

Universidad de Zaragoza



Centro Politécnico Superior



AGENTES ESTRUCTURANTES MULTICARGADOS, HACIA NUEVOS MATERIALES POROSOS

PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA QUÍMICA

Realizado por

SHEILA ESPASA SANCHO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE

Director: Santiago Uriel Rubio
Co-director: Joaquín Coronas Ceresuela

MARZO 2011

Mi agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de este proyecto.

A mis directores de proyecto por la confianza depositada en mí.

A Santiago Uriel por las explicaciones y el apoyo demostrado en todo momento además de su paciencia y comprensión.

A Joaquín Coronas por la ayuda prestada y su asesoramiento.

A todos los compañeros del laboratorio, Bea, Blanca, Joaquín, Miriam, Olga y Zoe por su ayuda y los buenos momentos que hemos pasado juntos día a día.

A todos los técnicos de laboratorio que me han ayudado a caracterizar los compuestos.

A mis padres, mis hermanos y Carlos por la paciencia y el apoyo que me han dado a lo largo de toda la carrera.

AGENTES ESTRUCTURANTES

MULTICARGADOS,

HACIA NUEVOS MATERIALES POROSOS

El presente proyecto fin de carrera que comenzó en Febrero de 2010 nace de la colaboración entre los departamentos de Química Orgánica y de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, de la Universidad de Zaragoza. El cuál tiene como objetivo la síntesis de materiales de tipo zeolita a partir de diferentes agentes estructurantes multicargados tanto catiónicos como aniónicos.

En primer lugar se llevó a cabo la síntesis de los agentes estructurantes catiónicos a partir de aminas comerciales con carbonato potásico, dimetilformamida y yoduro de alquilo obteniéndose unos rendimientos elevados entre el 92 y el 96%. Estos sólidos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (RMN) y espectrometría de masas.

Dentro de las síntesis de este tipo de surfactantes se desarrollaron unos modelos basándonos en la cocrystalización de compuestos susceptibles de interaccionar con enlaces halógeno. En primer lugar se sintetizó el compuesto 1,4-bis(yodoetil)benceno por su simetría, rigidez, linealidad y carácter electrófilo del yodo, debido al triple enlace al que está unido (Csp-I). Se ha llevado a cabo por reacción del 1,4-diethylbenceno con N-yodosuccinimida, en presencia de AgNO₃ y en acetona mejorando los rendimientos obtenidos hasta el momento. A partir de este compuesto se realizaron cocrystalizaciones con diferentes halogenuros de tetraalkilamonio para estudiar las características estructurales de los cristales supramoleculares formados.

Por último se llevó a cabo la síntesis de zeolitas. Este apartado se puede dividir en dos subapartados. En primer lugar se realizó la síntesis a partir de los agentes estructurantes catiónicos sintetizados en el laboratorio. Se estudio la influencia en la estructura de la utilización de agentes estructurantes de diferentes número de cargas y geometría. Así como de la evaporación del etanol formado debido a la hidrólisis de la fuente de silicio, el tiempo y la temperatura de síntesis en el horno. A continuación se llevó a cabo la síntesis a partir de los agentes estructurantes aniónicos: ácido nonanodioico (ácido azelaico), decanodioico (ácido sebáico) y dodecanodioico. Estudiando en este caso como afectan las dos cargas negativas de las sales de estos diácidos carboxílicos y la longitud de cadena de los mismos en la estructura zeolítica formada. Todos los sólidos obtenidos se han caracterizado mediante las técnicas habituales: difracción de rayos X (XRD), análisis termo gravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y adsorción-desorción de nitrógeno (BET).

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.- Definición y aplicaciones de zeolitas.....	1
1.2.- Síntesis de zeolitas.....	2
1.3.- Agentes estructurantes.....	4
2.- OBJETIVOS.....	6
3.- MÉTODO EXPERIMENTAL.....	7
3.1.- Síntesis de agentes estructurantes.....	7
3.1.2.- Síntesis de 1,6-bis(trialquilamonio)hexano.....	7
3.1.2.- Síntesis de yoduro de tris(2-(N-trietilamonioetil)etilamonio (SDA-3).....	8
3.2.- Síntesis de 1,4-bis(yodoetil)benzoceno.....	9
3.3.- Cocrystalizaciones.....	9
3.4.- Síntesis de zeolitas.....	11
3.4.1.- Síntesis a partir de agentes estructurantes catiónicos.....	11
3.4.2.- Síntesis a partir de agentes estructurantes dianiónicos.....	12
3.5.- Equipos de técnicas de caracterización.....	14
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
4.1.- Síntesis de agentes estructurantes.....	15
4.2.- Síntesis de 1,4-bis(yodoetil)benzoceno.....	18
4.3.- Cocrystalizaciones.....	20
4.4.- Síntesis de zeolitas.....	23
4.4.1.- Síntesis a partir de agentes estructurantes catiónicos.....	23
4.4.2.- Síntesis a partir de agentes estructurantes dianiónicos.....	29
5.- CONCLUSIONES.....	34
6.- BIBLIOGRAFÍA.....	35
ANEXOS.....	37

INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN

1.1. Definición y aplicaciones de zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos que al deshidratarse desarrollan una estructura porosa con diámetros de poro mínimos y cavidades de dimensiones moleculares. En total han sido sintetizados más de 150 tipos de zeolitas, y se conocen 48 zeolitas de origen natural. Estos materiales pueden acomodar una amplia variedad de cationes, tales como el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} entre otros. Estos iones positivos están ligados de forma bastante débil lo que permite fácilmente su intercambio. Además este tipo de compuestos se caracterizan por la posibilidad de deshidratarse reversible.

Este tipo de materiales están estructurados en redes cristalinas tridimensionales, compuestas por tetraedros del tipo TO_4 [1] ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Ge}, \text{Fe}, \text{P}, \text{Co} \dots$) unidos en los vértices por un átomo de oxígeno. Estos tetraedros pueden combinarse para formar una gran variedad de estructuras porosas en una escala molecular con canales y cavidades de 3 a 15 Å [2] lo que provoca que las zeolitas presenten una superficie interna muy grande en relación a su superficie externa. Algunas de las zeolitas minerales más comunes son: analcima, chabazita, heulandita, natrolita, filipsita, y estilbita, mientras que las zeolitas sintética más comunes son A, beta, X y ZSM-5.

A continuación se especifican las principales aplicaciones de este tipo de materiales [3]. Las zeolitas son extremadamente útiles como catalizadores para muchas reacciones importantes con moléculas orgánicas. Las más importantes son craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos. También pueden promover una serie de reacciones catalíticas incluyendo ácido-base. Pueden ser catalizadores selectivos en cuanto a la forma, tanto por la selectividad del estado de transición o por exclusión de reactivos competidores en base a su diámetro. También se han utilizado como catalizadores de oxidación. Las reacciones tienen lugar dentro de los poros de la zeolita lo que permite un mayor grado de control del producto.

La forma y selectividad de las zeolitas son la base de su uso en adsorción molecular. La capacidad para adsorber ciertas moléculas, excluyendo otras, ha abierto un amplio espectro de las aplicaciones como tamices moleculares. Se usan para la absorción de una gran variedad de materiales. Esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación. Generalmente el tamaño y forma de los poros controla el acceso dentro de la zeolita, se difunden a través de los canales a distintas velocidades, como ocurre en la purificación de p-xileno con silicalita. Pueden remover agua a presiones parciales muy bajas y son unos desinfectantes muy efectivos. Pueden extraer productos químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezclar gases. También se han llevado a cabo la polimerización de materiales semiconductores y polímeros conductores para producir materiales con propiedades físicas y eléctricas extraordinarias. Los cationes hidratados dentro de los poros de la zeolita están unidos débilmente y preparados para intercambiarse con otros cationes cuando se encuentran en un medio acuoso. Esta propiedad permite su aplicación como ablandadores de agua, y el uso de zeolitas en detergentes y jabones. Donde más cantidad de zeolitas se utiliza es en la formulación de detergentes donde se reemplazan fosfatos como agentes ablandadores del agua. Esto se realiza mediante el intercambio de sodio en la zeolita por calcio y magnesio presente en el agua. Es incluso posible remover iones reactivos del agua contaminada.

La gran cantidad de aplicaciones de las zeolitas viene dado por su tamaño, geometría y distribución de poros y cavidades. Poder disponer de diferentes tamaños de poro, estructuras o distribución de cargas es un aspecto muy importante para el desarrollo de nuevas zeolitas.

1.2. Síntesis de zeolitas

Los pioneros en la síntesis de zeolitas fueron Richard Barrer y Robert Milton [4] cuando prepararon en 1948 y 1950 las especies P, Q y X. Estas primeras zeolitas se hicieron usando sólo reactivos inorgánicos, sin embargo, en los años 60 aumentó el uso de los compuestos orgánicos, particularmente sales de amonio cuaternario. Estos compuestos se denominan agentes estructurantes.

Uno de los métodos más empleado en la síntesis de zeolitas y el que se ha empleado en este proyecto es la síntesis hidrotermal por presión autógena. Es un proceso polifásico de la reacción de cristalización, comúnmente compuesto por una fase líquida y las fases sólidas amorfas y cristalinas [5]. En este método hay que tener en cuenta dos parámetros: químico y termodinámico. Los parámetros químicos son los relacionados con la composición química de los reactivos utilizados y los parámetros termodinámicos son la temperatura y el tiempo en los que se lleva a cabo la reacción. Este método también se ha utilizado para la obtención de otros sólidos porosos, compuestos magnéticos o electrónicos [6] e incluso en la obtención de catalizadores.

En la figura 1.1 se presenta un esquema del mecanismo de síntesis de las zeolitas. La síntesis comienza con la denominada hidratación hidrofóbica [1] de las moléculas y su superposición formando esferas de enlace mediante fuerzas de Van der Waals. De esta manera se forman unas unidades primarias TO_4 libres resultantes del proceso hidrólisis de la fuente de silicio debido a los hidroxilos (OH^-). Los tetraedros se van agregando en torno a las especies hidratadas, para formar las unidades secundarias. Se produce entonces la nucleación, debido a la polimerización de los poliedros para formar núcleos, que es la etapa limitante de la síntesis. Estos núcleos crecen durante el periodo de cristalización, para dar lugar a la formación de un gran número de núcleos cristalinos, que conforman las zeolitas.

La nucleación es la etapa más importante de la síntesis y depende de las condiciones de operación como la concentración de precursores y reactivos, el tiempo y la temperatura de síntesis.

Estas reacciones son llevadas a cabo con disolventes de baja densidad (generalmente agua, amoníaco o THF), a temperaturas suaves entre 120 y 200 °C y en reactores sellados a presión denominados autoclaves. Estas condiciones son las óptimas para favorecer los procesos de difusión y el crecimiento del producto cristalino a la temperatura de reacción y no durante el enfriamiento o mientras se deja evaporar el disolvente, lo que permite en cierto modo, que la cinética no influya tanto en el proceso de cristalización [7].

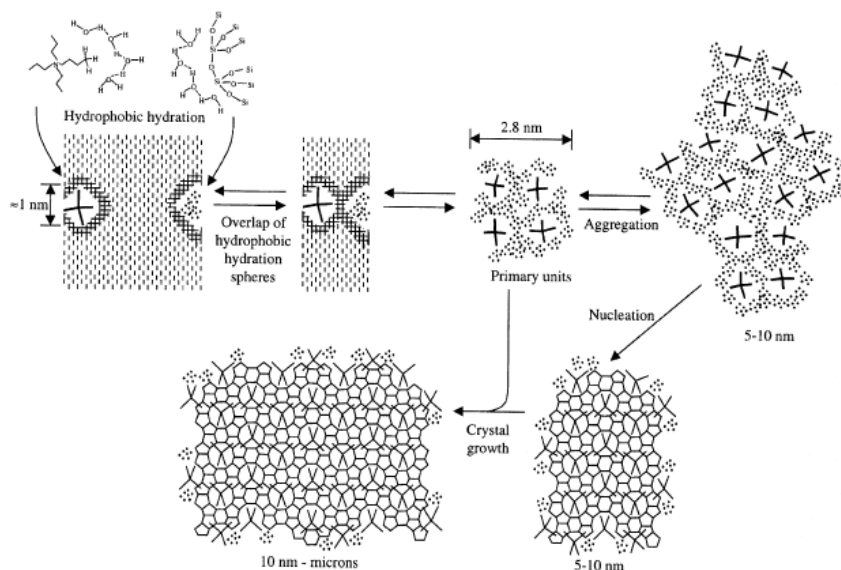


Figura 1.1: Esquema mecanismo de síntesis de zeolitas

Previamente los reactivos se someten a un periodo de envejecimiento. Este periodo es en el que el gel preparado se mantiene a una temperatura menor que la de cristalización. Este período de maduración es crucial para obtener el producto deseado. Pasado este tiempo se observa la formación de un gel que se introduce en el autoclave para introducirlo en la estufa.

Las cantidades relativas de Si, metales alcalinos y agentes estructurantes son uno de los factores clave en la cristalización [8]. Dicha composición puede variar la utilidad de la zeolita en determinada aplicación.

La fuente de silicio determina, junto con otros factores, la velocidad con la que se forman los cristales. En este proyecto se ha utilizado como fuente de silicio ortosilicato de tetraetilo $[(CH_3-CH_2-O)_4Si]$ comúnmente llamado TEOS. Y en los casos donde los agentes estructurantes son diácidos se añade TMAPS. Este realiza una doble función, por una parte posee una carga positiva de un grupo amonio cuaternario el cual favorece las interacciones electrostáticas con las sales de los diácidos o dicarboxilatos y por otra es una fuente de silicio adicional.

El pH alcalino de la síntesis es importante ya que los aniones OH^- cumplen un papel crucial como agentes mineralizantes. La disolución SiO_2 -agua presenta un pH neutro que no facilita la cristalización. El pH de la solución debe estar entre 8 y 12, pues este es un factor determinante para la formación de la zeolita. Los agentes mineralizante más usados son aniones OH^- (NaOH o KOH) junto con el anión F^- . Debido a la complejidad de trabajar con este último, se ha utilizado para la síntesis KOH como se especificaba en la bibliografía [9]. El rol del agente mineralizante es capturar los óxidos e hidróxidos de silicio y aluminio dentro de una solución a una velocidad adecuada. Al incrementar el pH se acelera el crecimiento de los cristales. La reacción ocurre mediante un mecanismo nucleofílico y de esta forma se explica el cambio de pH durante el proceso.

1.3. Agentes estructurantes

Los agentes estructurantes, surfactantes o agentes directores de la estructura (SDA) son aquellos que contribuyen a la formación del retículo de la zeolita. Influye en los procesos de nucleación y/o gelación. Las unidades son organizadas dentro de una geometría particular alrededor del agente estructurantes.

La estructura de la zeolita parece formarse alrededor de los agentes estructurantes, en algunos casos encapsulándolas con un ajuste muy cercano entre los grupos orgánicos y las paredes del poro inorgánico. Claramente, este requisito estérico para la estructura limita el número de unidades orgánicas que pueden ser acomodadas. Así, los agentes estructurantes actúan como cationes de equilibrio de carga, ya que las especies orgánicas imponen una restricción en la densidad de carga de la estructura zeolítica, formando productos de una proporción Si/Al mayor.

Los agentes estructurantes facilitan la polimerización y la organización de las unidades estructurales que forman las zeolitas. Así, el agente estructurante queda ocluido en el interior de los microporos de la zeolita, ya que actúa como plantilla sobre la cual se genera la estructura zeolítica.

De manera general, los agentes estructurantes pueden clasificarse en catiónicos, aniónicos, neutros y no iónicos. Puede ser una sal o hidróxidos de alquilamonio, una amina, un alcohol o un éter aunque los más utilizados son los compuestos de amonio cuaternario (como en nuestro caso). El uso de un tipo u otro de agente estructurante tiene gran importancia en la síntesis de materiales porosos, ya que la naturaleza de la fase que se obtiene está condicionada en buena medida por la interacción que se establece entre las especies químicas en disolución y el surfactante. El objetivo principal de este proyecto de investigación es la preparación de zeolitas a partir tanto de agentes estructurantes catiónicos como aniónicos de diferente carga y geometría

Tras mucho experimentos con distintos agentes estructurantes se ha llegado a la conclusión, de que un mismo agente estructurante puede dar lugar a varias estructuras zeolíticas completamente diferentes, variando simplemente la proporción del resto de reactivos utilizados en la síntesis. Además se ha comprobado que el empleo de distintos agentes estructurantes puede dar lugar a una misma estructura zeolítica. Como conclusión se puede decir que el agente estructurante no es un factor determinante único, ya que intervienen otros parámetros como el pH, los reactivos precursores, la temperatura y tiempo de síntesis.

En este proyecto se utilizan como agentes estructurantes los SDA-1, SDA-2, SDA-3 sintetizados en el laboratorio que poseen varias cargas positivas y diferentes geometrías como se indican en la figura 1.2 y se sintetizan a partir de aminas comerciales [9,10,11].

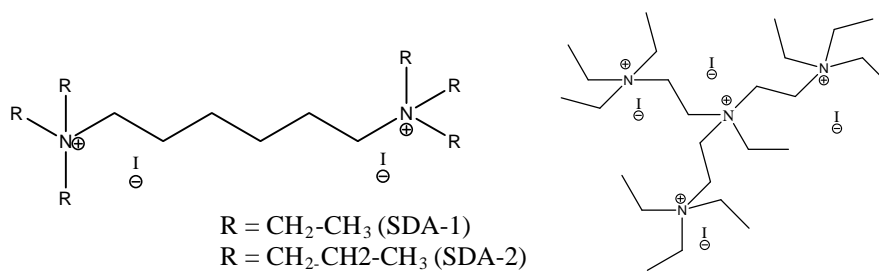


Figura 1.2: Agentes estructurantes SDA-1, SDA-2 y SDA-3 respectivamente.

También se realizan experimentos con sales de diácidos carboxílicos que poseen dos cargas negativas y diferentes longitudes de cadena. Los diácidos utilizados son el ácido nonanodioico (ácido azelaico), decanodioico (ácido sebácico) y dodecanodioico. Los agentes estructurantes aniónicos han sido poco estudiados en la síntesis de zeolitas y no se han encontrado ejemplos en la revisión bibliográfica de estudios con especies aniónicas de varias cargas. En este proyecto se van a estudiar como influyen los sales de diácidos como agentes estructurantes en la formación de las mismas. Estos compuestos se van a caracterizar por la presencia de dos grupos oxigenados o cualquier otro grupo funcional susceptible de manifestar su forma aniónica en las condiciones de reacción.

En la actualidad, además de los factores o agentes estructurantes citados con anterioridad se están investigando la inclusión de otros compuestos que ayuden a obtener materiales con diferentes estructuras y/o propiedades. Así por ejemplo se ha añadido aminoácidos lo que aporta quiralidad y por tanto diferentes aplicaciones. En nuestro caso se han realizado modelos de cómo puede influir en la organización supramolecular la introducción de iodoalquinos [12]. La presencia del triple enlace en este tipo de moléculas, no sólo confiere características estructurales al complejo final formado, sino que además se espera que sea capaz de retirar suficiente densidad electrónica del yodo terminal como para establezca las interacciones más fuertes [13].

OBJETIVOS

2.- OBJETIVOS

Este proyecto nace de la colaboración entre los departamentos de Química Orgánica y de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, de la Universidad de Zaragoza.

Los antecedentes a este trabajo son los comprendidos por los siguientes proyectos fin de carrera, cuyos autores y objetivos fueron:

- Carlos García Rincón: síntesis y caracterización de nuevos materiales zeolíticos usando compuestos dendriméricos como agentes orgánicos directores de la estructura.
- José Joaquín Seral Millán: obtención de nuevos materiales nanoporosos estructurados empleando α -aminoácidos como agentes estructurantes.
- Susana Lacasta: estudio de la capacidad de diversos agentes estructurantes, dendrímeros y aminoácidos, para generar nuevos tipos de materiales mesoporosos ordenados.
- Miriam Yus Montanel: síntesis de materiales quirales mesoporosos y adsorción diferencial de enantiómeros de un mismo aminoácido: prolina.

El objetivo principal del proyecto que se presenta en esta memoria es la síntesis y caracterización de nuevos materiales zeolíticos usando materiales policargados y de diferentes geometrías como agentes orgánicos directores de la estructura.

Este objetivo se puede desglosar en varios objetivos parciales. En primer lugar la síntesis de distintos agentes estructurantes a partir de aminas comerciales a través de una reacción de alquilación con diferentes haluros de alquilo y la caracterización de los mismos.

En segundo lugar se desarrollan modelos de nuevos agentes estructurantes estableciendo interacciones de tipo enlace halógeno.

En último lugar la obtención de materiales de tipo zeolita mediante el estudio de la influencia de compuestos orgánicos en dicha síntesis. Se realiza un estudio de los parámetros y condiciones de síntesis adecuadas para la obtención de nuevos materiales zeolíticos a partir de agentes estructurantes tanto catiónicos como aniónicos y su posterior caracterización.

MÉTODO EXPERIMENTAL

3.- MÉTODO EXPERIMENTAL

En este apartado se describe las síntesis y caracterizaciones de los agentes estructurantes, la síntesis hidrotermal de zeolitas y la síntesis del compuesto 1,4-bis(yodoetil)benzeno. Así como la cocrystalización de este último compuesto con el agente estructurante SDA-1, bromuro de tetrabutilamonio, fluoruro de tetrabutilamonio y bromuro de tetrapropilamonio.

3.1. Síntesis de agentes estructurantes (SDA)

La síntesis de los diferentes agentes estructurantes se basan en la alquilación de las aminas comerciales: 1,6-diaminohexano y tris(2-aminoetil)amina. Los productos obtenidos en estas síntesis fueron caracterizados mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas.

