía electrostática de cada una de ellas. Las diferentes energías de interacción se presentan en la Tabla B.1 (modelo F'-ADE), tomando como cero de energía la del sistema dbdm-U.

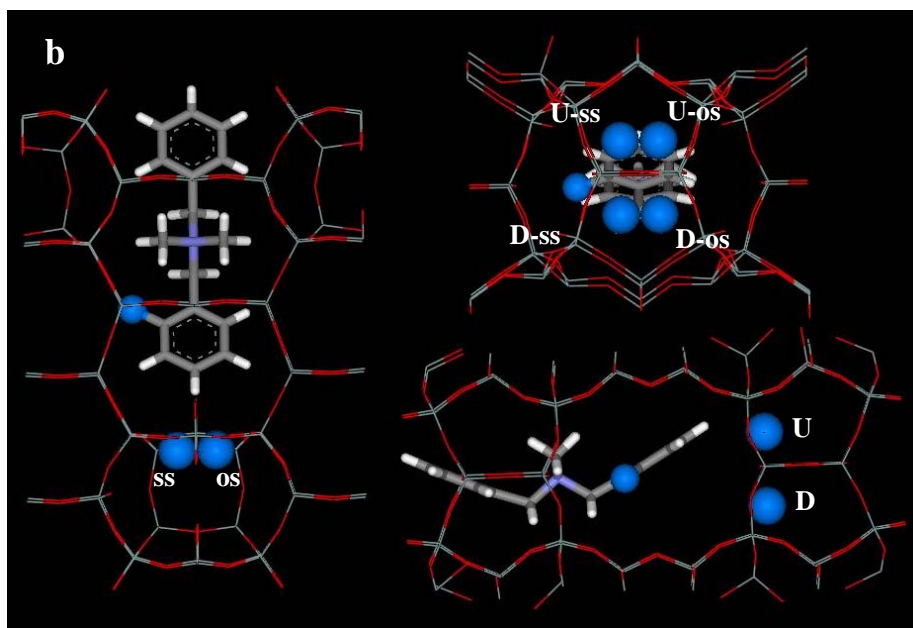


Figura B.3. Diferentes orientaciones de los aniones fluoruro (en cavidad 2) frente a las moléculas de oFdbdm en el modelo 'F'-ADE'.

Los resultados energéticos demuestran claramente que, en todos los casos, la orientación "U" de los iones fluoruro es más estable que la "D", debido probablemente a que en este caso hay una menor distancia (mayor interacción) del ión fluoruro al anillo aromático en el canal vecino. En el caso de la molécula de dbdm, los dos lados en los que el fluoruro se puede colocar (os y ss) son equivalentes. Sin embargo, la presencia del flúor en el anillo aromático de la molécula de oFdbdm rompe esta degeneración. La orientación más estable de las moléculas de ADE y los aniones fluoruro corresponde a la configuración U-ss, es decir, con ambos átomos de flúor en el mismo lado. En la Tabla B.1 se presentan en **negrita** las configuraciones más estables para cada una de las posibles orientaciones moleculares. Cuando la molécula de oFdbdm se coloca con el anillo aromático fluorado en el canal (f-canal) se produce una estabilización muy pronunciada con respecto a la molécula no fluorada (dbdm) y con respecto al oFdbdm en la configuración f-cavi (con el anillo fluorado en la cavidad). Este resultado representa una clara evidencia de que la mayor estabilidad del derivado oFdbdm cuando el anillo aromático fluorado se coloca en el canal es debida a una interacción electrostática estabilizante establecida con los aniones fluoruro.

La introducción del átomo de flúor en la molécula de ADE induce la formación de un dipolo entre los átomos de carbono y flúor de este nuevo enlace, con el átomo de

carbono cargado positivamente y el de flúor negativamente ($C^{\delta+}-F^{\delta-}$). La estabilización del sistema observada experimentalmente al introducir el átomo de flúor en la molécula implica el alineamiento de los dipolos $C^{\delta+}-F^{\delta-}$ en el campo electrostático generado por los iones fluoruro. Las moléculas de oFdbdm se orientan de tal modo que aproximan los átomos de carbono positivos (C_F) a los aniones fluoruro (F^-) (interacción estabilizante) y alejan los átomos de flúor molecular con densidad de carga negativa (F_C) de los aniones fluoruro (F^-) (interacción desestabilizante).