3.1.1 Síntesis de 1,6-bis(trialquilamonio)hexano

La forma general de este agente estructurante es:

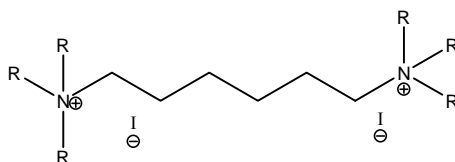


Figura 3.1: Fórmula del SDA

Procedimiento general de síntesis:

Se añade en un matraz de dos bocas 3,834 g (27,7 mmoles) de carbonato potásico disueltos en 18 mL de dimetilformamida (DMF), se añade 1 g de 1,6-diaminohexano (8,6 mmoles). Se calienta la mezcla en atmósfera inerte y se añade gota a gota el yoduro de alquilo correspondiente en cada caso (yoduro de etilo, yoduro de propilo) (51,6 mmoles). Se deja reaccionar la mezcla a reflujo, protegida de la luz solar para evitar la oxidación del yoduro, durante 20 horas. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la mezcla que tiene una coloración amarillenta y un precipitado blanquecino. Este sólido está formado por sales de potasio que se elimina mediante el filtrado de la disolución. Posteriormente se evapora el disolvente a vacío obteniéndose un semisólido de color blanquecino. Dicho semisólido se purifica mediante la adición de 2-butanona (20 mL aproximadamente) y se deja agitar durante 1 hora y media. Pasado este tiempo, se añade la misma cantidad de acetato de etilo y se deja agitando 15 horas. Tras este periodo de tiempo se filtra el producto y se lava con dietiléter dejando secar a vacío.

Síntesis de 1,6-bis(trietilamonio)hexano (SDA-1)

Partiendo del procedimiento general se añaden 8,05 g de yoduro de etilo. Se deja reaccionar a 80 °C obteniéndose 7,926 g de agente estructurante. Rdto: 92,6%.

Caracterización:

H-RMN (DMSO d6): 3.38-3.12 (m, 8H, -CH₂), 1,65 (m, 2H, -CH₂), 1,30-1,05 (m, 6H, -CH₃).

EM m/z: 413,2 (C₁₂H₄₂N₂I)⁺, 384,1 (C₁₀H₃₇N₂I)⁺

Síntesis de 1,6-bis(tripropilamonio)hexano (SDA-2)

Partiendo del procedimiento general se añaden 8,77 g de yoduro de propilo. Se deja reaccionar a 90 °C obteniéndose 5,105 g de agente estructurante. Rdto: 95,1%

Caracterización:

H-RMN (DMSO d6): 3,24 (m, H, -CH₂), 1,77 (m, H, -CH₂), 1,29 (s, 2H, -CH₂), 0,96 (m, 6H, -CH₃).

EM: 496,3 (C₂₄H₅₄N₂I)⁺, 327,4 (C₂₁H₄₇N₂)⁺

3.1.2 Síntesis de yoduro de tris (2-(N-trietilamonioetil))etilamonio (SDA-3)

La forma de este agente estructurante es:

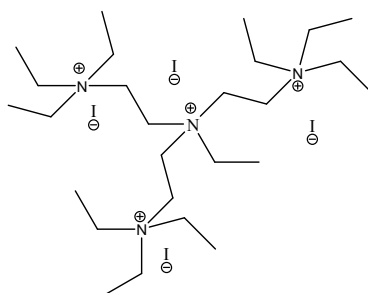


Figura 3.2: Fórmula SDA-3

Se añade en un matraz de dos bocas 3,78 g (27,4 mmoles) de carbonato potásico disueltos en 30 mL de DMF y 1 g de tris(2-aminoetil)amina (6,48 mmoles). Se calienta la mezcla en atmósfera inerte. Se añade gota a gota el 11,742 g de yoduro de etilo correspondiente en cada caso (yoduro de etilo, yoduro de propilo) (75,22 mmoles). Se deja reaccionar la mezcla a reflujo, protegida de la luz solar para evitar la oxidación del yoduro, durante 20 horas y a una temperatura de 70 °C. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la mezcla, se observa una disolución amarillenta con un precipitado. Este sólido está formado por sales de potasio que se eliminan mediante el filtrado de la disolución. Posteriormente se evapora el disolvente a vacío obteniéndose un semisólido de color blanquecino. Dicho semisólido se purifica mediante la adición de 2-butanona (20 mL aproximadamente) y se deja agitar durante 1 hora y media. Pasado este tiempo, se añade la misma cantidad de acetato de etilo y se deja agitando 15 horas. Tras este periodo de tiempo se filtra producto y se lava con dietiléter dejando secar a vacío. Se obtienen 6,237 g de producto. Rdto: 95,4%

Caracterización

H-RMN (DMSO d₆): 3,62 (t, 6H, N-CH₂), 3,28 (m, 10H, N-CH₂-CH₂-N), 1,21 (m, 10H, -CH₃).

EM: 868,3 (C₂₂H₆₂N₄I₄)²⁺, 498,9 (C₂₂H₅₂N₄I₂)²⁺, 343,5 (C₂₀H₄₇N₄I)⁺

3.2. Síntesis de 1,4-bis(yodoetilil)benceno

El componente estructural objetivo de la reacción que se describirá a continuación es el representado en la figura 3.3. Posteriormente este compuesto se caracteriza mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (RMN) y espectroscopia de infrarrojos (IR).

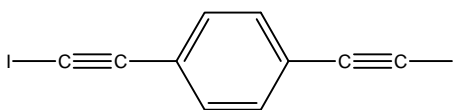


Figura 3.3: 1,4-bis(yodoetilil)benceno

Se añade en un matraz 400 mg de 1,4-dietinilbenceno (3,17 mmol), 462 mg de nitrato de plata (2,721 mmol), 2143 mg de N-yodosuccinamida (9,524 mmol) y se disuelven en 80 mL de acetona. La mezcla inicial es una suspensión de color blanquecina. Se realiza la reacción en ausencia de luz para evitar la oxidación del nitrato de plata y se deje reaccionar durante 3 horas en atmósfera inerte a una temperatura de 10 °C con agitación constante. Pasado el tiempo de reacción se observa una disolución de color amarillenta y un precipitado. Se filtra la mezcla y se lava con diclorometano. Se añade silicagel sobre la disolución y se evaporan los disolventes obteniéndose el producto adsorbido sobre la silicagel. El producto se purifica mediante una columna cromatográfica con una fase móvil 1/1 hexano/diclorometano. Se obtuvieron 893 mg de producto (2,35 mmol). Rdto: 74,13%.

Caracterización:

H-RMN (cloroformo): 7,36 (s, 4H, Ar-H)

IR: 1741 (débil), 1169 (débil), 837 (sistema para), 539 (enlace C-I)

3.3. Cocrystalización

Obtenido el compuesto 1,4-bis(yodoetilil)benceno descrito anteriormente se realizan distintas pruebas de cristalización (figura 3.4) con distintos compuestos susceptibles de interaccionar con enlaces halógeno-halógeno. Estos compuestos se caracterizan mediante difracción de rayos X monocristal.

Tomamos como referencia la primera cocrystalización. Se realizan pruebas de solubilidad para ambos productos obteniendo que el yodoalquino 1,4-bis(yodoetilil)benceno es soluble en diclorometano y el SDA-1 (1,6-bis(trietilamino)diaminohexano) es soluble en acetonitrilo.

Se pesan 0,041 g de 1,4-bis(iodoetil)bencono y se disuelven en un vial con el disolvente seleccionado. En otro vial se introducen 0,057 g SDA-1 y se disuelve. Se mezclan ambas disoluciones y se deja evaporar el disolvente para que cocrystalicen los reactivos.

En el resto de cocrystalizaciones ambos reactivos son solubles en diclorometano, en este caso se disuelven cada reactivo en un vial y posteriormente se mezclan y se deja evaporar el disolvente.

Las cocrystalizaciones llevadas a cabo se representan en la siguiente tabla:

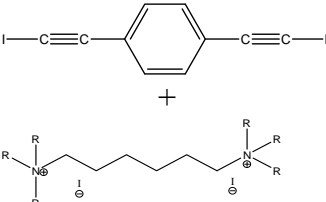
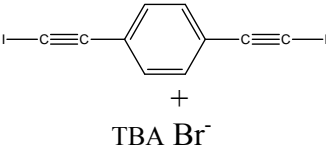
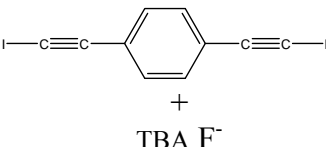
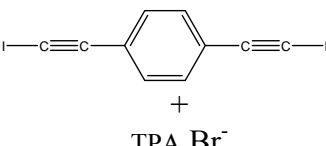
COMPUESTO	DISOLVENTE	PROPORCIÓN <i>yodoalquino</i> <i>compuesto</i>	CARACTERIZACIÓN
	CH ₂ Cl ₂ / CH ₃ CN	$\frac{1}{1}$	Sólido no cristalino
	CH ₂ Cl ₂	$\frac{1}{1}$	Cristales
	CH ₂ Cl ₂	$\frac{1}{1}$	Cristales
	CH ₂ Cl ₂	$\frac{3}{1}$	Cristales
	CH ₂ Cl ₂	$\frac{1}{1}$	Cristales

Figura 3.4: Experimentos de cocrystalización

3.4. Síntesis de zeolitas

En este apartado se describe el método general de síntesis hidrotermal para la obtención de zeolitas llevado a cabo. Los productos obtenidos se caracterizan mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de superficie específica (BET).

3.4.1. Síntesis a partir de agentes estructurantes catiónicos

Para el estudio de la síntesis hidrotermal, se mantienen inalteradas el tiempo de envejecimiento, tiempo de síntesis en el horno y la temperatura, variando la relación molar entre agente estructurante, agente mineralizante y fuentes de silicio. Se utilizan dos métodos de síntesis, uno evaporando el etanol formado y otro sin evaporarlo. Las condiciones empleadas con cada uno de los agentes estructurantes se detallan en la figura 3.5.

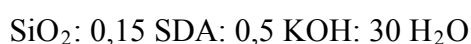
Nº	Composición	Evaporación EtOH	Tª (°C)	Tiempo (h)
Síntesis a partir del SDA-1				
008-1	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	No	180	72
008 2	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	Si	180	72
012	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	72
013	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	Si	180	72
026	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	No	180	72
027	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	Si	180	72
028	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	No	180	72
037	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	Si	180	72
057	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	48
060	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	140	72
Síntesis a partir del SDA-2				
029	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	No	180	72
030	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	Si	180	72
033	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	72
034	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	Si	180	72
035	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	No	180	72
039	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	Si	180	72
058	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	48
061	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	140	72
Síntesis a partir del SDA-3				
010 1	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	No	180	72
010 2	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	Si	180	72
16	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	72
17	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	Si	180	72
38	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	Si	180	72
40	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	No	180	72
59	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	48
62	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	140	72

Síntesis de blancos				
018	SiO ₂ : 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	72
019	SiO ₂ : 0,5 KOH: 30 H ₂ O	Si	180	72
020	40 SiO ₂ : 25 KOH: 9500 H ₂ O	No	180	72
021	40 SiO ₂ : 25 KOH: 9500 H ₂ O	Si	180	72
053	10 SiO ₂ : 1,5 KOH: 500 H ₂ O	No	180	72
054	10 SiO ₂ : 1,5 KOH: 500 H ₂ O	Si	180	72

Figura 3.5: Síntesis realizadas a partir de SDA catiónicos

Síntesis sin evaporación de etanol:

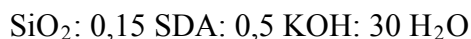
Se toma como ejemplo representativo del proceso la síntesis experimental 033. La síntesis se lleva a cabo con la siguiente representación molar:



Se disuelven 1 g de agente estructurante (1,603 mmoles) en este caso SDA-2 en 5,770 g de agua (320,6 mmoles) y se añaden 0,304 g de KOH (5,343 mmoles). Por último se añade gota a gota 2,231 g de TEOS (10,687 mmoles) y se deja agitando durante 2 horas. Pasado este tiempo se introduce la reacción en el horno a 180 °C durante 72 horas. Posteriormente se saca el autoclave del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente. La disolución obtenida se filtra y se obtiene un producto blanco. Se deja secar en la estufa durante 24 horas y se obtiene 1,203 g de un polvo de color blanco.

Síntesis con evaporación de etanol:

Se toma como ejemplo representativo del proceso la síntesis experimental 034. La síntesis se lleva a cabo con la siguiente representación molar:



El proceso de síntesis es muy similar al descrito anteriormente. En este caso se introducen los reactivos en un matraz, se deja agitar durante dos horas y transcurrido este tiempo se evapora el etanol formado en la disolución. Posteriormente se introduce la misma cantidad de agua que el etanol evaporado. Esta disolución se traspa al autoclave y se introduce en el horno en las mismas condiciones que el caso anterior. En este caso se obtienen 0,826 g de polvo blanco.

Posteriormente las muestras obtenidas se calcinan en una mufla a 650 °C durante 4 horas.

3.4.2. Síntesis a partir de agentes estructurantes dianiónicos

En este apartado se realizan síntesis de zeolitas a partir de diferentes diácidos carboxílicos, no se realizó la evaporación de etanol para controlar de mejor manera el pH de las disoluciones. En este caso es necesaria la adición de otro agente de silicio, el TMAPS.

Como en los casos anteriores, se mantienen inalteradas el tiempo de envejecimiento y la temperatura pero en este caso se fija una relación molar entre agente estructurante,

agente mineralizante y fuentes de silicio y se estudian para diferentes tiempo de síntesis en el horno.

Se toma como ejemplo representativo del proceso la síntesis experimental SES-045 donde se utiliza como agente estructurante sales de ácido sebácico. La síntesis se lleva a cabo con la siguiente representación molar:



Se disuelven 0,25 g de agente estructurante (1,238 mmoles) en este caso ácido sebácico en 22,284 g de agua (1238 mmoles) y se añaden 0,587 g de KOH (5,343 mmoles). Por último se añade gota a gota 2,231 g de TEOS (10,683 mmoles) y se deja agitando durante 2 horas. Pasado este tiempo se introduce la reacción en el horno a 180 °C durante 72 horas. Posteriormente se saca el autoclave del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente. La disolución obtenida se filtra y se obtiene un producto blanco. Se deja secar en la estufa durante 24 horas y se obtiene 0,826 g de un polvo de color blanco.

Las diferentes síntesis realizadas se especifican en la siguiente tabla.

Nº	Composición	Tª (°C)	Tiempo (h)
Síntesis a partir del ácido azelaico			
041	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,2 TMAPS: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	180	72
044	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	72
047	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	48
Síntesis a partir del ácido sebácico			
042	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,2 TMAPS: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	180	72
045	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	72
048	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	48
Síntesis a partir del ácido dodecanodioico			
043	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,2 TMAPS: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	180	72
046	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	72
049	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	48
Síntesis de blanco			
063	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	72

Figura 3.6: Síntesis realizadas a partir de SDA aniónicos

3.5. Equipos de técnicas de caracterización.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de los productos obtenidos se han llevado a cabo en los distintos equipos:

- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (H-RMN), se realiza en un espectrómetro de RMN modelo Bruker Avance 400 operando a 400,13 MHz para ^1H .
- Espectrometría de masas (EM) se realiza por Maldi⁺ en un espectrómetro Microflex.
- Espectroscopia de infrarrojos (IR), se realiza en espectrómetro Nicolet IR 200 (ThermoScientific)
- Microscopia electrónica de barrido (SEM) realizada en el equipo JEOL JSM-6400 operando a 10 o 15 kV.
- Análisis por difracción de rayos X (XRD) se realizó a temperatura ambiente en un difractómetro modelo “D-Max Rigaku” provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40 Kv y 80 Ma, con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuK a 1,2. Los datos se han recogido de $2\theta = 2,5^\circ$ a 50° , paso = $0,03^\circ$, $t = 1$ s/paso.
- Análisis por termogravimetría (TGA) en el equipo Mettler-Todelo, utilizando una corriente de aire de 30 mL y una rampa de temperatura de 50 a 650 °C, con $\Delta T = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Análisis de superficie específica (BET), se realizó en el equipo Tristar 3000 (Micromeritics Corp., Noncross, GA).
- Análisis por difracción de rayos X monocristal en el equipo difractómetro de Rayos X *Oxford Diffraction Xcalibur S*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis de agentes estructurantes

En este apartado se va a discutir la síntesis de los agentes estructurantes. Estos compuestos son fundamentales para la síntesis posterior de zeolitas, como se han indicado en la introducción es un factor importante que influye en la estructura cristalina de las mismas.

La síntesis de los agentes estructurantes se lleva a cabo mediante una reacción de alquilación de aminas. Este tipo de reacciones es una sustitución nucleófila (S_N2) donde la amina actúa como nucleófilo. El N nucleofílico de la amina ataca al carbono del haluro de alquilo desplazando el halógeno y creando un nuevo enlace C-N.

Para obtener el producto deseado y evitar las mezclas de diferentes productos alquilados se agrega un exceso suficiente de halogenuro de alquilo para alquilar la amina tantas veces como sea posible. Además se agrega una base débil (en este caso K_2CO_3) para desprotonar las aminas alquiladas intermedias y para neutralizar las grandes cantidades de HX que se forman en la reacción, de esta forma la amina sigue teniendo poder nucleofílico. Se prosigue la sustitución aunque cada vez es menos reactiva debido a que cada vez está más impedida estéricamente por los grupos alquilo adicionados. En general, las aminas terciarias son menos reactivas que las primarias, ya que aunque son más nucleófilas, están más impedidas estéricamente.

En el caso estudiado se ha sintetizado estos agentes estructurantes a partir de los compuestos comerciales 1,6-diaminohexano y tris(2-aminoetil)amina que se alquilan con halogenuros de alquilo denominados agentes alquilantes (yoduro de etilo y yoduro de propilo). De esta forma se estudia la influencia de los diferentes agentes alquilantes en la síntesis de agente estructurante y la importancia de la longitud de la cadena introducida en las zeolitas a las que den lugar.

La alquilación de aminas se realiza con yoduros de alquilo, y se realiza así debido a que los yoduros tienen una energía de enlace y una polaridad menor que el resto de halogenuros, lo que aumenta la reactividad de estos grupos, facilitando de esta manera la reacción de sustitución. En cuanto a los yoduros de alquilo, el punto de ebullición aumenta con la longitud de la cadena (71 °C yoduro de etilo y 101 °C yoduro de propilo), por esta razón la temperatura de reacción cambiará según el yoduro utilizado, utilizándose una temperatura ligeramente menor a la temperatura de ebullición en cada caso, para evitar la evaporación del agente metilante durante la reacción.

Se realizaron varios experimentos utilizando diferentes disolventes. Se comenzó utilizando ciclohexanona como el procedimiento experimental descrito por Bonilla et al. [9]. Se comprobó que el compuesto sintetizado era un sólido pegajoso y que no se corresponde con el compuesto buscado según los resultados de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas (EM). Posteriormente se realizaron síntesis con acetonitrilo [14], 2-butanona [9], y DMF [15,16]. El agente estructurante es soluble en todos estos disolventes y de esta forma es fácil eliminar los diversos compuestos precipitados (sales de potasio y reactivos en exceso). Los resultados más satisfactorios se obtuvieron con DMF ya que el rendimiento es mayor (aproximadamente un 90 %) y el producto resultante es más fácil de purificar.

El compuesto 1,6-diaminohexano presenta dos aminas primarias. Se realiza la alquilación con los diferentes yoduros de alquilo (yoduro de etilo, yoduro de propilo) utilizados mediante el siguiente esquema de reacción (figura 4.1):

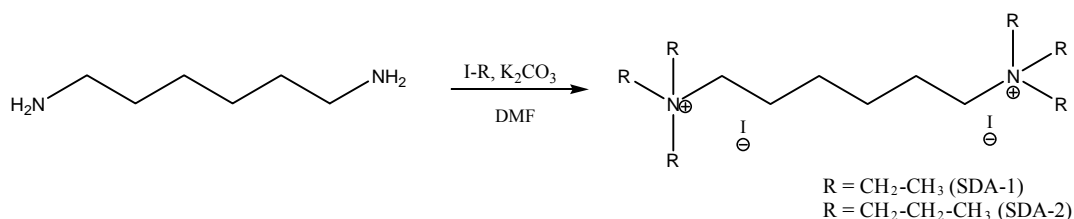


Figura 4.1: Alquilación de la amina 1,6-diaminohexano

En dicha reacción se introducen 6 cadenas de alquilo en la amina (tres en cada nitrógeno), por lo que se van a necesitar 6 veces más de haluro de alquilo que de amina. En la práctica no se introduce un exceso de halogenuro de alquilo porque se trata de dos aminas primarias que son fáciles de alquilar y además se añade K_2CO_3 como base para desprotonar las aminas alquiladas intermedias y neutralizar los compuestos HI que se forman en la reacción. De esta forma se consigue sintetizar el producto buscado.

El compuesto tris(2-aminoetil)amina tiene tres aminas primarias y una terciaria. El esquema de reacción llevado a cabo es el siguiente (figura 4.2):

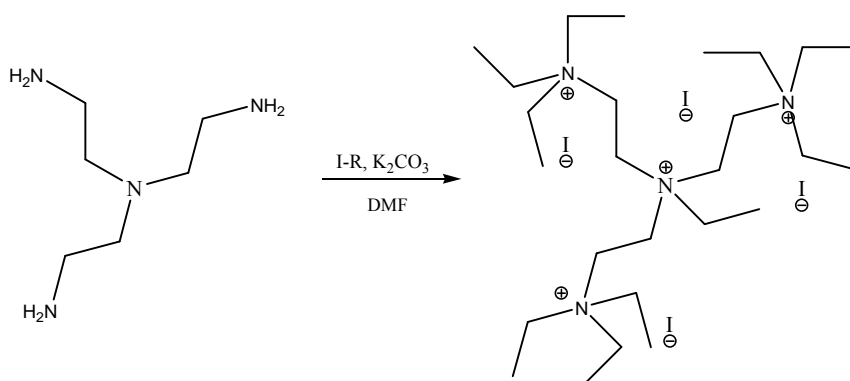


Figura 4.2: Alquilación de la amina tris(2-aminoetil)amina

En este caso el número de cadena introducidas en la amina tris(2-aminoetil)amina es de 10, se van realizar con una relación estequiométrica 1:10 amina:haluro de alquilo. Se introduce un 10% de exceso para que se produzca la total alquilación de la amina. Además en este caso es necesario controlar más las condiciones de trabajo y las cantidades de reactivos porque se debe alquilar una amina terciaria.

Complementariamente se llevaron a cabo intentos de síntesis de otros SDA a partir de otras aminas con diferentes geometrías pero todos los experimentos realizados no condujeron a los productos deseados. Ver anexo I.

En el caso del primer tipo de SDA se observa que tienen una geometría lineal, con dos cargas positivas en los extremos donde adquieren un mayor volumen. Los productos sintetizados a partir del tris(2-aminoetil)amina tiene una geometría globular con 4 cargas, una está localizada en el centro de la molécula y las otras tres distribuidas en el exterior de la misma obteniéndose unas moléculas muy voluminosas.

Todos los agentes estructurantes sintetizados se analizan mediante H-RMN realizado en DMSO deuterado para obtener los desplazamientos de los diferentes tipos de protones presentes en la molécula. Esta técnica permite analizar los diferentes tipos de protones presentes en la molécula y habrá tantos tipos de señales como clases de protones haya. Un mayor desplazamiento químico corresponde a los protones que están unidos a átomos o grupos funcionales más electronegativos. La integral de los picos es directamente proporcional con el número de protones que representa dicha señal. Por tanto los protones unidos a los átomos de nitrógeno aparecerán a un mayor desplazamiento por ser más electronegativos y verse atraído por este átomo. Los protones más separados de estos átomos aparecerán a un menor desplazamiento.

En la figura 4.3 se muestra el RMN del SDA-2 1,6-bis(tripropilamonio)hexano donde se obtienen 4 tipos diferentes de protones, que van a aparecer a diferentes desplazamientos. Aparece en primer lugar un triplete a 0,96 ppm que integra a 6 protones (protones representados en color rojo), un multiplete aparece a 1,29 ppm e integra a 2 protones (los representados en color morado), un multiplete a 1,77 ppm que integra a 8 protones (protones de color verde) y, por último, un multiplete a 3,24 ppm que integra a 8 protones (protones de color azul).

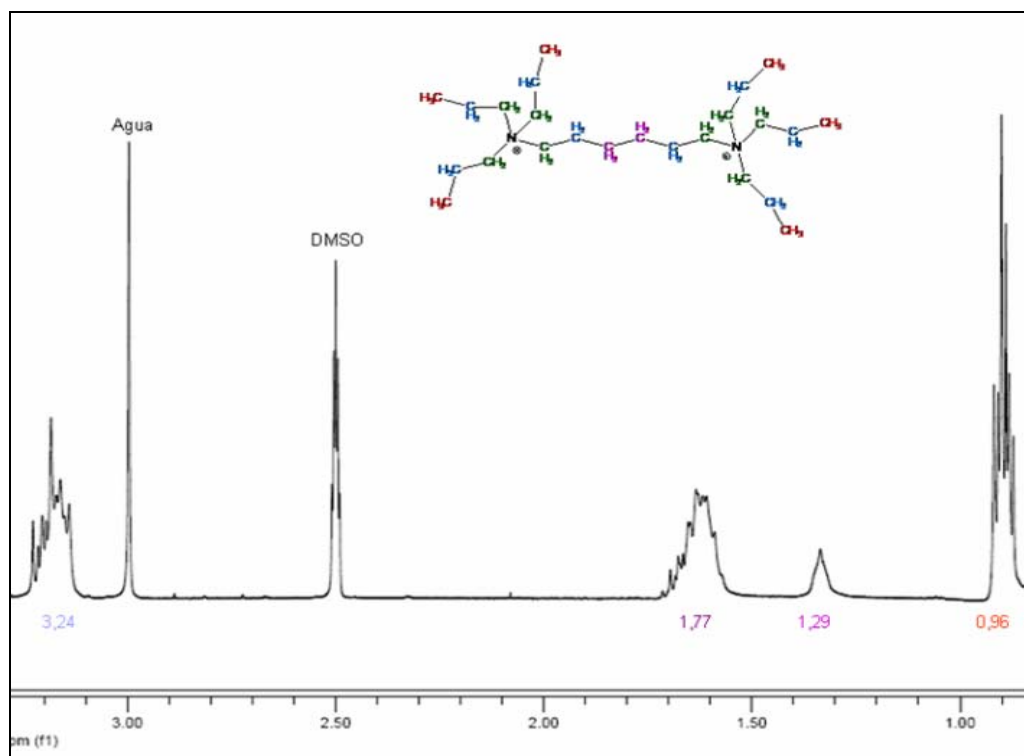


Figura 4.3: Espectro de RMN de SDA-2

Para comprobar que los desplazamientos son correctos se realiza una simulación del mismo espectro mediante el programa ChemBioDraw Ultra 12.0. Se observa una buena correspondencia entre los espectros de RMN experimental y calculado. (Anexo III).

El espectro obtenido es muy simétrico y muestra las señales tanto en su multiplicidad como en su intensidad esperadas para el compuesto SDA-2.

El resto de los agentes estructurantes también se caracterizan por esta técnica obteniéndose en todos los casos los desplazamientos y señales esperadas para cada compuesto SDA-1 y SDA-3 (Anexo II).

Los compuestos sintetizados también se caracterizan por espectrometría de masas. En esta técnica los compuestos se volatilizan e ionizan dando lugar a picos en función de una relación masa/carga. Estos picos confirman la alquilación de la amina inicial. Para el caso específico del SDA-2 (1,6-bis(tripropilamonio)hexano) se pueden asignar dos de los picos obtenidos. El pico situado a una relación masa/carga (m/z) de 497,3 se corresponde con el ion $[C_{24}H_{54}N_2I]^+$ donde se ha perdido un átomo de yodo y el pico situado en 327,4 se corresponde con $[C_{21}H_{47}N_2]^+$ se corresponde a la molécula que ha perdido los dos átomos de yodo y una cadena de propilo. El resto de picos se corresponden a la matriz empleada en los espectros de MALDI (figura 4.4). Los espectros de masas del resto de agentes estructurantes presentan unas características similares. (Anexo IV).

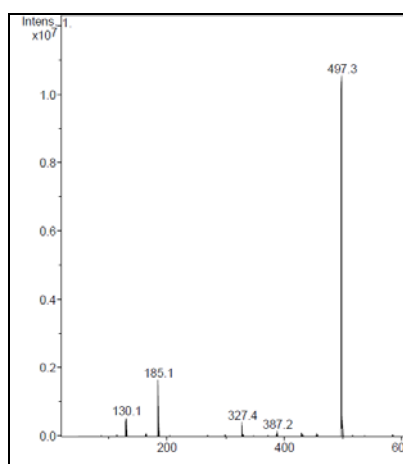


Figura 4.4: Espectro masas del SDA-2

Tras el estudio de las tres caracterizaciones se puede afirmar que los compuestos sintetizados se corresponden con los deseados y se utilizarán posteriormente para la síntesis de zeolitas.

4.2. Síntesis de 1,4-bis(yodoetil)benzén

Los yodoalquinos son compuestos que presentan un gran interés en el mundo de la química debido a sus características que los hacen a la vez dadores y receptores de densidad electrónica. Esto hace que puedan establecer interacciones, enlaces de halógeno, tanto con grupos dadores como aceptores lo que los hace muy versátiles como sintones supramoleculares.

Los alquinos en general presentan mayor acidez ($pK_a=25$) que cualquier otro tipo de hidrocarburos debido a la hibridación sp que presente el carbono que forma el triple enlace con el carbono contiguo, el cual a su vez está unido mediante un enlace sencillo al hidrógeno terminal. Este hecho, permite obtener alquinos sustituidos mediante la desprotonación del alquino terminal con una base y posterior reacción con un electrófilo.

El caso estudiado es la síntesis del 1,4-bis(yodoetil)bencono descrita mediante la litiación del compuesto comercial 1,4-dietinilbencono. Para su preparación, se partió del estudio realizado en un anterior proyecto fin de carrera (Blanca Gaspar Lasanta) donde se realizaba la síntesis a temperatura ambiente, con atmósfera inerte y acetona seca. Tras varios intentos sin conseguir resultados satisfactorios se decidió intentar esta síntesis basándonos en el artículo de Bouchmella [17] siguiendo el esquema de reacción de la figura 4.5.

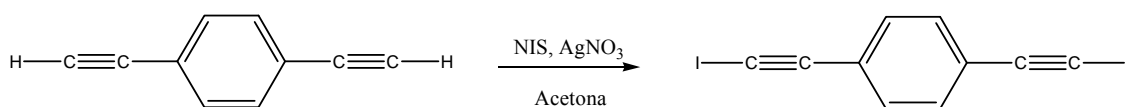


Figura 4.5: Esquema de reacción de 1,4-dietinilbencono

Se realizó la síntesis introduciendo el matraz en un baño de hielo, se controló el tiempo de reacción fijado en 3 horas y se utilizó acetona sin secar. La reacción se siguió por cromatografía de capa fina y se obtuvo el compuesto deseado. Posteriormente se purificó mediante cromatografía en columna y se caracterizó mediante RMN e IR. Ha supuesto una mejora ya que las condiciones son más sencillas y el rendimiento obtenido es bueno (75%).

En el espectro de RMN donde se utilizó CDCl₃ como disolvente se obtiene una única señal debido a que la molécula sintetizada tiene únicamente un tipo de protones. El pico aparece a un desplazamiento de 7,36 ppm que coincide con lo descrito en la literatura y la simulación realizada por el programa ChemBioDraw Ultra 12.0 (figura 4.6). En el espectro de RMN no aparecen señales del producto de partida o de especies monohalogenadas lo que da una idea de su pureza.

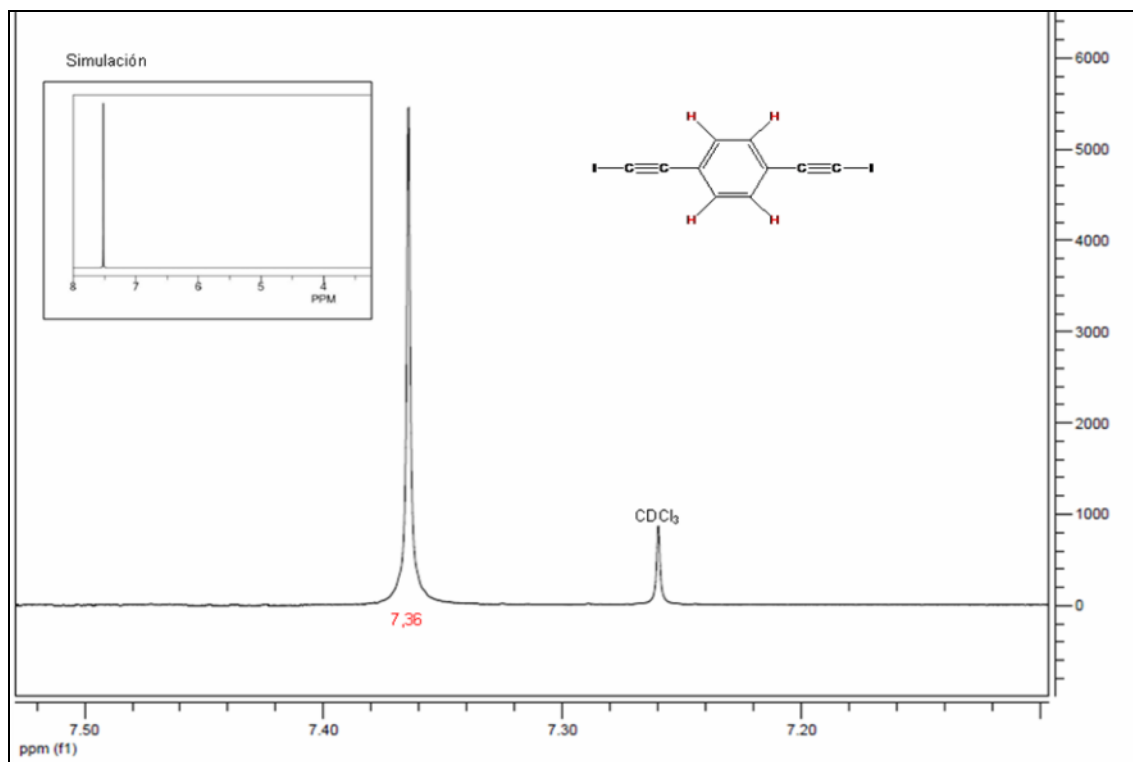


Figura 4.6: Espectro RMN calculado y simulado de 1,4-dietinilbencono

La caracterización por espectroscopia de infrarrojos (IR) da el siguiente espectro:

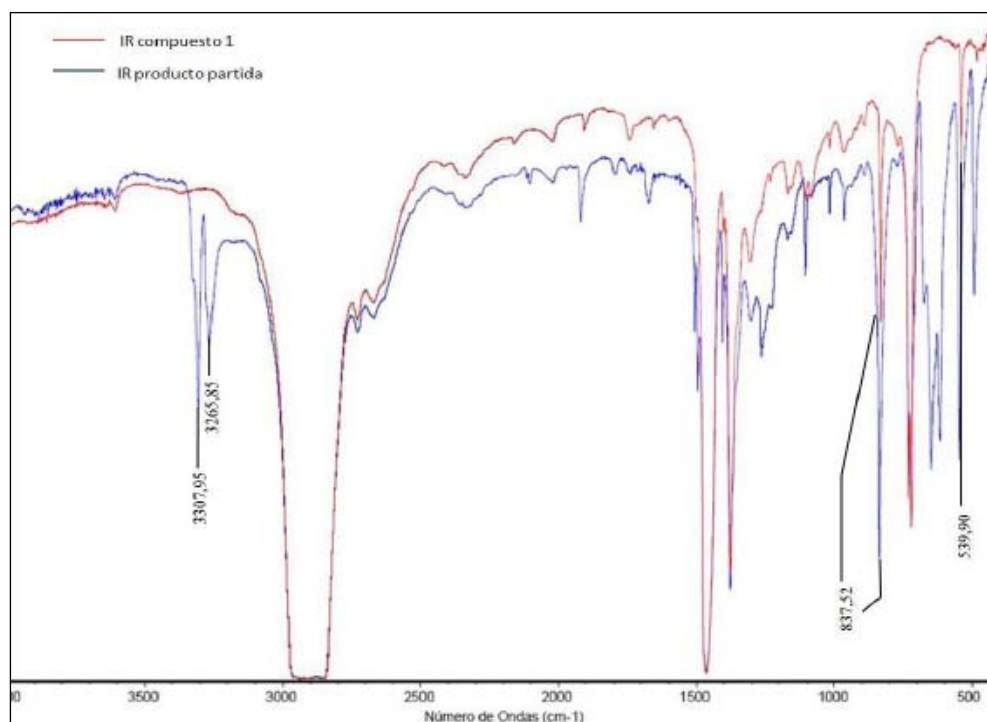


Figura 4.7: Espectros IR de 1,4-dietinilbenceno y 1,4-bis(yodoetinil)benceno

Al comparar los espectros de IR del reactivo de partida y del producto obtenido (figura 4.7), se observó que desaparecieron los picos de la banda que refleja la vibración de los enlaces correspondientes al reactivo de partida, entre 3000 y 3500 cm^{-1} y, además, en los picos de intensidad media en la banda de 2000 a 2200 cm^{-1} no se reflejó la presencia del triple enlace. Son picos muy significativos de los alquinos, pero la simetría molecular de los mismos hace que no aparezcan dichos picos en el espectro. En la huella dactilar, a un número de onda de 539 cm^{-1} , aparece un pico importante con respecto al espectro del producto de partida. Posiblemente corresponde al nuevo enlace formado C-I. Además en ambos casos aparecen en torno a 837 cm^{-1} , los picos que indican la sustitución 1,4 del anillo de benceno.

4.3. Cocrystalizaciones

Dentro del campo de investigación del grupo en el que se ha realizado el presente Proyecto Fin de Carrera, está el estudio de cómo influye la presencia de moléculas de diferente naturaleza, en la mezcla de reacción de zeolitas y materiales mesoporosos, en las características y propiedades de los compuestos a los que den lugar. Así, se ha observado como la presencia de hidantoina modifica el hábito de crecimiento del dodecasil, e induce quiralidad a la estructura de ZSM-5. Este último resultado se ha interpretado en función de las interacciones electrostáticas que se establecen en las condiciones de reacción entre el agente estructurante y la hidantoina. Además, los yodoalquinos se han empleado para preparar híbridos orgánicos-inorgánicos con propiedades conductoras [18], o sales de tetraalquilamonio se han utilizado para la separación de perfluoroyodoalcanos [19]. Esto es posible gracias a las interacciones

yodo –anión que pueden establecerse dada la distribución electrónica del átomo de yodo unido a grupos atractores de densidad electrónica.

Todo ello nos ha llevado a estudiar cómo influye la presencia de yodo alquinos en la síntesis de zeolitas y materiales mesoporosos, pero antes de involucrarlos en dichas síntesis hemos estudiado que tipo de interacciones pueden establecerse entre el agente estructurante y el 1,4-bis(yodoetilil)benceno.

Hemos llevado a cabo la cocristalización de halogenuros (F, Cl, Br) de tetrabutil, y tetrapropilamonio con 1,4-bis(yodoetilil)benceno. Únicamente hemos obtenido cristales de calidad suficiente para determinar sus estructuras cristalinas del bromuro de tetrabutilamonio-1,4-bis(yodoetilil)benceno (1) y bromuro de tetrapropilamonio-1,4-bis(yodoetilil)benceno (2). Las dos estructuras 1 y 2 se resuelven en un sistema cristalino monoclinico y en los grupos espaciales P2/c y P2/n respectivamente.

La unidad asimétrica de la estructura de 1 está formada por un catión tetrabutilamonio un anión bromo y dos medios de 1,4-bis(yodoetilil)benceno que se generan mediante un centro de inversión. Mientras que la unidad asimétrica de 2 está formada por un catión tetrapropilamonio un anión bromo y una molécula de 1,4-bis(yodoetilil)benceno. Las distancias y ángulos de enlace son coherentes con la estructura molecular de los componentes de cada estructura cristalina y se pueden ver en el anexo V.

Las estructuras cristalinas 1 y 2 se caracterizan por las interacciones que establece el anión bromo con los átomos de yodo del 1,4-bis(yodoetilil)benceno y en el caso de 1 con los hidrógenos de los átomos de carbono directamente unidos al átomo de nitrógeno. Dichos hidrógenos son los más aceptores de densidad electrónica debido al carácter atractor del grupo amonio. En la figura se muestran las esferas de coordinación de los átomos de bromo, donde cabe reseñar la diferencia del ángulo C-I...Br...I-C que en la estructura 1 es de 75.30° y en la de 2 de 138.99°

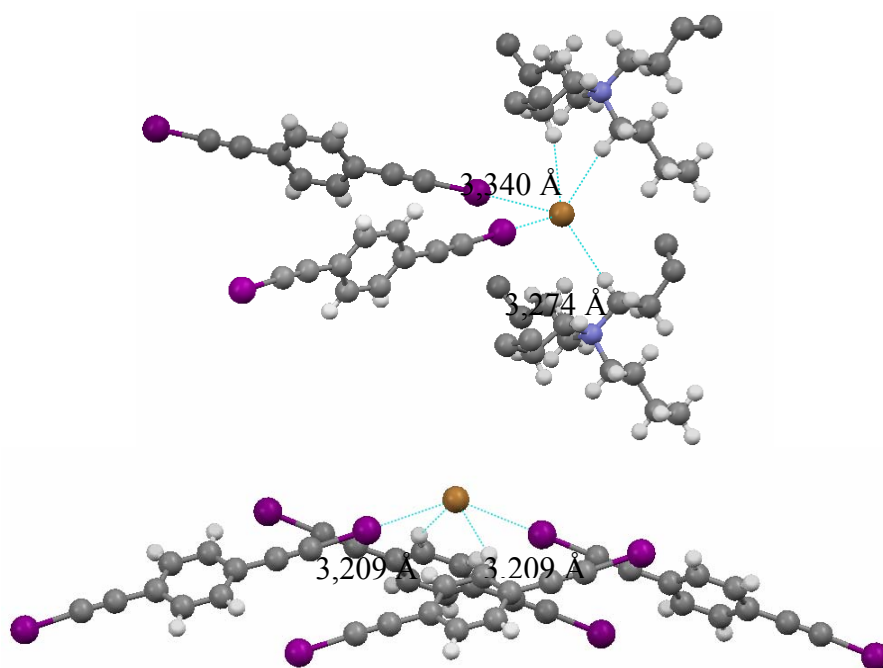


Figura 4.8: (a) Esfera de coordinación del Br⁻ en la estructura 1; (b) Esfera de coordinación del Br⁻ en la estructura 2.

Dichas esferas de coordinación tan diferentes dan lugar a organizaciones supramoleculares muy diferentes a pesar de la similitud de los constituyentes de cada estructura cristalina. Si en la estructura **1** no consideramos los cationes de tetrabutilamonio esta formada por cadenas en zig-zag que se cruzan formando un ángulo de $52,07^\circ$, lo que da lugar a unos canales ovoides ($8,7$ y $15,9 \text{ \AA}$) a lo largo del eje **c**, en los que se sitúan los cationes tetrabutilamonio, como se muestra en la figura 4.9.