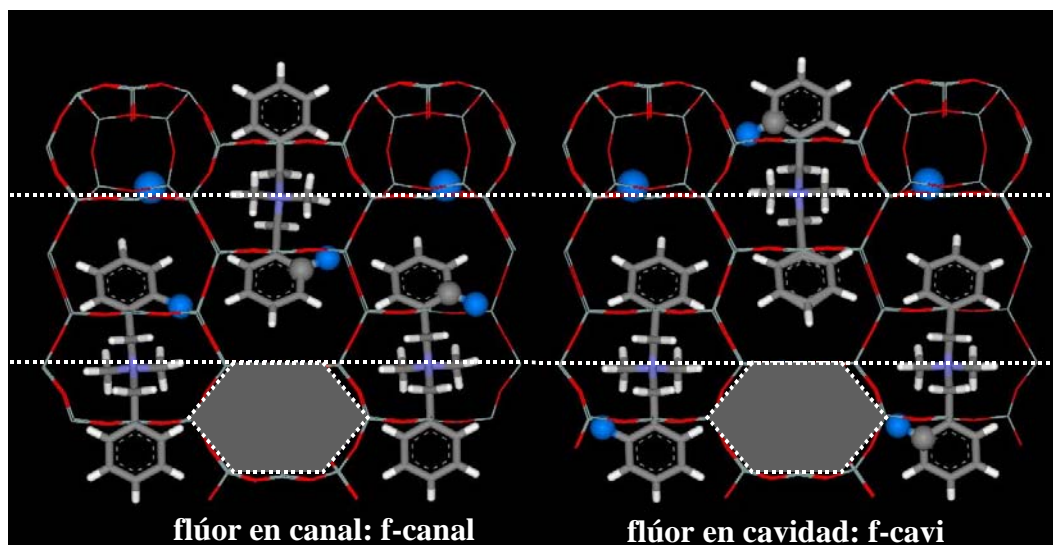


Figura B.4. Orientación relativa de las moléculas de oFdbdm y los aniones fluoruro en la estructura EUO. Izquierda: configuración f-canal-os, con el fluoruro en la posición más estable (U-ss). Derecha: configuración f-cavi-os, con el fluoruro en U-ss. Los átomos F_C (azul) y C_F (gris) del enlace C-F y los aniones fluoruro (azul) se presentan en modelo de bolas. Las líneas punteadas blancas indican la dirección del canal.

Las localizaciones relativas de las moléculas de ADE y los iones fluoruro en la configuración más estable “U-ss” se presentan en la Figura B.4. La distancia más corta F_C-F^- (interacción desestabilizante) es similar para las configuraciones f-canal y f-cavi (5,98 y 5,92 Å en la configuración “U-ss”, respectivamente). Sin embargo, la interacción estabilizante entre los átomos de carbono con densidad de carga positiva y los aniones fluoruro es mucho mayor en la configuración f-canal (la distancia más corta C_F-F^- es 5,25 y 7,28 Å en las configuraciones f-canal y f-cavi, respectivamente). La mayor interacción estabilizante entre el ión fluoruro y el dipolo C-F de la molécula de oFdbdm cuando el

anillo aromático fluorado se coloca en el canal principal impide la orientación de las moléculas con el anillo fluorado en las cavidades durante la cristalización del material.

Parece ser que los iones fluoruro dirigen, durante la síntesis de la estructura EUO, la formación de la cavidad 2 (cavidad [4¹5⁴6²]), dentro de las cuales son encapsulados. Una vez que se encuentran en ellas, los iones fluoruro dirigirán la orientación de las moléculas de oFdbdm vecinas hacia la configuración f-canal de manera que se maximice la interacción estabilizante entre la parte positiva del dipolo C_F-F_C y el anión fluoruro. Este es el principal factor que dirige el auto-ensamblaje del fluoruro y las moléculas de oFdbdm hacia la configuración “f-canal”.