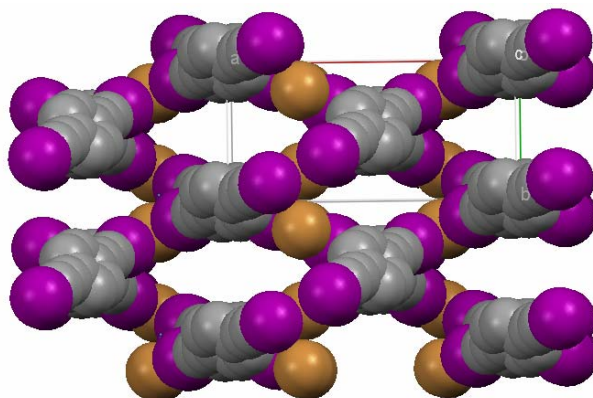


Figura 4.9: Estructura tridimensional de **1** a lo largo del eje **c**

En cambio la estructura **2** la podemos describir como una estructura laminar entre cuyas laminas se sitúan los cationes tetrapropilamonio como se muestra en la figura.4.10.

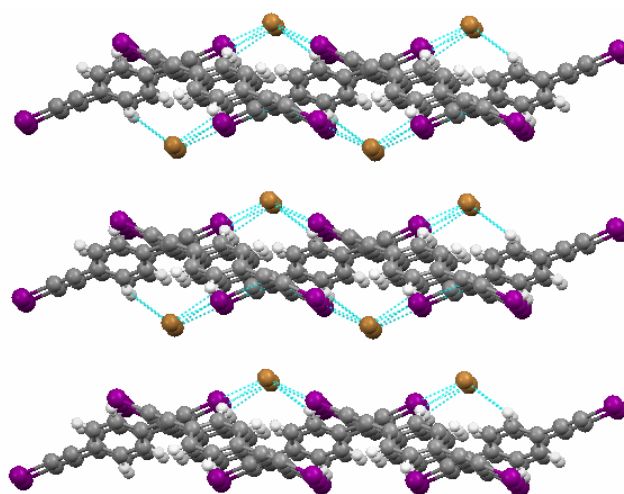


Figura 4.10: Estructura laminar de **2**

En ambas estructuras se pone de manifiesto la versatilidad de los yodo-alquinos como sintones supramoleculares y su capacidad de formar interacciones fuertes con aniones. Si bien es cierto que las condiciones de cristalización son muy diferentes a las condiciones habituales de formación de zeolitas, parece interesante estudiar cual es el efecto de los yodo-alquinos sobre las propiedades de materiales zeolíticos preparados en su presencia.

4.4 Síntesis de zeolitas

Como ya se ha comentado en la introducción la síntesis se realiza mediante el método hidrotermal de presión autógena. Los agentes estructurantes van a contribuir en la formación del retículo de la zeolita e influyen en los procesos de nucleación y/o gelación. En este proyecto se utilizan como agentes estructurantes los SDA-1, SDA-2, SDA-3 sintetizados en el laboratorio que poseen varias cargas positivas y diferente geometría. También se realizan experimentos con sales de diácidos carboxílicos lineales que poseen dos cargas negativas, son lineales y tienen diferente longitud de cadena, los diácidos utilizados son el ácido nonanodioico (ácido azelaico), decanodioico (ácido sebáico) y dodecanodioico. Estos compuestos aparecen en el anexo VI.

Hay otros factores fundamentales para la síntesis de estos materiales como son la fuente de silicio, el agente mineralizante y las condiciones de reacción (tiempo de envejecimiento, temperatura y tiempo de síntesis). El pH alcalino de la síntesis es importante ya que los aniones OH^- cumplen un papel crucial como agentes mineralizantes, capturan los óxidos e hidróxidos de silicio dentro de la solución a una velocidad adecuada. En este caso se ha utilizado para la síntesis KOH como se especificaba en la bibliografía [9]. Al incrementar el pH se acelera el crecimiento de los cristales. El pH es un compromiso ya que trabajar con pH altos favorece la síntesis, pero muy altos favorece la disolución de la estructura silícea.

El periodo de envejecimiento es en el que se observa la formación de un gel y se mantiene a una temperatura menor que la de cristalización. El tiempo de envejecimiento utilizado en todas la síntesis es de 2 horas.

4.4.1. Síntesis a partir de agentes estructurantes catiónicos

En este apartado se aborda la preparación de zeolitas a partir de diferentes agentes estructurantes catiónicos (SDA-1, SDA-2 y SDA-3). En la literatura consultada se encuentran condiciones referentes a la relación estequiométrica, temperatura del horno y tiempo de síntesis muy diversas lo que nos ha llevado a escoger varias de estas relaciones para analizar su influencia en las características de los compuestos obtenidos. Las condiciones empleadas se difieren básicamente la concentración de los reactivos y la relación fuente de silicio/agente estructurante que adquiere los valores (0.5, 6.67 y 20). Tras la mezcla de los reactivos y transcurrido un tiempo de envejecimiento de 2 horas, se procede de dos formas diferentes, evaporando el etanol formado por la hidrólisis del TEOS y sin evaporarlo. En un primer momento se introduce la síntesis en el horno a 180 °C durante 72 horas. Una vez obtenido el producto por filtración, se lava con abundante agua y se seca en la estufa a 80 °C durante 24 horas. Estos productos obtenidos se caracterizan mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), termogravimetría (TGA) y análisis de superficie específica (BET).

Antes de comenzar la síntesis de zeolitas se obtuvo los difractogramas de XRD de los agentes estructurantes sintetizados con el fin de poder compararlos con los que se realizarían posteriormente con los zeolitas sintetizadas y poder, de este modo, obtener información sobre estas. Lo que observamos al comparar estos difractogramas entre sí fue la similitud entre los obtenidos para el SDA-1 y el SDA-3 a pesar de su gran

diferencia tanto en el número de cargas que presenta como en su geometría. Esto puede ser debido a que la posición que ocupen los yodos dentro de la estructura cristalina sea similar. El SDA-2 tiene un difractograma ligeramente diferente a los anteriores como se puede observar en el anexo VII.

Siguiendo con la síntesis de zeolitas, en primer lugar se intentó la síntesis con una relación fuente de silicio/agentes estructurante baja de 0,5 lo que nos llevó a obtener muy poca cantidad de producto. Se observó también que al estudiar el XRD obtenido del sólido sintetizado se obtenían sólidos amorfos con algunos picos que corresponden al agente estructurante (figura 4.11) lo que nos hace suponer que esto puede ser debido a que dada la pequeña relación silicio-agente estructurante el proceso de lavado no haya sido suficiente para eliminar por completo el agente estructurante. Esta posibilidad se puso de manifiesto por microscopia electrónica de barrido, ya que se observa la presencia de yodo.

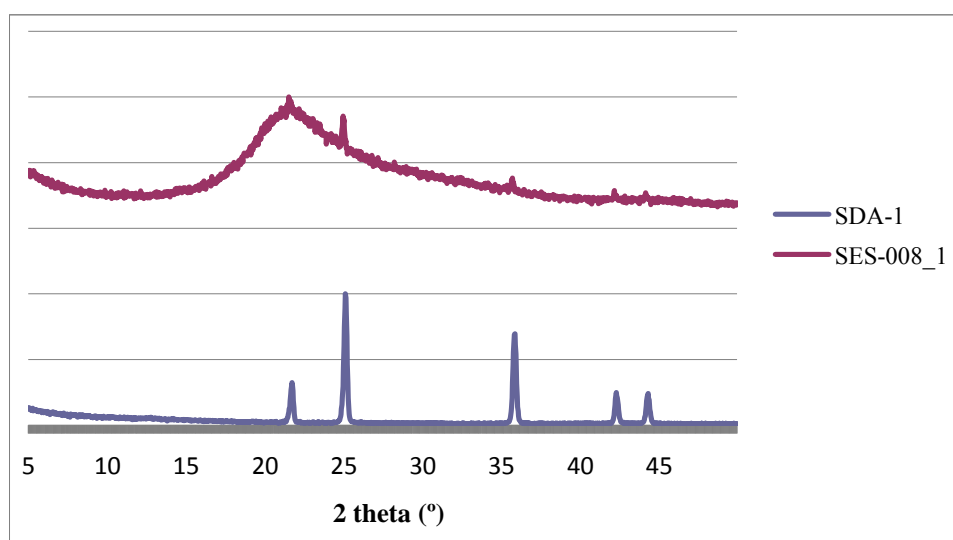


Figura 4.11: Comparación del agente estructurante SDA-1 con una muestra SES-008_1

Posteriormente se decidió aumentar dicha relación a 6,67 para comprobar que se obtenía en mayor cuantía el producto, lo cual se consiguió, incluso se incrementó todavía más la relación a 20 para comprobar si aumentaba el rendimiento de la reacción y como influía en las características de los productos. Se observó que la mejor relación para obtener mayor cantidad de sólido es la relación fuente de silicio-agente estructura intermedia, ya que, para los tres surfactante utilizados, nos proporciona una mayor rendimiento como se observa en la tabla del anexo VIII. Esta relación es la que corresponde con la composición molar: SiO_2 : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H_2O . Además con esta relación es con la que los compuestos presentan una estructura más cristalina.

Otro de los aspectos estudiados es la evaporación o no del etanol formado debido a la hidrólisis de la fuente de silicio. La evaporación del etanol va a cambiar la polaridad de la disolución lo que puede favorecer la solubilidad de las sales y por otra parte su evaporación debe favorecer la hidrólisis del TEOS. Esto nos haría esperar una mayor cantidad de producto, que luego de forma experimental no se observa. Lo que observamos en los resultados es que en los casos donde se lleva a cabo la evaporación del etanol se disminuye la cantidad de sólido sintetizado con respecto a los casos donde no se evapora el etanol. Además, se observó que en general, los sólidos obtenidos

evaporando el etanol son más amorfos que en el caso de no evaporarlo. Este hecho puede ser debido a la mayor velocidad de hidrólisis del TEOS y la aparición de una gran cantidad de núcleos de cristalización. Este aspecto se puede observar en la figura 4.12 donde tenemos un ejemplo realizado con el agente estructurante SDA-1 y la relación fuente de silicio-agente estructurante intermedia cuyo valor es 6,67.

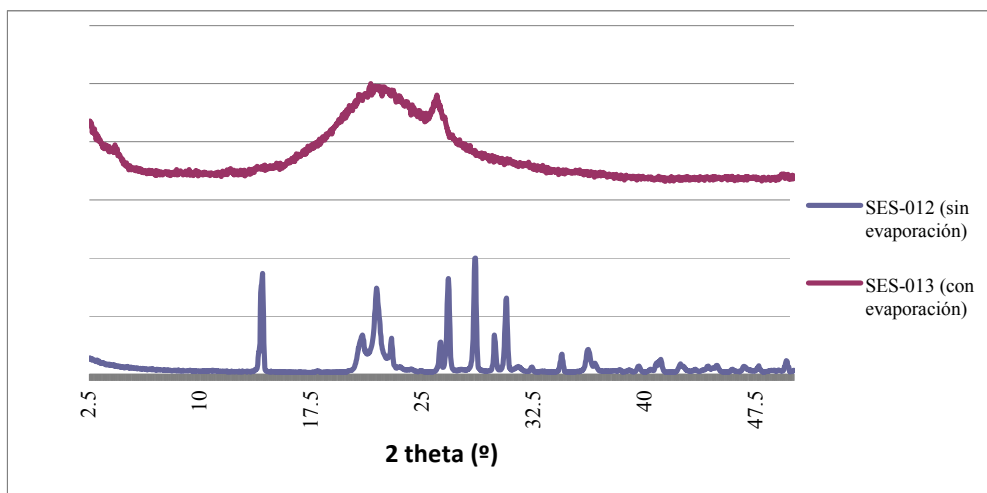


Figura 4.12: Comparación de sólidos con evaporación de etanol y sin evaporación

En el estudio termogravimétrico de los sólidos obtenidos no se observa pérdida por debajo de 200°C, comportamiento propio de los productos higroscópicos. En los termogramas se observan pérdidas de peso muy pequeñas entre el 2 y el 10% a una temperatura aproximada de 500 °C lo que nos indica que probablemente el sólido sintetizado sea una fase densa de óxido de silicio. Lo observamos en la figura 4.14 donde se representan las TGA para casos sin evaporación para la relación fuente de silicio-agente estructurante intermedia y para cada uno de los agentes estructurantes.

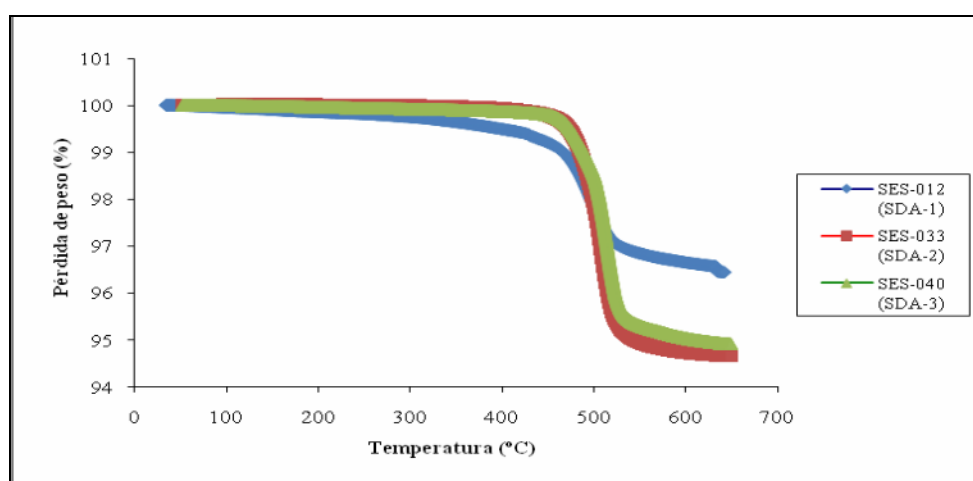


Figura 4.13: Gráfico de TGA comparativo de los tres agentes estructurantes.

En los experimentos realizados por Bonilla et al. [9] empleando los agentes estructurantes SDA-1 y SDA-2 se obtiene silicalita-1. Al comparar con los DRX obtenidos para los compuestos sintetizados, comprobamos que la estructura sintetizada no se corresponde con la publicada en dicho artículo. Para determinar de qué fase se trata es necesario consultar las bases de datos sobre estructuras zeolíticas [20]. Al

analizar estas bases de datos observamos que podemos encontrar una cierta similitud con la zeolita tipo MON como se puede comprobar en el figura 4.14.

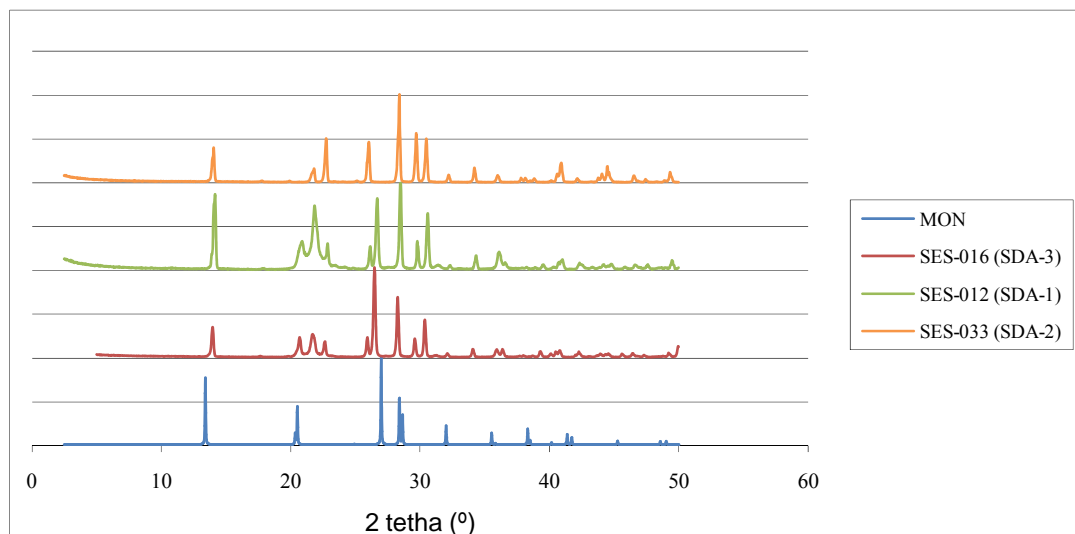


Figura 4.14: Gráfico comparativo de DRX

En este gráfico se representa las estructuras cristalinas obtenidas para cada uno de los agentes estructurantes con una relación de fuente de silicio-agentes estructurante intermedia junto con el difractograma característico de la zeolita tipo MON. Se observa que para los tres surfactantes utilizados el DRX es muy similar presentando muy pocas diferencias unos de otros a pesar de su diferencia estructural.

En la siguiente tabla (figura 4.15) se especifica la posición e intensidad de los picos más característicos del DRX para el compuesto SES-012 obtenido a partir del SDA-1 sin evaporación de etanol.

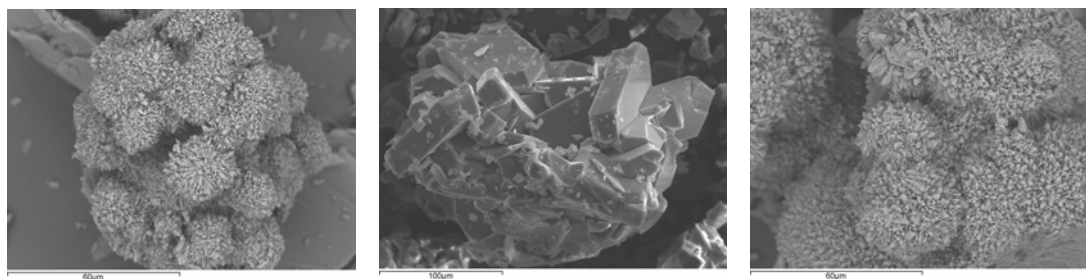
Posición	Intensidad	Intensidad normalizada
14,14 °	5228	83,22
21,82 °	4449	70,82
26,68 °	5066	80,64
28,48 °	6254	100
30,85 °	4013	63,88

Figura 4.15: Valores de los picos del XRD del compuesto SES-012

La montesommaita (MON) es una de las zeolitas menos estudiadas. Se trata de una zeolita de origen natural proveniente del monte Somma en Italia cuya composición es $(K,Na)_9Al_9Si_{23}O_{64} \cdot 10(H_2O)$. Se caracteriza por su forma transparente, sin color, formada por cristales bipiramidales y cuyas celdas unidad son ortorrómbicas según describieron Rouse y colaboradores [21] en 1990. Posteriormente, en 2004, Tripathi y Parise [22] realizaron síntesis hidrotermales a partir de geles que contienen GeO_2 , hidróxido de tetrametil amonio (TMAOH), cationes de metales alcalinos y H_2O obteniendo estructuras de este tipo en alguno de los casos. Las propiedades más características de este tipo de estructuras se detallan en el anexo IX.

La similitud de los difractogramas DRX obtenidos y que se trate de una fase densa nos hace pensar que la zeolita sintetizada pueda ser del tipo MON a pesar de la diferencia de composición. Para el resto de las estructuras cristalinas sintetizadas, los DRX son mucho más complejos lo que ha complicado mucho su identificación lo que nos hace llegar a la conclusión de que estos materiales puedan estar formados por más de una fase o que se corresponda con una fase novedosa lo que requiere estudios adicionales. Hay que resaltar que en experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones, los compuestos presentan características similares.

Al analizar las diferentes imágenes obtenidas mediante SEM observamos que los agentes estructurantes dan lugar a morfologías diferentes como podemos observar en la figura 4.16. Dicha técnica proporciona imágenes topográficas de la superficie de un sólido o morfología, con resolución de hasta 5 nm en la actualidad, dependiendo del equipo. La superficie de la muestra a examinar se barre con un haz de electrones y el haz reflejado forma la imagen con unos aumentos que van de 10 a 50.000 diámetros, con gran profundidad de campo. El aspecto morfológico de estos materiales no se corresponde lo descrito por Bonilla et al. [9] donde la zeolita sintetizada se corresponde con la silicalita-1.



Muestra SES-012 (SDA-1)

Muestra SES-033 (SDA-2)

Muestra SES-016 (SDA-3)

Figura 4.16: Imágenes de SEM

Se puede observar que las morfologías de las muestras SES-012 (SDA-1) y SES-016 (SDA-3) son muy similares, este aspecto puede estar relacionado con lo observado y comentado con respecto a los difractogramas DRX obtenidos de dichos surfactantes. Estas estructuras se componen de agregados esféricos unidos entre sí formando una estructura a su vez globular. Si observamos las imágenes más cercanas a cada uno de estos agregados (anexo X) podemos observar como están a su vez compuestos por cristales más pequeños formando prismas bipiramidales que salen desde el centro de la esfera hacia el exterior. Este descripción es muy similar a la obtenida para la zeolita tipo MON en la bibliografía lo que nos indica la posibilidad de que realmente se trate de este tipo de zeolita. En el caso de la muestra SES-033 obtenemos una estructura completamente diferente a los otros dos tipos. Se observa un agregado voluminoso formado por prismas interpenetrados de apariencia muy densa.

Posteriormente se llevó a cabo la calcinación de las zeolitas a 650 °C durante 4 horas. El producto calcinado que se obtuvo no era blanco como cabría esperar, sino que presentaba una apariencia grisácea incluso con pequeñas partículas de color negro en alguno de los casos. Las muestras sometidas a análisis TGA también presentaba un color grisáceo. Se ha estudiado la adsorción y desorción de nitrógeno de estos materiales calcinados. Esta técnica se utiliza para la determinación del volumen y

tamaño medio de poros en materiales porosos así como para determinar la distribución de los mismos y la superficie específica que comprenden.

Los datos obtenidos para los casos analizados son los representados en la figura 4.17:

Muestra	SES-012	SES-033	SES-016
$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2\text{/g)}$	0,6076	0,5158	0,5337
$V_{\text{PORO}} \text{ (cm}^3\text{/g)}$	0,000693	0,000087	0,000472

Figura 4.17: Datos BET

Como se observa de estos datos, tanto la superficie BET determinada como los volúmenes de los poros son valores muy pequeños lo que corrobora que nos encontramos con una fase densa donde el agente estructurante puede quedar ocluido en el interior de la estructura y este hecho dificulte su completa eliminación en el proceso de calcinación dando lugar a la coloración de las muestras.

Si representamos la isoterma de adsorción y desorción obtenemos una isoterma prácticamente igual para los casos. En la figura 4.18 se representa la isoterma obtenida para el compuesto SES-012 para la que se utiliza el agente estructurante SDA-1. Esta isoterma es del tipo II que es característica de sólidos macroporosos o sólidos no porosos. En el ciclo de histéresis que se obtiene apenas se observa diferencia entre los valores de adsorción y desorción. Este hecho nos indica que podemos estar frente a una fase muy densa sin porosidad. Además se observa que la cantidad de nitrógeno adsorbido es muy baja.

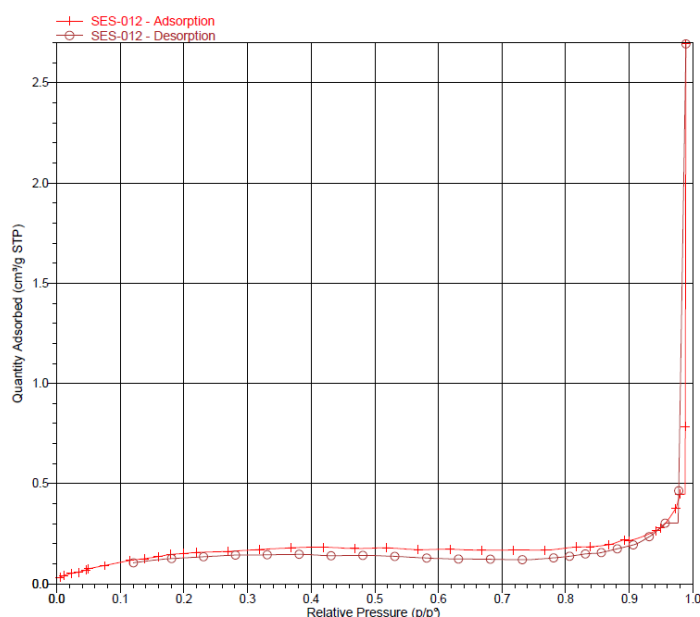


Figura 4.18: Isotherma de adsorción-desorción para la zeolita SES-012 (SDA-1)

Los métodos experimentales cuyas condiciones habían dado mayor cantidad de sólido se tomaron para repetir el proceso variando la temperatura (120°C) y el tiempo de síntesis en el horno (48 horas). En ambos casos, no se obtuvo sólido. Este hecho junto con el estudio de las imágenes de SEM y el resto de caracterizaciones anteriores nos indica la posibilidad de que sea necesario trabajar con condiciones más drásticas, sobre todo en el caso de evaporar el etanol. La primera opción es aumentar la temperatura, que no es muy recomendable dado que, como se ha comentado en la introducción, la

síntesis de zeolitas es preferible llevarla a cabo a temperaturas suaves, hasta 200 °C. La otra opción es aumentar el tiempo de síntesis para obtener sólidos cristalinos más desarrollados y que presenten mejores propiedades que los estudiados hasta el momento.

Actualmente se está realizando una colaboración con el doctorado de Marta Navarro donde el objetivo es sintetizar zeolitas cuyo tamaño de cristal sean muy grandes siguiendo el procedimiento que ha llevado Marta hasta el momento pero introduciendo como agente estructurante el sintetizado en este proyecto SDA-1. En este trabajo parte de la metodología descrita por Shimizu y Hamada [23]. Se utilizan dos tubos de vidrio de cuarzo como fuente de silicio que se disuelven gradualmente, favoreciendo la reducción del grado de saturación de la solución y controlando, de esta forma, el aporte de nutrientes destinados al crecimiento cristalino. Los tubos se sumergen en una solución compuesta por HF, agua destilada y agente estructurante. Los procesos hidrotermales tienen lugar a 200°C durante 10 días aproximadamente.

4.4.2. Síntesis a partir de agentes estructurantes dianiónicos

En este apartado se aborda la preparación de zeolitas a partir de diferentes agentes estructurantes dianiónicos. En este tipo de síntesis es necesario utilizar, a parte de la fuente de silicio utilizada en los casos anteriores (TEOS), otra nueva que contenga una carga positiva. En este caso se ha utilizado tetrametilamonio-propil(trietoxi)silano (TMAPS). El mecanismo de reacción por el cual se lleva a cabo la síntesis consta de una primera parte de formación del par iónico, seguida por la hidrólisis en paralelo de las dos fuentes de silicio, tanto de la fuente primaria, TMAPS, como de la fuente secundaria, TEOS. El mecanismo finaliza con la condensación del TEOS sobre el silicato cuaternizado. Tal y cómo se indica en el siguiente esquema de reacciones (figura 4.19).

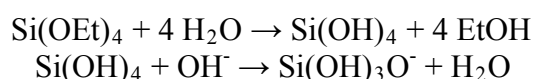


Figura 4.19. Reacción de condensación y formación de Si-O-Si.

En este tipo de síntesis es necesario ajustar el pH debido a que los agentes estructurantes aniónicos tienen que encontrarse en su forma disociada. Para ello es necesario trabajar a un pH superior al pKa de los diácidos utilizados. La adición de las fuentes de silicio provoca un descenso del pH debido a la interacción del carboxilato con la fuente primaria de silicio y a la hidrólisis del TEOS en medio básico. El pH se fija entre 11 y 12, de esta forma aseguramos que los diácidos se encuentren en forma disociada para interaccionar con las fuentes de silicio y actuar como agentes estructurantes.

Se eligió como primera opción la relación molar que había dado mejores resultados en la síntesis con agentes estructurantes catiónicos. En ese caso no se obtuvo sólido por lo que se realizó otra síntesis con una relación fuente de silicio/agente estructurante mayor que en el caso anterior. Esta relación tiene un valor de 20. Se utilizó la relación molar 10 SiO₂: 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H₂O donde se incorporó el TMAPS en una relación con el TEOS de 0.5. El tiempo de envejecimiento fue de 2 horas, la temperatura del horno se fijó en 180°C y el tiempo de síntesis fue de 72 horas. Una vez obtenidos los productos por filtración, se lavan y se secan en la estufa a 80°C durante 24

horas. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), termogravimetría (TGA) y análisis de superficie específica (BET).

En la figura 4.17 se muestra el difractograma de rayos X de las muestra con los agentes estructurantes aniónicos ya que no se han obtenido resultados significativos en ausencia del mismo. Únicamente en el caso del ácido sebácico (SES-045) se observan unos picos que nos indican la presencia de una estructura cristalina. En los demás casos aparece un pico ancho centrado en 22° , lo que es característico de los compuestos amorfos.

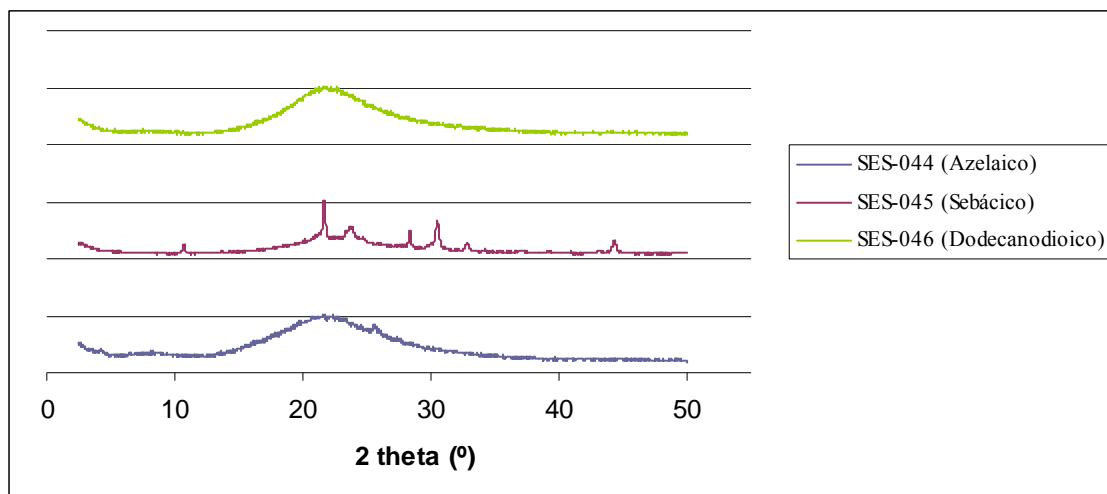


Figura 4.20: DRX de los compuestos SES-044, SES-045 y SES-046

Se observó también que al estudiar el XRD obtenido del sólido SES-045 sintetizado se obtenían sólidos amorfos con algunos picos que se corresponden con el agente estructurante (figura 4.21) lo que nos indica que el proceso de lavado no haya sido suficiente para eliminar por completo el agente estructurante y puede ser debido a que al cambiar el pH haya precipitado sobre el compuesto sintetizado.

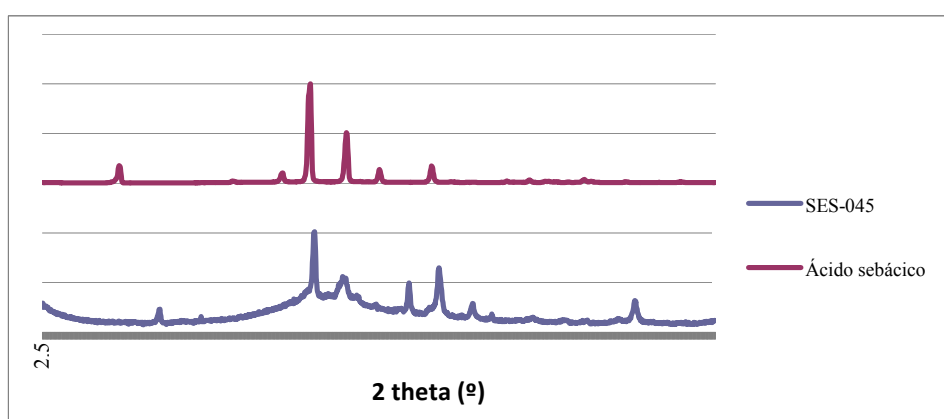


Figura 4.21: Comparación del DRX del ácido sebácico con una muestra SES-045

En la figura 4.22, se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas. Se aprecia una gran similitud entre todos ellos, y la desaparición de los picos agudos del caso de la muestra SES-042. Este hecho nos indica que dichos picos se corresponden con el diácido ya que en la calcinación se pierde la materia orgánica.

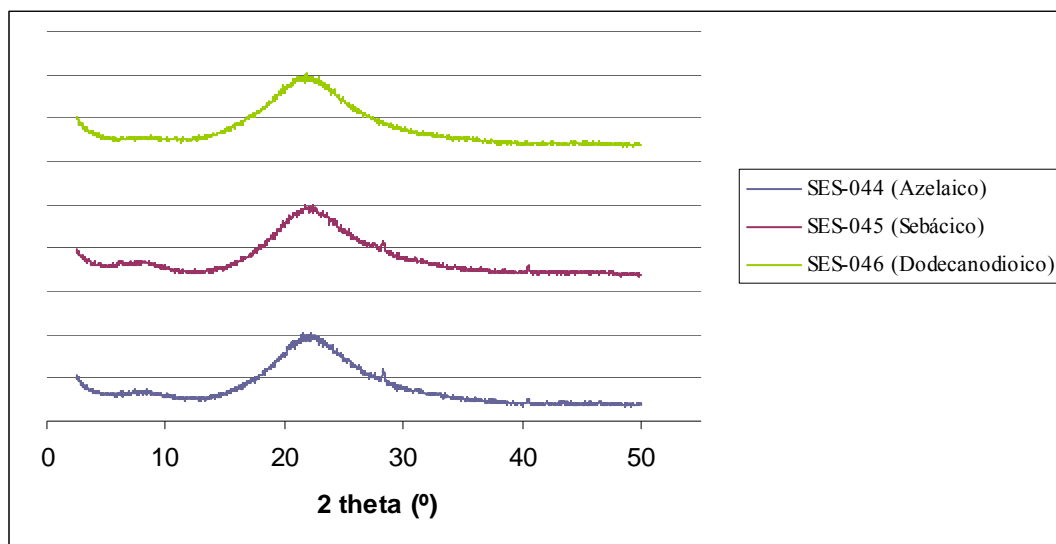


Figura 4.22: DRX muestras calcinadas

La incorporación del surfactante se puede poner de manifiesto mediante análisis termogravimétrico (TGA). Esta técnica mide la pérdida de peso en función de la temperatura en una atmósfera gaseosa controlada. Se observa que no hay pérdida de peso en los alrededores de los 100 °C de temperatura. Se observa como la pérdida varía entre el 5 y el 10 % aunque en el caso del ácido dodecanodioico a temperaturas mayores de 650 °C todavía se podría perder algo más de sólido. Una pérdida de peso tan baja puede indicarnos que nos encontramos frente a una fase densa.

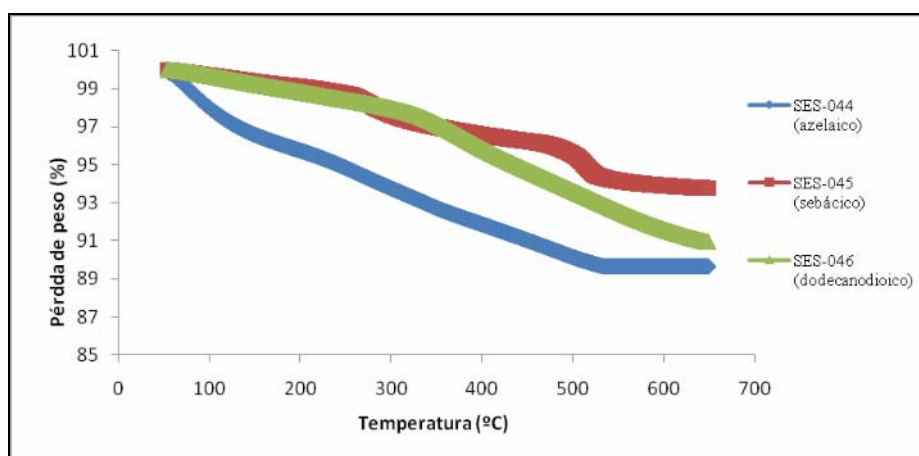


Figura 4.23: TGA de los diferentes productos

La microscopía de barrido electrónico permite identificar la morfología del producto sintetizado. Para los tres sólidos sintetizados se observa que la morfología no es homogénea y están compuestos por una gran variedad de estructuras diferentes. Las imágenes representadas en la figura 4.24 se corresponden al compuesto SES-044 (ácido azelaico). Se observan esferas, aglomerados más grandes y compactos y la formación de pequeñas estructuras que se asemejan a la forma de la keniaita [24] este hecho se puede observar en la figura 4.25 la cual corresponde al compuesto SES-046 que se sintetiza a partir de ácido dodecanodioico.

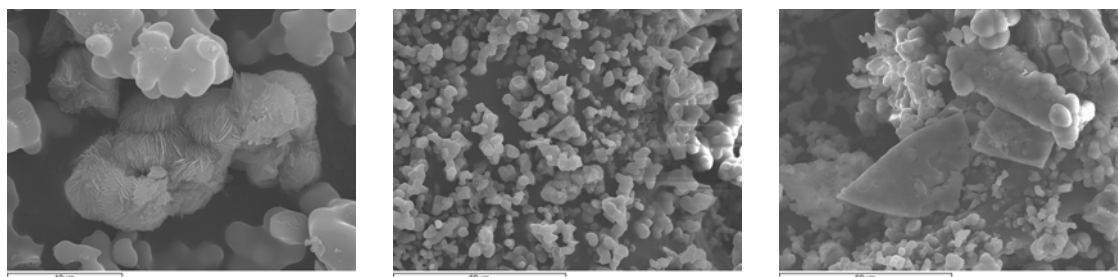
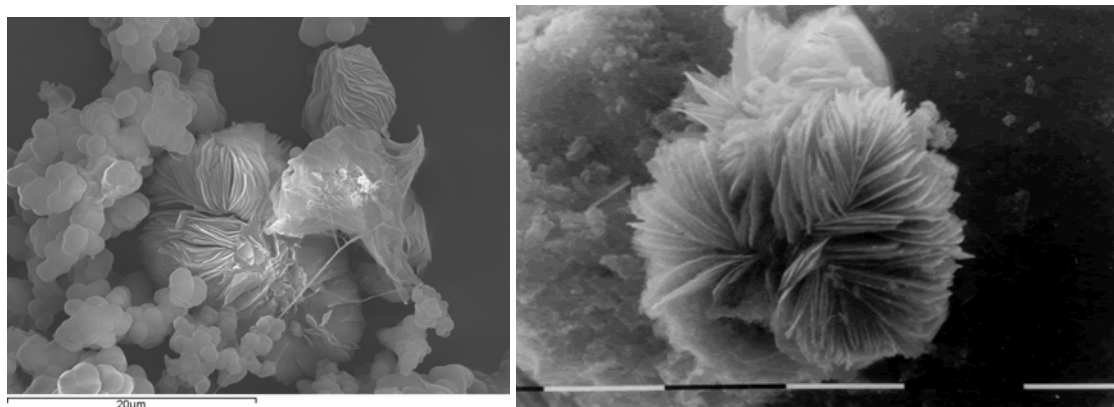


Figura 4.24: Imágenes SEM del compuesto SES-044 (ácido azelaico)



Producto SES-046

Keniaita

Figura 4.25: Imágenes de SEM del compuesto SES-046 y keniaita

Posteriormente se llevó a cabo la calcinación de las zeolitas a 650 °C durante 4 horas. Se ha estudiado la adsorción y desorción de nitrógeno de los materiales calcinados. Los datos obtenidos para los casos analizados son:

Muestra	SES-044	SES-045	SES-046
S_{BET} (m²/g)	5,5813	7,3293	12,1485
V_{PORO} (cm³/g)	0,009384	0,009670	0,012728

Figura 4.26: Datos obtenidos BET

Los valores obtenidos tanto de superficie BET como de volumen del poro son muy pequeños. Lo que nos indica la obtención de una fase densa con una porosidad muy pequeña. Se observa una relación directa entre la superficie específica BET y el volumen del poro conforme aumenta la cadena de carbonos de las sales de ácidos utilizados como agentes estructurantes.

La representación de la isoterma de adsorción-desorción nos indica que se trata de una isoterma de tipo II características de los compuestos no porosos. Además no observamos ciclo de histéresis lo que apoya más la teoría de que el sólido obtenido es una mezcla de fases muy densas. La cantidad de nitrógeno adsorbida es muy pequeña.

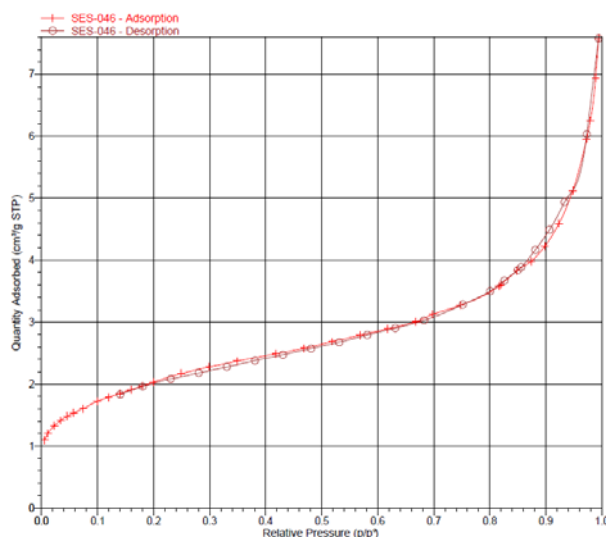


Figura 4.27: Isotherma de adsorción-desorción para SES-046 (dodecanodioico)

Una vez estudiadas todas las caracterizaciones se puede concluir que el material obtenido es un sólido amorfo y denso, compuesto por diferentes fases como se comprueba en las imágenes de SEM. Sería necesario seguir realizando más síntesis a partir de estos compuestos para comprobar su efectividad como agentes directores de la estructura, lo que se deja para estudios futuros dentro de los departamentos.

Posteriormente se realizaron nuevos experimentos disminuyendo el tiempo de síntesis en el horno. Al realizar estos experimentos no se obtuvo nada de sólido lo que nos indica la posibilidad de tener que aumentar los tiempos de síntesis para obtener al final una única fase que se caracterice por ser la más estable termodinámicamente.

CONCLUSIONES

5.- CONCLUSIONES

En total concordancia con lo anunciado en la introducción, el objetivo de este proyecto comprende la obtención y aplicación de materiales de tipo zeolita mediante el estudio de la influencia de compuestos orgánicos de varias cargas, tanto positivas como negativas, y diferentes geometrías en la síntesis de dichos materiales.