En este último apartado de la memoria de tesis se ha encontrado un nuevo efecto que puede ejercer el flúor de las moléculas de ADE en la síntesis de los materiales zeolíticos. Se produce en este caso un efecto director de estructura cooperativo entre los iones fluoruro y las moléculas fluoradas, en el que los primeros dirigen la orientación de las moléculas de ADE en la estructura durante el proceso de cristalización de la misma. Además, la interacción electrostática estabiliza adicionalmente el sistema, en comparación con las moléculas no fluoradas.

X. CONCLUSIONES

*“Nadie puede revelarnos más de lo que reposa ya dormido a medias
en el alba de nuestro conocimiento.*

*El maestro que camina a la sombra del templo, en medio de sus discípulos,
no les da su sabiduría, sino, más bien, dé su fe y dé su afecto.*

*Si él es sabio de verdad, no os pedirá que entréis en la casa de su sabiduría,
sino que os guiará, más bien, hasta el umbral de vuestro propio espíritu.*

*El astrónomo puede hablaros de su comprensión del espacio, pero no puede daros
ese conocimiento. El músico puede cantaros el ritmo que existe en todo ámbito, pero no
puede daros el oído que detiene el ritmo ni la voz que le hace eco. Y el que es versado en la
ciencia de los números puede hablaros de las regiones del peso y de la medida,
pero no puede conducirnos a ellas.*

Porque la visión de un hombre no presta sus alas a otro hombre [...]

(Khalil Gibran)

En el presente trabajo se ha demostrado que la modificación del carácter químico de las interacciones que se establecen entre las moléculas orgánicas, que actúan como agentes directores de estructura (ADEs), y las estructuras microporosas a las que dan lugar puede influir notablemente en la capacidad de esas moléculas para dirigir la síntesis de materiales zeolíticos.

Se han estudiado varias moléculas como ADEs, que poseen uno (bencilpirrolidina, (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol) o dos (dibencildimetilamonio) anillos aromáticos, así como sus derivados fluorados en posiciones orto, meta o para, en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos. Todas ellas dieron lugar a la cristalización de la estructura tipo AFI, que es un sistema de poro grande formado por canales unidireccionales, aunque se encontraron diferencias al emplear las moléculas fluoradas en las distintas posiciones.

En primer lugar, la combinación del estudio teórico y experimental ha permitido demostrar que, a la hora de estudiar la efectividad de los agentes directores de estructura, es tan importante tener en cuenta las interacciones de las moléculas con las estructuras microporosas, como su capacidad de empaquetamiento en el interior de las mismas, es decir, la densidad molecular; ambos factores los podemos clasificar como termodinámicos. Se ha propuesto un nuevo concepto energético, la *densidad de energía de interacción*, definida como energía de interacción por cantidad de material microporoso, que engloba ambos factores. Sin embargo, es importante tener también en cuenta factores cinéticos relacionados con la flexibilidad estructural de las moléculas, así como el ajuste entre las dimensiones moleculares y las de la celda unidad de la estructura microporosa a la que va a dar lugar.

Los estudios teóricos han demostrado que la presencia de anillos aromáticos en las moléculas de ADE provoca una tendencia de las mismas a agregarse, dando lugar a estructuras supramoleculares, ya sea en forma de dímeros, en el caso de las moléculas con un

solo anillo aromático (bencilpirrolidina y (S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol) o de cadenas, en el caso de las que poseen dos (dibencildimetilamonio), al empaquetarse en el interior de los canales unidireccionales de la estructura AFI. Se produce un acoplamiento de dos anillos bencénicos paralelos entre sí, maximizando de este modo la densidad molecular en el sistema microporoso.

Los cálculos teóricos han permitido establecer la importancia de la estabilidad que proporciona la oclusión de las moléculas de agua en el interior de los canales de la estructura AFI, que puede contribuir hasta en un 40 % a la energía de interacción total de los sistemas por el establecimiento de fuertes interacciones electrostáticas con la red.

Las diferentes moléculas orgánicas empleadas en este estudio como ADEs han demostrado que la presencia de átomos de flúor en las distintas posiciones del anillo aromático influye de diversas maneras en su efecto director de estructuras microporosas. Por una parte, se ha observado mediante cálculos de mecánica molecular que, en general, salvo casos particulares, la presencia de flúor implica un aumento de las interacciones electrostáticas con las redes inorgánicas. La alta electronegatividad del flúor conduce a la polarización del enlace C-F ($C^{\delta+}-F^{\delta-}$), el cual se alineará en el campo electrostático generado por la red inorgánica, aumentando las interacciones electrostáticas y, por tanto, la estabilidad del sistema.

La presencia de flúor en los ADEs también afecta sensiblemente a la capacidad de empaquetamiento de las moléculas orgánicas en el interior de los sistemas porosos. En función de la posición del átomo de flúor en el anillo aromático, éste puede provocar el establecimiento de interacciones, inter o intramoleculares, repulsivas o, eventualmente, atractivas, entre las moléculas de ADE al empaquetarse en los canales microporosos, modificando por tanto la densidad molecular y, con ello, la capacidad de las moléculas para dirigir síntesis de estructuras zeolíticas. Así, la presencia de flúor en posiciones orto y para de la bencilpirrolidina impide un empaquetamiento compacto de las moléculas, disminuyendo su capacidad de dirección de la estructura AFI.

Por otra parte, la presencia de flúor también puede influir de manera determinante en la incorporación de otro tipo de especies (aparte de las moléculas orgánicas) en las estructuras microporosas. El flúor en posición orto del bis(ortofluorobencil)-dimetilamonio (ooFFdbdm) conlleva el establecimiento de una fuerte interacción con las moléculas de agua, que conduce a una incorporación simultánea del oFdbdm y agua, y así, a un efecto cooperativo director de estructura, aumentando las interacciones con la red estructural inorgánica. Un efecto similar se encuentra en el caso de la molécula bencil-(ortofluorobencil)-dimetilamonio (oFdbdm) al dirigir la síntesis de la estructura zeolítica EUO en medio fluoruro, en el que la interacción entre el anión fluoruro y el flúor molecular dirige la orientación de los ADEs en las cavidades de la zeolita.

Otro importante papel que ejerce el flúor en la síntesis de materiales microporosos es su influencia en la incorporación y el ordenamiento de los átomos dopantes en la red estructural AFI. Los resultados experimentales han permitido observar que, en función de su posición en el anillo aromático, éste puede afectar a la formación (tamaño) de las islas de silicio en los materiales SAPO. Además, los resultados teóricos sugieren una dirección en la incorporación del magnesio en los materiales MgAPO por parte del flúor de los ADEs: parece que éstos se colocan lo más alejado posible de las cargas negativas asociadas a la presencia de los dopantes para evitar repulsiones electrostáticas.

La agregación molecular en forma de dímeros permitió concebir la posibilidad de lograr un ordenamiento a largo alcance de las moléculas de ADE en el interior de las estructuras microporosas. Esto nos llevó al diseño racional de una molécula orgánica ((S)-1-bencil-2-pirrolidinmetanol) capaz, al menos a partir de los resultados computacionales, de agregarse en forma de dímeros que se dispondrían helicoidalmente en el interior de la estructura AFI. La combinación de esta estructura helicoidal supramolecular de los ADEs con la dirección que parece ejercer el flúor en el ordenamiento de los dopantes al incorporarse en los materiales microporosos, permitirían pensar en la posibilidad de obtener un ordenamiento helicoidal y, por tanto, quiral (enantiomórficamente puro) de los sitios activos presentes en un catalizador microporoso. Esta configuración quiral podría, eventualmente, convertir estos materiales en adsorbentes y/o catalizadores enantioselectivos.

Se ha observado también una influencia importante de la presencia de flúor en los ADEs sobre la actividad catalítica de los materiales SAPO (en la reacción de isomerización/desproporciónación de m-xileno) y MgAPO (en la reacción de apertura del epóxido de ciclohexeno). Cuando el flúor se encuentra en posición orto o meta del anillo aromático, el catalizador obtenido presenta una actividad notablemente superior que en su ausencia. Sin embargo, no se observó un efecto destacado cuando el flúor se encontraba en posición para.

Para finalizar, otra conclusión fundamental de este trabajo es la importancia de combinar estudios experimentales con estudios computacionales que traten de explicar el comportamiento químico de sistemas complejos, pudiendo llegar así a conclusiones fundamentales en el estudio de la síntesis de materiales zeolíticos, que serían imposibles de obtener si no es por la combinación de ambos.