- Se han sintetizado y caracterizado nuevos agentes estructurantes mediante una reacción de alquilación de las aminas comerciales 1,6-diaminohexano y tris(2-aminoetil)amina con distintos haluros de alquilo (yoduro de etilo y yoduro de propilo) con un alto rendimiento.
- Se ha obtenido 1,4-bis(yodoetil)benceno con unas condiciones de reacción menos drásticas que las descritas hasta la fecha y con un rendimiento del 74%.
- Se han realizado cocrystalizaciones para realizar modelos estructurales para poder utilizarlos como agentes estructurantes muy novedosos y de características diferentes a los utilizados hasta ahora.
- Se han resuelto las estructuras cristalinas de dos cristales mediante difracción de rayos x sobre monocristal y estudiado su organización supramolecular
- En cuanto a la síntesis de zeolitas utilizando los agentes estructurantes catiónicos se puede concluir que la mejor relación fuente de silicio/agente estructurante es la intermedia donde se obtienen resultados concordantes con zeolitas tipo MON que han sido muy poco estudiadas.
- Se ha comprobado que la evaporación de etanol en dichas síntesis da lugar a sólidos amorfos.
- Se ha realizado un primer análisis sobre la síntesis de zeolitas utilizando como agentes estructurantes dianiónicos las sales de los diácidos (ácido azelaico, sebáico y dodecanodioico). Los materiales obtenidos son amorfos
- Se ha comprobado mediante SEM que los sólidos anteriormente citados están formados por una gran variedad de fases.

De esta forma se han cumplido los objetivos propuestos para este proyecto, quedando como trabajos futuros:

- La síntesis de agentes estructurantes a partir de la amina comercial 4-4'-metilendibenzenoamina.
- El estudio del aumento del tiempo de síntesis en el caso de la evaporación de etanol en la síntesis de zeolitas con agentes estructurantes catiónicos para comprobar que se obtienen sólidos cristalinos.
- La mayor caracterización de los compuestos SES-012 (SDA-1), SES-033 (SDA-2) y SES-016 (SDA-3) para comprobar que se corresponden con las zeolitas tipo MON.
- Proseguir con las síntesis de zeolitas utilizando sales de diácidos para conseguir definir las mejores condiciones de síntesis y caracterizar los compuestos obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Corma, A. and M.E. Davis, Issues in the Synthesis of Crystalline Molecular Sieves: Towards the Crystallization of Low Framework-Density Structures. *Chem.Phys.Chem.*, 2004. 5: p-304-313.
2. Byrappa, K. and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology—Technology for Crystal Growth and Materials Processing* ed. W. Andrew. 2001.
3. Smart, L. and E. Moore, *Química del estado sólido: Una introducción*, ed A.- W. Iberoamericana. 1995, Wilmington.
4. Cundy, C.S. and P.A. Cox, The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem.Rev.*, 2003. 103: p. 663-701.
5. Demazeau, G., *Solvothermal Reaction: Involvement in Basic Research and Industrial Applications*. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie*, 1999. 2(14): p. 685-692.
6. Qiao, H., et al., Solvothermal Synthesis of NiO/C Hybrid Microspheres as Li-intercalation Electrode Material. *Materials Let.*, 2010. 64(9): p. 1022-1024.
7. Wilhelm, C., et al., Pressure-induced Polymerization of Diiodobutadiyne in assembled Cocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008. 130(13): p. 4415-4420.
8. Lethbridge, Z.A.D., et al., Methods for the Synthesis of Large Crystals of Silicate Zeolites. *Microp.Mesop. Mater.*, 2005. 79(1-3): p. 339-352.
9. Bonilla, G., et al., Zeolite (MFI) Crystal Morphology Control Using Organic Structure-Directing Agents. *Chem. Matter*, 2004. 16: p. 5697-5705.
10. Beck, L. and Davis, M., Alkylammonium Polycations as Structure-directing Agents in MFI Zeolite Synthesis. *Microp. Mesop. Mater.*, 1998. 22: p. 107-114.
11. Moor, P., Beelen, T. and Santen, R., Si-MFI Crystallization Using Dimer and trimer of TPA Studied with Small-Angle X-ray Scattering. *J. Phys. Chem.*, 2000. 10: p. 7600-7611.
12. Nath, M., J.C. Huffman, and J.M. Zaleski, Ambient Temperature Activation of Haloporphyrinic-enediynes: Electronic Contributions to Bergman Cycloaromatization. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003. 125(38): p. 11484-11485.
13. Steed, J.W. and J.L. Atwood, eds. *Supramolecular Chemistry*. 2nd edition ed. 2009, John Wiley & Sons: Chichester, United Kingdom. 970.
14. Cohen, J.I., et al., Polycationes, 4. Synthesis and Antihydrophobic Effect of Polycationes Strings. *Tetrahedron Let.*, 1998. 39: p. 8617-8620.

15. Tomoo Mizagaki, et al., Quaternary Ammonium Dendrimers as Lewis Bases Catalysts for Mudaiyaa-aldol Reaction. *Chem.Lett.*, 2005. 34.
16. Hourai, H., et al., Synthesis and Antimicrobial Activities of a Series of New Bis-quaternary Ammonium Compounds. *Eur.Med.Chem.*, 2006. 41: p. 437-444.
17. Bouchmella, K. and al., Molecular Assemblies from Imidazolyl-Cointining Haloalkenes and Haloalkynes: Competition between Halogen and Hydrogen Bonding. *Chem. Eur. J.*, 2000. 13: p. 6130 – 6138.
18. Barres, A. L., A. El-Ghayoury, et al. The 8 : 1 : 1 Ternary Hybrid Framework in the System EDT-TTF Center dot+ 1,4-bis(iodoethynyl)benzene $\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})(6)$ (4-): Dual Noncovalent Expression of the Octahedral Halogen-bond Hexa-acceptor nanonode. *Chem. Comm.*, 2008. 19: p. 2194-2196.
19. Metrangolo, P., Y. Carcenac, et al. Nonporous Organic Solids Capable of Dynamically Resolving Mixtures of Diiodoperfluoroalkanes. *Science*, 2009 **323**(5920): p. 1461-1464.
20. Singh, R. and. Dutla P.K., Haandbook. Of Zeolite Science and Technology. Marcel Bekker, ed. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, and P.K. Dutla. 2003, New York.
21. Rouse, R.C., and al., Montesommaite, $(\text{K},\text{Na})_9\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a New Zeolite related to Merlinoite and the Gismondine Group. *Am. Mineral.*, 1990. 75: p. 1415-1420.
22. Tripathi, A. and Parise, J.B., Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of the Aluminogermanate Analogues of JBW, Montesommaite, Analcime and Paracelsian. *Microp.Mesop. Mat.*, 2002. 52: p. 65-78.
23. Shimizu, S. & Hamada, H., Synthesis of Giant Zeolite Crystals by a Bulk Material Dissolution Technique. *Microp. Mesop. Mat.*, 2001. 48: p. 39-46.
24. Kalvachev, Y., et al., Synthetic Kenyaite as Catalyst Support for Hydrocarbon Combustion. *Appl.Cat. B: Environmental*, 2006. 66: p. 192-197.

ANEXOS

ANEXO I: SÍNTESIS DE OTROS AGENTES ESTRUCTURANTES

En este apartado se describen los intentos de síntesis de otros agentes estructurantes llevadas a cabo durante la realización del proyecto.

A.I.1. Síntesis de SDA-4

Se realizó la síntesis del yoduro de tris (2-(N-trietilamonioetil))propilamonio (SDA-4) a partir de la amina comercial tris(2-aminoetil)amina. La forma de este compuesto es la representada en la figura A.1 donde $R = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

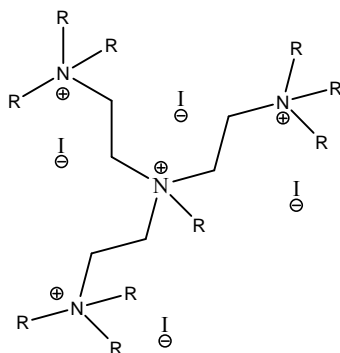


Figura A.1: Estructura de SDA-4

Partiendo del procedimiento general descrito en el apartado 3.1.2. se añaden 11,742 g de yoduro de etilo y se realiza la reacción a una temperatura de 100 °C. Se obtiene 6,183 g de un producto difícil de purificar.

A.I.2. Síntesis de SDA-5 y SDA-6

Se realizó también la síntesis que corresponde con la alquilación de la amina comercial 4-4'-metilendibenzenoamina.

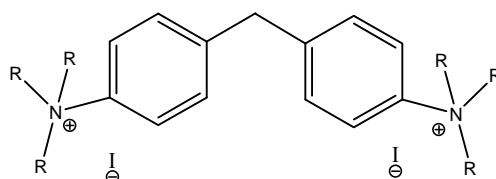


Figura A.2: Estructura del SDA-5

Se añade en un matraz de dos bocas 1,124 g (8,14 mmoles) de carbonato potásico disueltos en 6 mL de dimetilformamida (DMF), se añade 0,5 g de 4-4'-metilendibenzenoamina (2,52 mmoles). Se calienta la mezcla en atmósfera inerte y se añade gota a gota el yoduro de alquilo correspondiente en cada caso (yoduro de etilo, yoduro de propilo) (15,15 mmoles). Se deja reaccionar la mezcla a reflujo, protegida de la luz solar para evitar la oxidación del yoduro, durante 20 horas. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la mezcla que tiene una coloración muy oscura y un precipitado blanquecino. Este sólido está formado por sales de potasio que se elimina mediante el filtrado de la disolución. Posteriormente se evapora el disolvente a vacío obteniéndose un semisólido de color amarillo oscuro. Dicho semisólido se purifica mediante la

adición de 2-butanona (20 mL aproximadamente) y se deja agitar durante 1 hora y media. Pasado este tiempo, se añade la misma cantidad de acetato de etilo y se deja agitando 15 horas. Tras este periodo de tiempo se filtra producto y se lava con dietiléter dejando secar a vacío.

Síntesis de 4-4'-metilenbis(N,N,N-trietilbencenoamonio)

Partiendo del procedimiento general se añaden 4,725 g de yoduro de etilo. Se deja reaccionar a 80 °C.

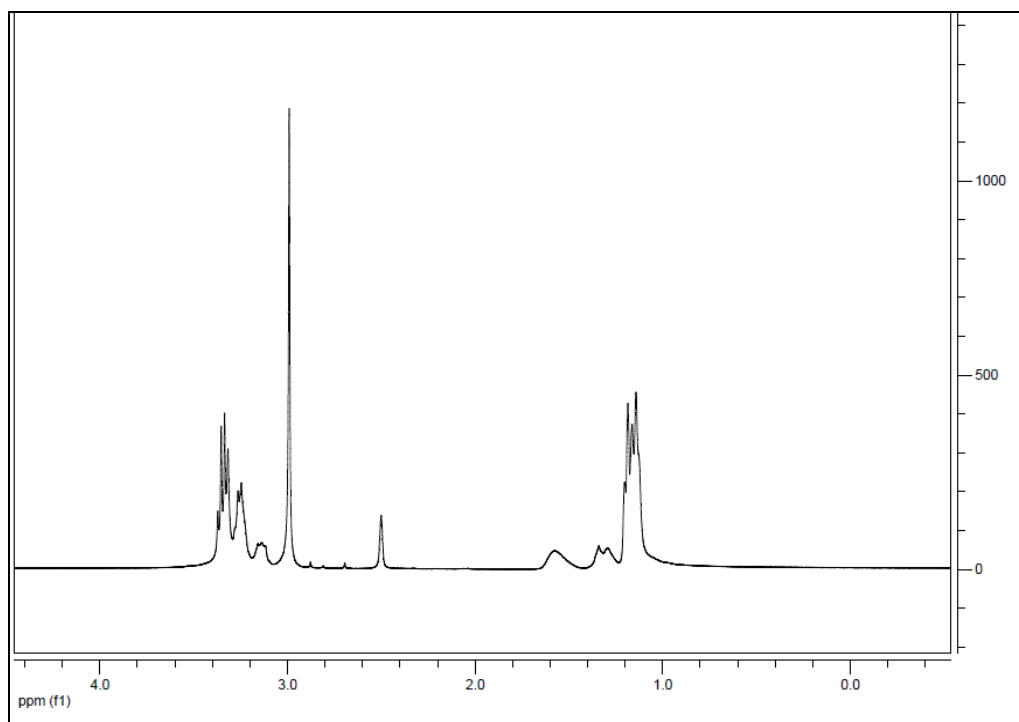
Síntesis de 4-4'-metilenbis(N,N,N-tripropilbencenoamonio)

Partiendo del procedimiento general se añaden 5,151 g de yoduro de propilo. Se deja reaccionar a 90 °C.

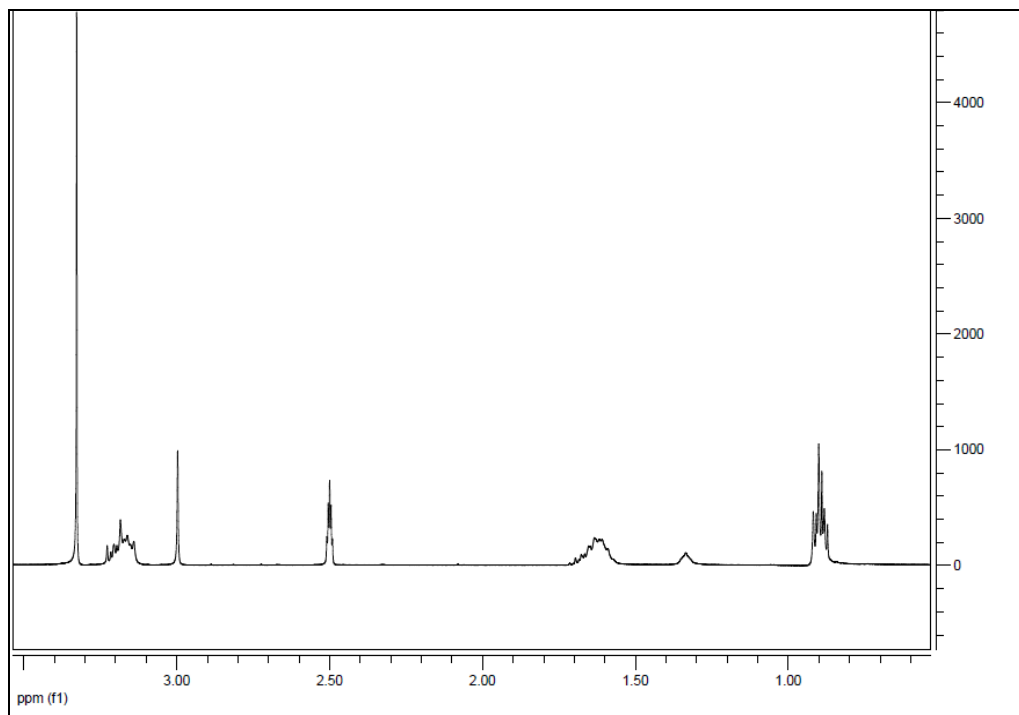
La cantidad media de producto obtenida es 0,5 g. Además al caracterizar estos productos mediante RMN y masas se observó que no se correspondían con los productos buscados.

ANEXO II: CARACTERIZACIÓN MEDIANTE RMN

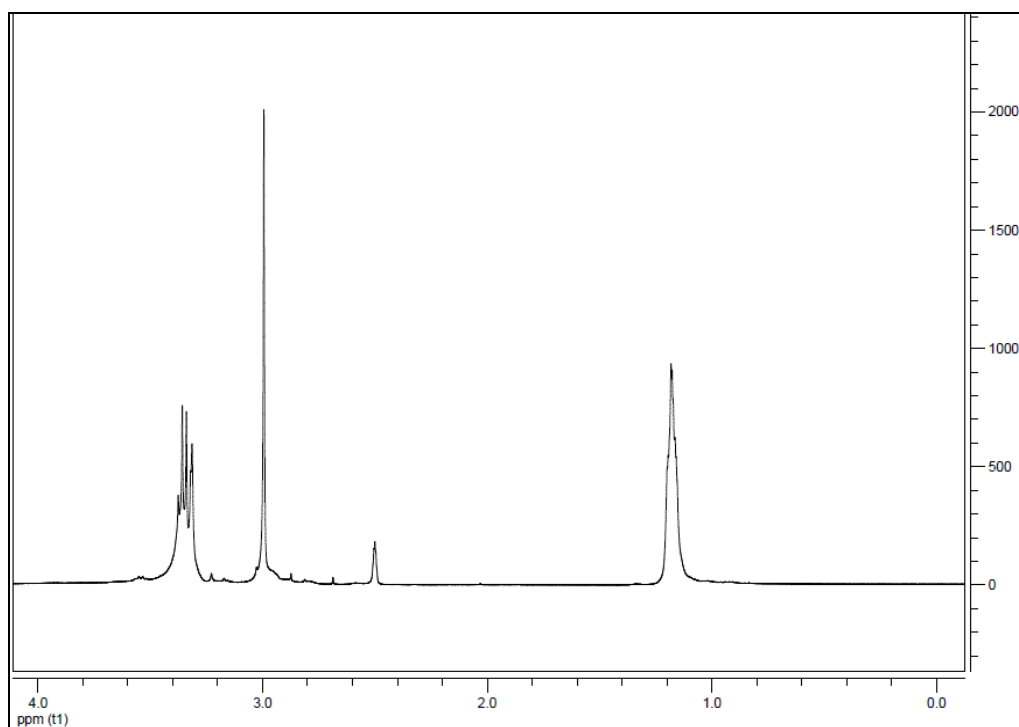
Espectro RMN del 1,6-bis(trietilamonio)hexano:



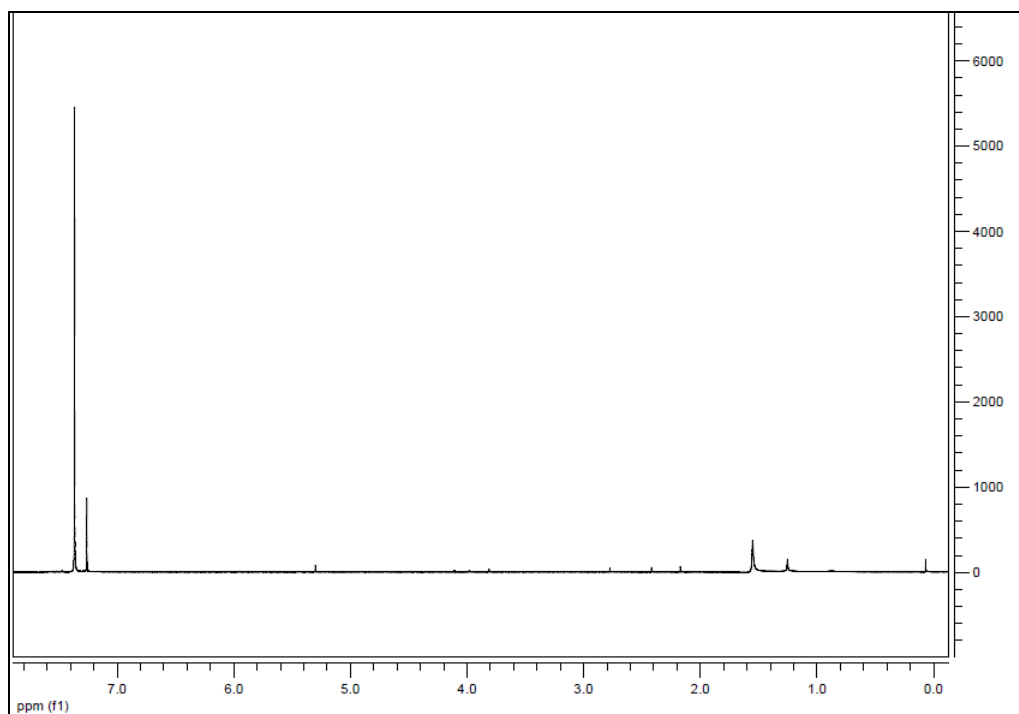
Espectro RMN del 1,6-bis(tripropilamonio)hexano:



Espectro de yoduro de tris (2-(N-trietilamonioetil))etilamonio:

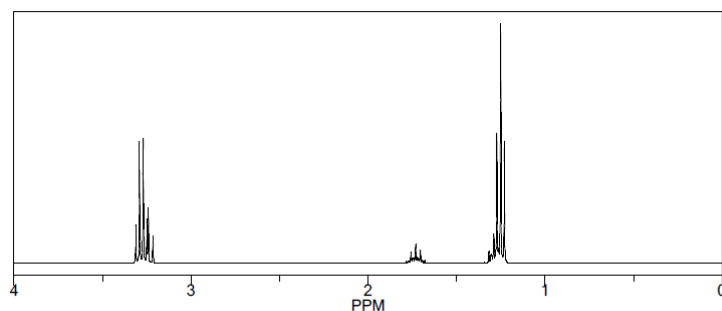


Espectro RMN del 1,4-bis(yodoetil)bencono:

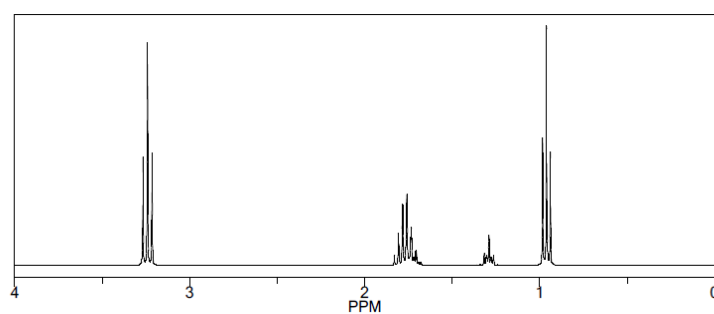


ANEXO III: RMN SIMULADOS MEDIANTE *CHEMBIODRAW*

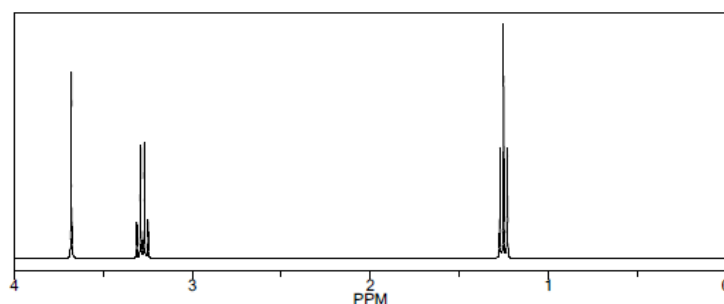
Espectro RMN del 1,6-bis(trietilamonio)hexano:



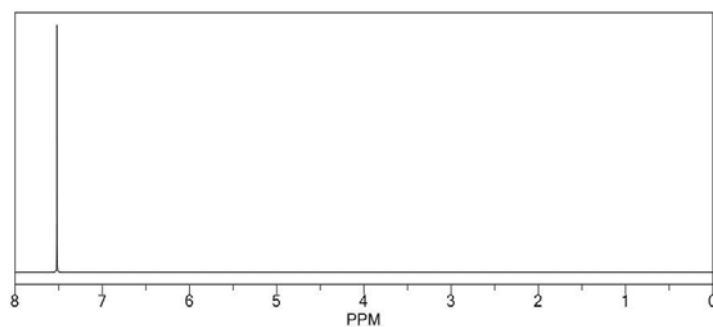
Espectro RMN del 1,6-bis(tripropilamonio)hexano:



Espectro RMN del yoduro de tris (2-(N-trietilamonioetil))etilamonio:

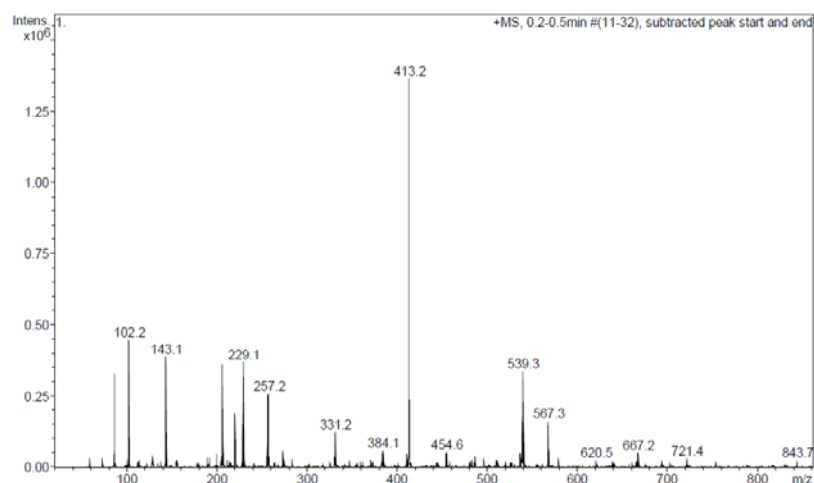


Espectro RMN del 1,4-bis(yodoetil)benzeno:

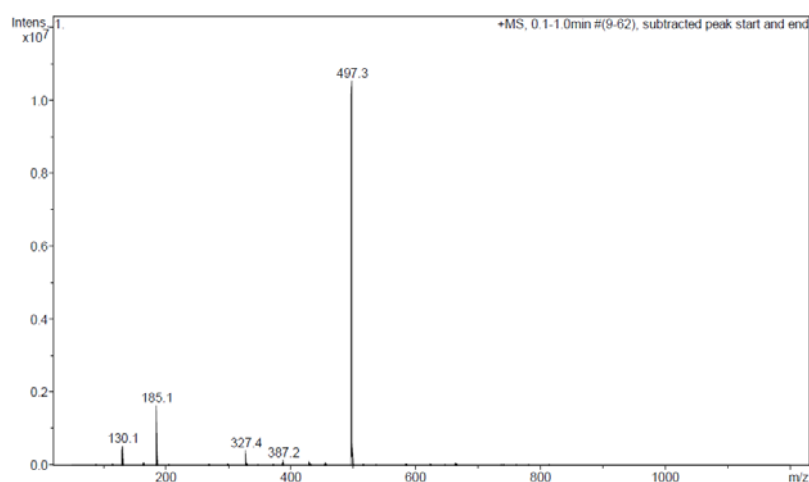


ANEXO IV: CARACTERIZACIÓN DE SDA MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE MASAS

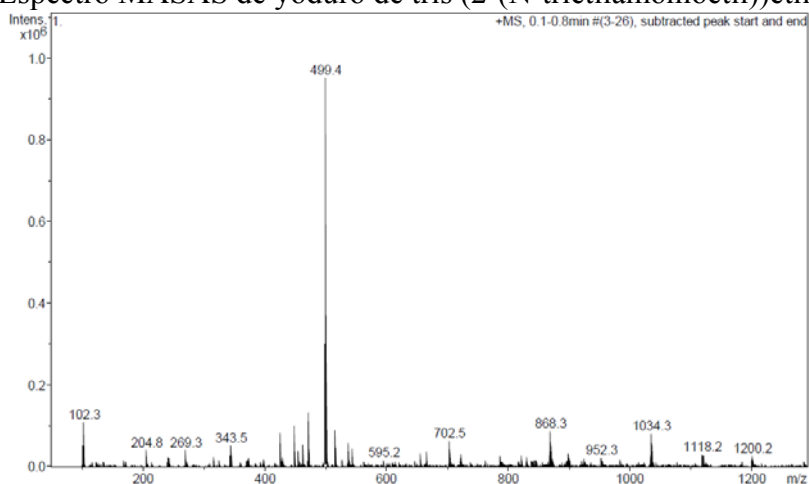
Espectro MASAS del 1,6-bis(trietilamonio)hexano:



Espectro MASAS 1,6-bis(tripropilamonio)hexano:



Espectro MASAS de yoduro de tris (2-(N-trietilamonioetil)etilamonio:



ANEXO V: TABLAS COCRISTALIZACIÓN

Tabla 1. Datos del cristal y de la resolución de la estructura **1**.

Formula Empírica	C ₂₆ H ₄₀ Br I ₂ N	
Masa Molecul	700.30	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de Onda	0.7107 Å	
Sistema Cristalino	Monoclinic	
Grupo Espacial	P2/c	
Dimensiones Celda Unidad	a = 17.9505(8) Å	α = 90°.
	b = 8.6914(4) Å	β = 90.616(4)°.
	c = 18.8483(7) Å	γ = 90°.
Volumen	2940.4(2) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.582 Mg/m ³	
Coefficiente de Absorción	3.510 mm ⁻¹	
F(000)	1376	
Tamaño del Cristal	0.34 x 0.25 x 0.13 mm ³	
Intervalo de Theta	2.81 to 24.71°.	
Intervalo Indices	-21 ≤ h ≤ 21, -10 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflexiones Recogidas	42018	
Reflexiones Independientes	5007 [R(int) = 0.0403]	
Corrección de Absorción	Semi-empirical from equivalents	
Transmisión Max. y min	1.0908 and 0.9070	
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1576	
R indices (todos los datos)	R1 = 0.0786, wR2 = 0.1712	
Densidad Electrónica Residual	1.223 and -1.478 e.Å ⁻³	

Tabla 2. Distancias [Å] y ángulos [°] de enlace de **1**.

I(1)-C(20)	2.021(9)
N(1)-C(1)	1.491(13)
N(1)-C(5)	1.505(12)
N(1)-C(13)	1.537(12)
N(1)-C(9)	1.548(12)
C(1)-C(2)	1.491(14)
C(2)-C(3)	1.530(17)
I(2)-C(30)	2.022(11)
C(3)-C(4A)	1.18(4)
C(3)-C(4)	1.45(2)
C(4)-C(4A)	1.55(4)
C(5)-C(6)	1.509(14)
C(6)-C(7)	1.545(16)
C(7)-C(8)	1.512(17)
C(9)-C(10)	1.518(16)
C(10)-C(11)	1.547(18)
C(11)-C(12A)	1.36(5)
C(11)-C(12)	1.62(4)
C(12)-C(12A)	0.66(4)
C(13)-C(14)	1.517(16)
C(14)-C(15)	1.567(16)
C(15)-C(16A)	1.28(4)
C(15)-C(16)	1.41(3)
C(20)-C(21)	1.194(12)
C(21)-C(22)	1.447(12)
C(22)-C(24)#1	1.346(16)
C(22)-C(23)	1.405(13)
C(23)-C(24)	1.373(14)
C(24)-C(22)#1	1.346(16)
C(30)-C(31)	1.188(13)
C(31)-C(32)	1.442(13)
C(32)-C(33)	1.378(14)
C(32)-C(34)	1.399(12)
C(33)-C(34)#2	1.402(14)
C(34)-C(33)#2	1.402(14)
C(16)-C(16A)	1.94(5)

C(1)-N(1)-C(5)	111.1(8)
C(1)-N(1)-C(13)	110.7(7)
C(5)-N(1)-C(13)	106.7(7)
C(1)-N(1)-C(9)	107.3(7)
C(5)-N(1)-C(9)	110.9(7)
C(13)-N(1)-C(9)	110.2(8)
C(2)-C(1)-N(1)	117.9(8)
C(1)-C(2)-C(3)	110.0(11)
C(4A)-C(3)-C(4)	71(2)
C(4A)-C(3)-C(2)	121(2)
C(4)-C(3)-C(2)	115.4(15)
C(3)-C(4)-C(4A)	46.0(16)
N(1)-C(5)-C(6)	115.9(8)
C(5)-C(6)-C(7)	109.7(9)
C(8)-C(7)-C(6)	110.2(11)
C(10)-C(9)-N(1)	114.6(8)
C(9)-C(10)-C(11)	116.9(11)
C(12A)-C(11)-C(10)	103(2)
C(12A)-C(11)-C(12)	23.6(18)
C(10)-C(11)-C(12)	102.3(16)
C(12A)-C(12)-C(11)	56(6)
C(12)-C(12A)-C(11)	101(7)
C(14)-C(13)-N(1)	115.7(8)
C(13)-C(14)-C(15)	107.7(10)
C(16A)-C(15)-C(16)	92(2)
C(16A)-C(15)-C(14)	115(2)
C(16)-C(15)-C(14)	110.6(13)
C(21)-C(20)-I(1)	178.0(8)
C(20)-C(21)-C(22)	177.9(10)
C(24)#1-C(22)-C(23)	119.4(9)
C(24)#1-C(22)-C(21)	121.9(9)
C(23)-C(22)-C(21)	118.7(9)
C(24)-C(23)-C(22)	118.0(10)
C(22)#1-C(24)-C(23)	122.6(11)
C(31)-C(30)-I(2)	177.5(8)
C(30)-C(31)-C(32)	173.8(10)
C(33)-C(32)-C(34)	119.7(9)

C(33)-C(32)-C(31)	122.2(8)
C(34)-C(32)-C(31)	118.1(9)
C(32)-C(33)-C(34)#2	122.3(9)
C(32)-C(34)-C(33)#2	118.0(10)
C(15)-C(16)-C(16A)	41.3(14)
C(15)-C(16A)-C(16)	46.3(17)
C(3)-C(4A)-C(4)	63(2)

Transformaciones de simetría empleadas

#1 $-x+2, -y, -z$ #2 $-x+1, -y-3, -z-1$

Tabla 3. Datos del cristal y de la resolución de la estructura 2.

Formula Empírica	C ₂₂ H ₂₀ Br I ₂ N	
Masa Molecular	581.90	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de Onda	0.7107 Å	
Sistema Cristalino	Monoclinic	
Grupo Espacial	P2/n	
Dimensiones Celda Unidad	a = 9.9332(4) Å	□ = 90°.
	b = 8.8016(4) Å	□ = 98.374(4)°.
	c = 14.5701(7) Å	□ = 90°.
Volumen	1260.25(10) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	3.067 Mg/m ³	
Coefficiente de Absorción	11.308 mm ⁻¹	
F(000)	1080	
Tamaño del Cristal	0.23 x 0.13 x 0.01 mm ³	
Intervalo de Theta	2.71 to 28.74°.	
Intervalo Indices	-13<=h<=13, -10<=k<=11, -19<=l<=14	
Reflexiones Recogidas	7066	
Reflexiones Independientes	2866 [R(int) = 0.0818]	
Corrección de Absorción	Semi-empirical from equivalents	
Transmisión Max. y min	1.0308 and 0.9623	
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²	
Goodness-of-fit on F ²	0.770	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.0635	
R indices (todos los datos)	R1 = 0.1181, wR2 = 0.0721	
Densidad Electrónica Residual	1.076 and -0.682 e.Å ⁻³	

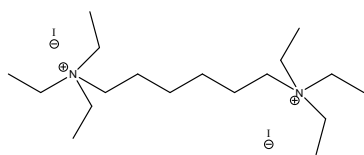
Tabla 4. Distancias [Å] y ángulos [°] de enlace de 2.

I(1)-C(5)	2.026(8)
C(1)-C(4)	1.388(8)
C(1)-C(3)	1.389(8)
C(1)-C(2)	1.445(9)
N(1)-C(20)	1.505(8)
N(1)-C(20)#1	1.505(8)
N(1)-C(25)#1	1.530(8)
N(1)-C(25)	1.530(8)
C(2)-C(5)	1.199(9)
C(3)-C(4)#2	1.366(9)
C(4)-C(3)#2	1.366(9)
C(20)-C(21)	1.513(11)
C(21)-C(22)	1.525(13)
C(25)-C(26)	1.503(12)
C(26)-C(27)	1.496(13)
C(4)-C(1)-C(3)	118.8(6)
C(4)-C(1)-C(2)	120.4(6)
C(3)-C(1)-C(2)	120.8(6)
C(20)-N(1)-C(20)#1	106.5(8)
C(20)-N(1)-C(25)#1	108.8(4)
C(20)#1-N(1)-C(25)#1	113.2(4)
C(20)-N(1)-C(25)	113.2(4)
C(20)#1-N(1)-C(25)	108.8(4)
C(25)#1-N(1)-C(25)	106.5(7)
C(5)-C(2)-C(1)	178.8(8)
C(4)#2-C(3)-C(1)	120.4(6)
C(3)#2-C(4)-C(1)	120.8(6)
C(2)-C(5)-I(1)	177.5(7)
N(1)-C(20)-C(21)	117.0(7)
C(20)-C(21)-C(22)	110.6(8)
C(26)-C(25)-N(1)	114.8(6)
C(27)-C(26)-C(25)	110.8(8)

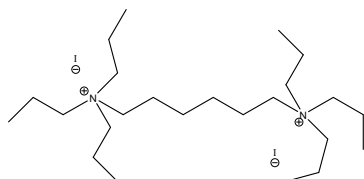
Transformaciones de simetría empleadas #1 $-x+5/2, y, -z+1/2$ #2 $-x+3, -y-1, -z$

ANEXO VI: AGENTES ESTRUCTURANTES UTILIZADOS

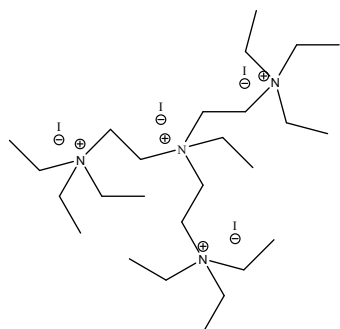
1,6-bis(trietilamonio)hexano (SDA.1):



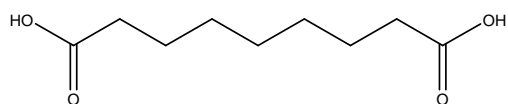
1,6-bis(tripropilamonio)hexano (SDA-2):



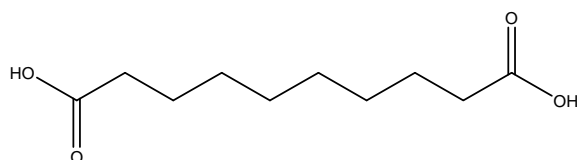
Yoduro de tris (2-(N-trietilamonioetil))etilamonio (SDA-3):



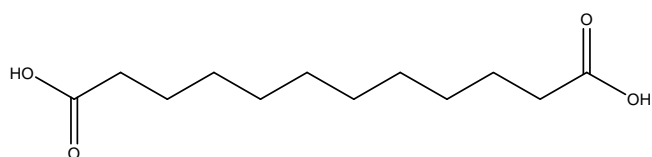
Ácido azelaico:



Ácido sebáico:

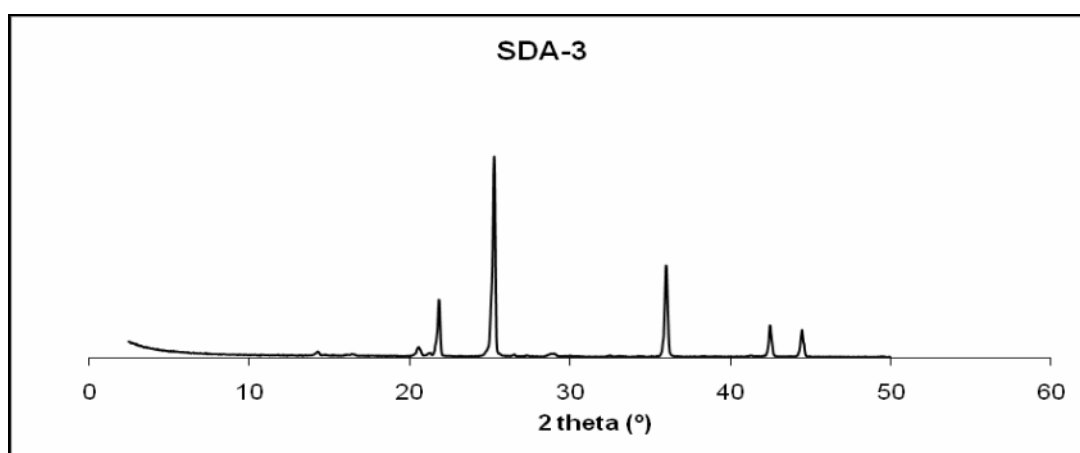
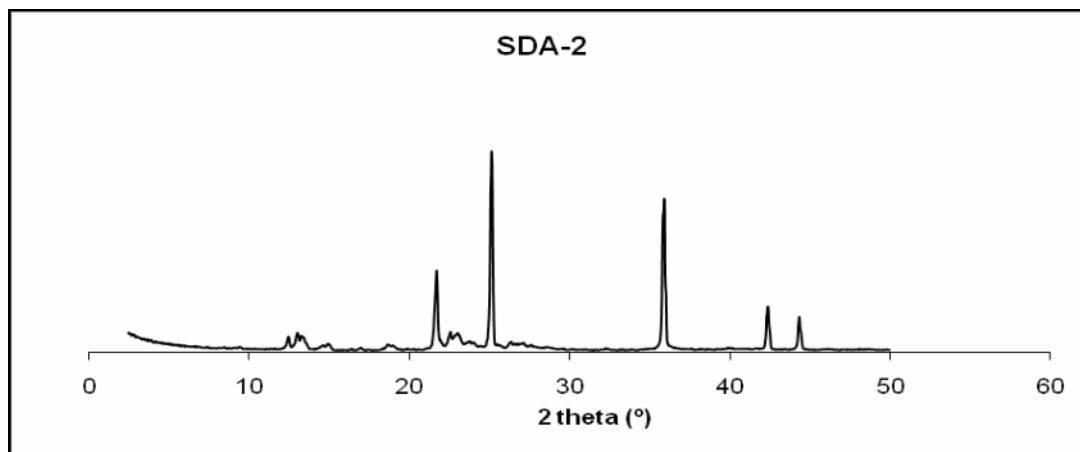
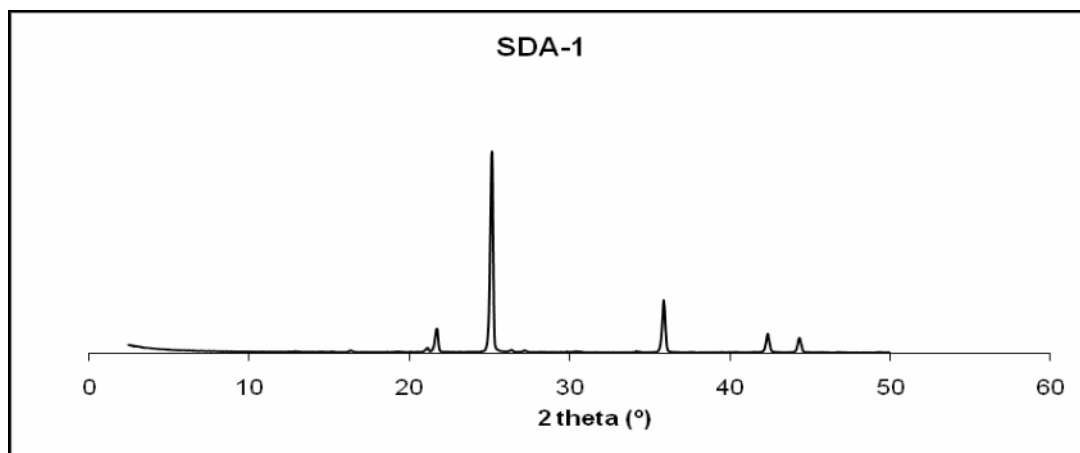


Ácido dodecanodioico:

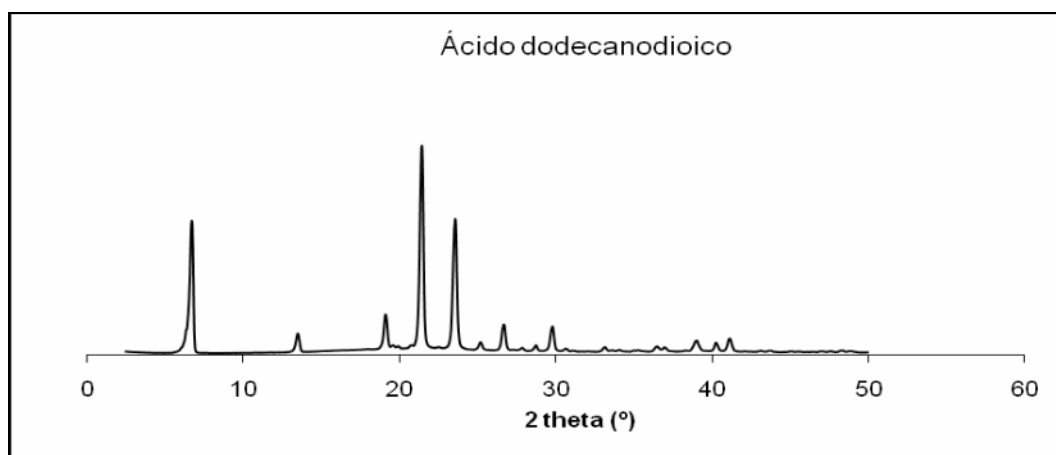
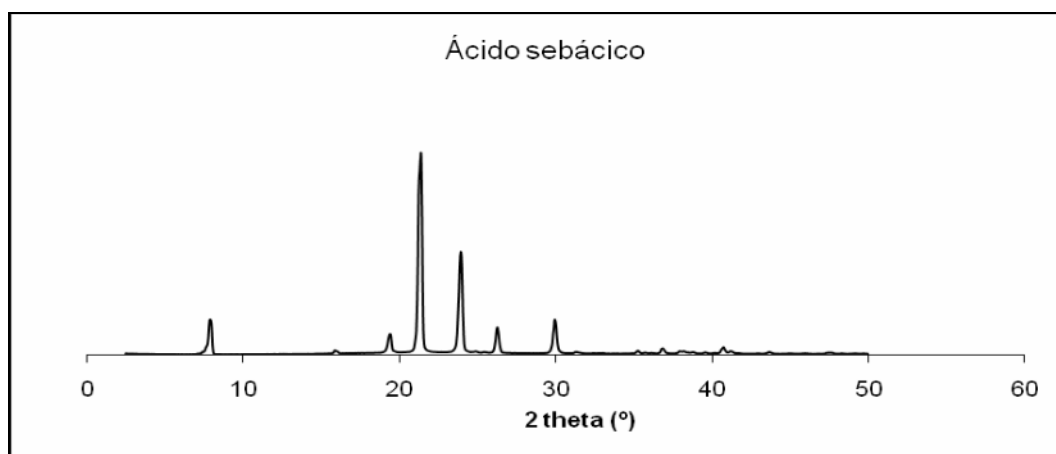
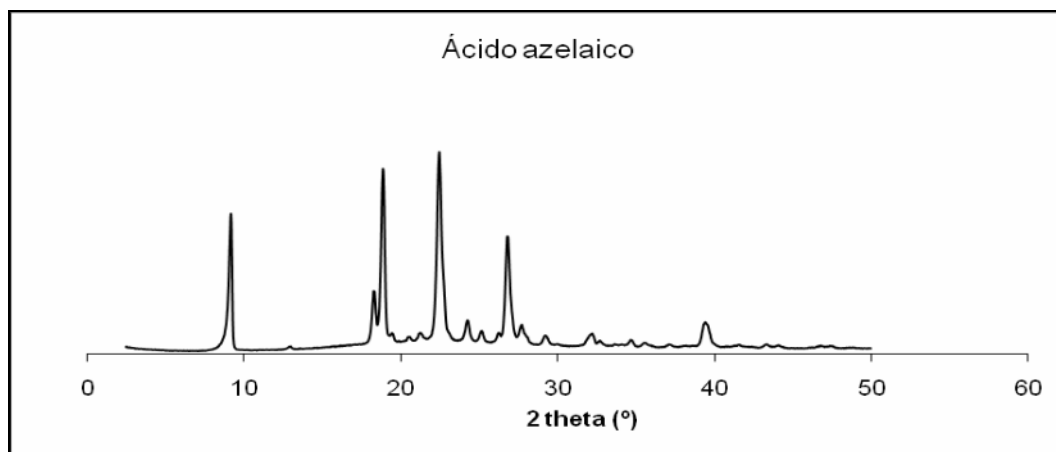


ANEXO VIII: DRX DE LOS AGENTES ESTRUCTURANTES UTILIZADOS

A PARTIR DE SDA CATIÓNICOS:



A PARTIR DE SDA ANIÓNICOS



ANEXO VIII: TABLA DE EXPERIMENTOS SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Nº	Composición	Evaporación EtOH	Tª (°C)	Tiempo (h)	Cantidad de sólido obtenido (g)	Tipo de sólido
Síntesis a partir del SDA-1						
008-1	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	No	180	72	0.022	Amorfo
008_2	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	Si	180	72	0.015	amorfo
12	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	72	1.179	Cristalino
13	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	Si	180	72	1.105	Amorfo
26	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	No	180	72	0.124	Amorfo
27	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	Si	180	72	0.043	Amorfo
28	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	No	180	72	0.393	Cristalino
37	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	Si	180	72	0.347	Amorfo
57	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	48	0	
60	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	140	72	0	
Síntesis a partir del SDA-2						
29	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	No	180	72	0.556	Amorfo
30	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	Si	180	72	0	
33	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	72	1.203	Cristalino
34	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	Si	180	72	0.826	Amorfo
35	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	Si	180	72	0	
39	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	No	180	72	0.694	Amorfo
58	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	48	0	
61	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	140	72	0	
Síntesis a partir del SDA-3						
010_1	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	No	180	72	0.169	Amorfo
010_2	40 SiO ₂ : 80 SDA: 25 KOH: 9500 H ₂ O	Si	180	72	0.178	Amorfo
16	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	72	1.05	Cristalino
17	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	Si	180	72	0.685	Amorfo
38	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	Si	180	72	1.878	Amorfo
40	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	No	180	72	1.209	Cristalino
59	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	48	0	
62	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	140	72	0	
Síntesis de blancos						
18	SiO ₂ : 0,5 KOH: 30 H ₂ O	No	180	72	0.602	Amorfo
19	SiO ₂ : 0,5 KOH: 30 H ₂ O	Si	180	72	0.337	Amorfo
20	40 SiO ₂ : 25 KOH: 9500 H ₂ O	No	180	72	0.468	Amorfo
21	40 SiO ₂ : 25 KOH: 9500 H ₂ O	Si	180	72	0.397	Amorfo
53	10 SiO ₂ : 1,5 KOH: 500 H ₂ O	No	180	72	0.349	Amorfo
55	10 SiO ₂ : 1,5 KOH: 500 H ₂ O	Si	180	72	0	

Tabla: Experimentos con SDA catiónicos

Nº	Composición	Tª (°C)	Tiempo (h)	Cantidad de sólido obtenido (g)	Tipo de sólido
Síntesis a partir del ácido azelaico					
41	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	72	0	
44	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	48	1,29	Amorfo
47	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,2 TMAPS: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	180	72	0	
Síntesis a partir del ácido sebáico					
42	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	72	0	
45	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	48	1,162	Amorfo
48	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,2 TMAPS: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	180	72	0	
Síntesis a partir del ácido dodecanodioico					
43	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	72	0	
44	10 SiO ₂ : 0,5 SDA: 5 TMAPS: 1,5 KOH: 500 H ₂ O	180	48	0,901	Amorfo
49	SiO ₂ : 0,15 SDA: 0,2 TMAPS: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	180	72	0	
Síntesis de blanco					
63	SiO ₂ : 0,2 TMAPS: 0,5 KOH: 30 H ₂ O	180	72	0	

Tabla: Experimentos con SDA dianiónicos

ANEXO IX: CARACTERÍSTICAS ZEOLITAS TIPO MON

Fórmula química: $(K,Na)_9Al_9Si_{23}O_{64} \cdot 10(H_2O)$

Composición:

Potasio	13.82 % K	16.65 % K_2O
Sodio	0.19 % Na	0.25 % Na_2O
Aluminio	10.42 % Al	19.69 % Al_2O_3
Silicio	26.09 % Si	55.80 % SiO_2
Hidrógeno	0.83 % H	7.40 % H_2O
Oxígeno	48.66 % O	

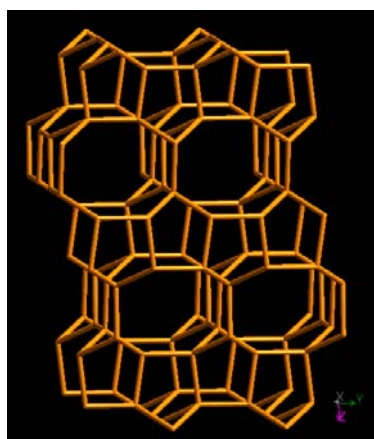
Fórmula empírica: $K_{8.6}Na_{0.2}Al_{9.4}Si_{22.6}O_{64} \cdot 10(H_2O)$

Parámetros de celda:

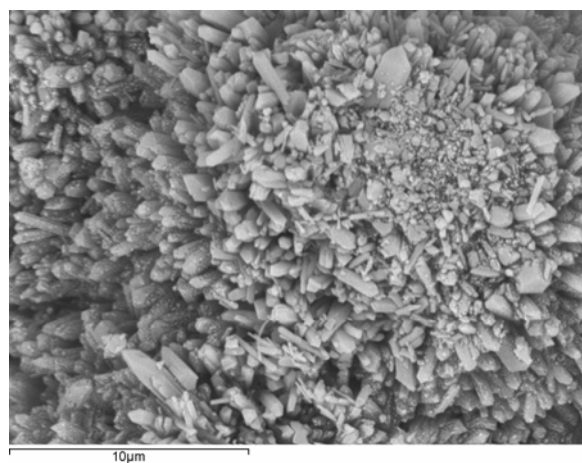
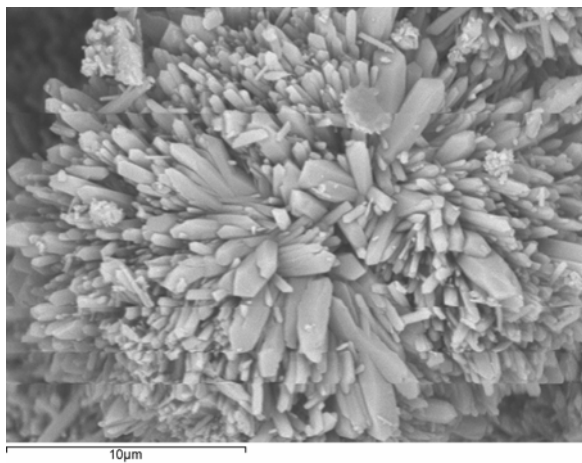
$a = 7.135 \text{ \AA}$ $b = 7.135 \text{ \AA}$ $c = 17.809 \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 $V = 906.62 \text{ \AA}^3$
 $R_{DLS} = 0.0045$

Sistema cristalino: ortorrómbico-piramidal

Densidad (FD_{Si}) = $17.6 \text{ T/1000 \AA}^3$



ANEXO X: IMÁGENES SEM PARA ZEOLITAS CON AGENTES ESTRUCTURANTES CATIÓNICOS



Imágenes de la muestra SES-012 (SDA-1)

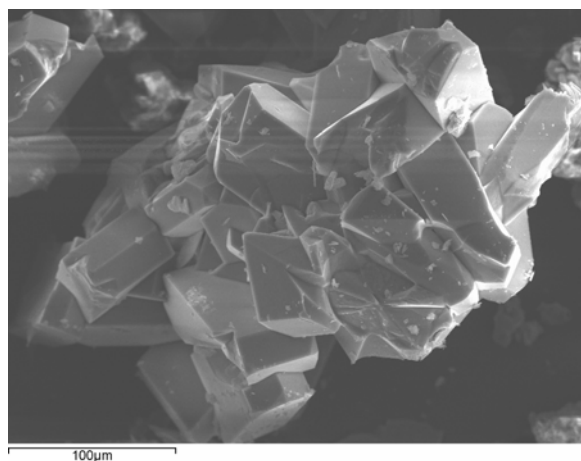
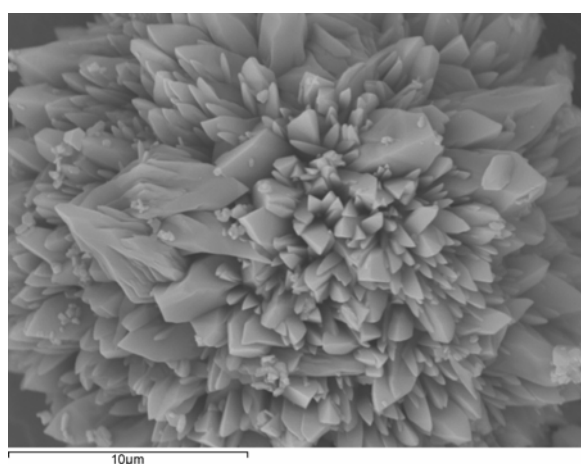
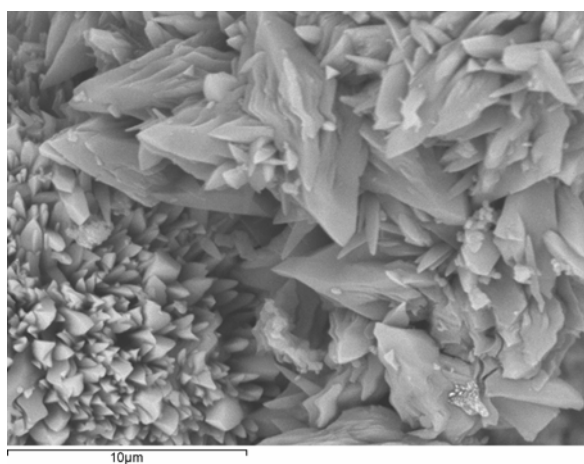
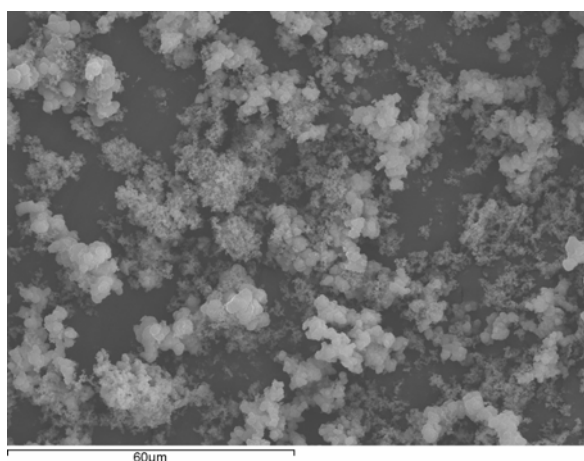
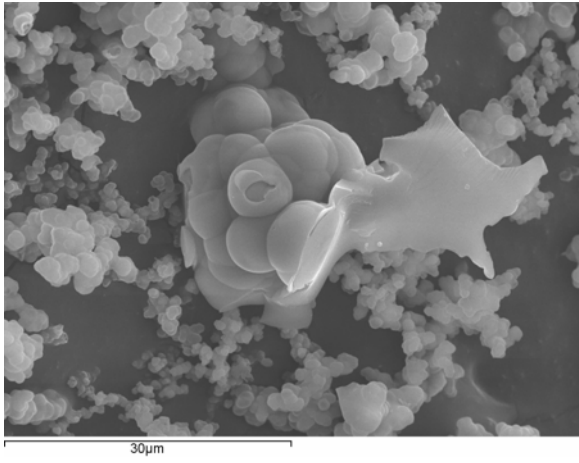
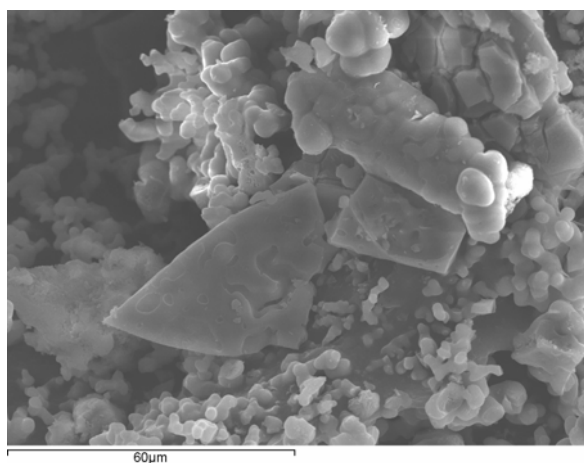
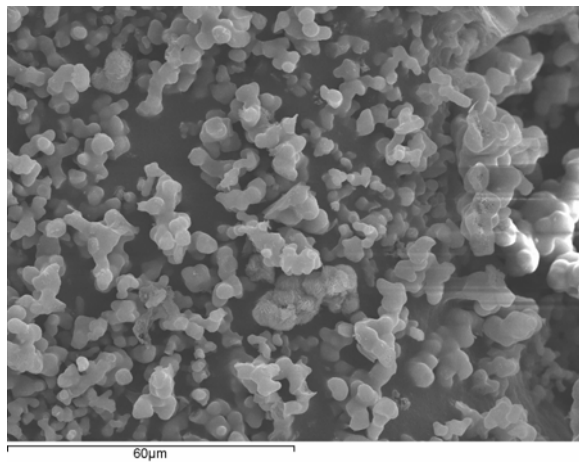
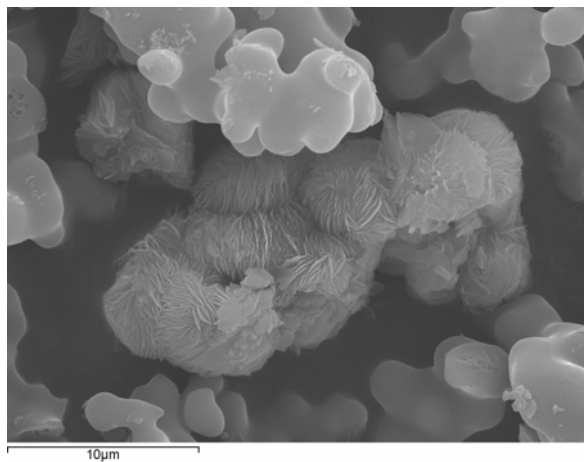


Imagen de la muestra SES-033 (SDA-2)



Imágenes de la muestra SES-016 (SDA-3)

ANEXO XI: IMÁGENES SEM PARA ZEOLITAS CON AGENTES ESTRUCTURANTES DIANIÓNICOS



ANEXO XII. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN)

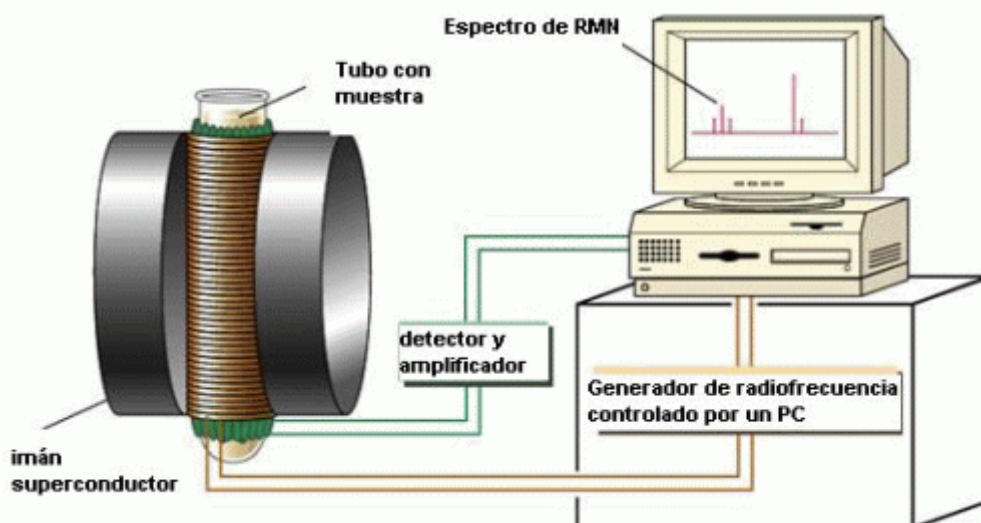
Esta técnica fue desarrollada a finales de los años cuarenta y se basa en la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias, esta varía entre 4 y 600 MHz. Aunque actualmente trabajan a 200, 300, 400 500 y 600 MHz. Esta técnica es una de las más importantes para determinar estructuras de compuestos orgánicos.

Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En nuestro caso se utiliza la H-RMN.

Su fundamente consiste en mantener un campo magnético con una fuerza de varios tesla. En el caso de ^1H , $2.675 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En los apartados modernos el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial.

Un ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia, esto es lo que se conoce con el nombre de transformada de Fourier. Analizando dichos datos podemos saber que grupo funcional está constituido por los núcleos que rodean al núcleo irradiado.



Espectrometría de masas

La Espectrometría de Masas es una poderosa técnica microanalítica usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas. La detección de compuestos puede ser llevada a cabo con cantidades realmente pequeñas (algunos pmoles) de muestra y obtener información característica como el peso y algunas veces la estructura del analito.

En todos los casos, alguna forma de energía es transferida a las moléculas a analizar para afectar la ionización. En la técnica clásica de impacto electrónico algunas de las moléculas ionizadas del analito “explotan” en una variedad de fragmentos ionizados, el patrón de fragmentación resultante así como los iones residuales constituyen el espectro de masas. En principio, el espectro de masas de cada compuesto es único y puede ser usado como se “huella química” para caracterizar el analito.

La espectrometría de masas es una técnica experimental que permite la medición de iones derivados de moléculas. El espectrómetro de masas es un instrumento que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación masa-carga (m/z). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto.

El espectrómetro de masas mide razones carga/masa de iones, calentando un haz de material del compuesto a analizar hasta vaporizarlo e ionizar los diferentes átomos. El haz de iones produce un patrón específico en el detector, que permite analizar el compuesto. En la industria es altamente utilizado en el análisis elemental de semiconductores, biosensores y cadenas poliméricas complejas.

El fenómeno de emisión de iones secundarios fue observado por primera vez a comienzos del siglo XX. El primer instrumento similar a un espectrómetro de masas fue descrito en 1899 por el científico inglés J. J. Thomson, que estaba interesado en medir la relación masa-carga del electrón. En 1918 y 1919, A. J. Dempster y F. W. Aston construyeron los primeros instrumentos capaces de actuar como un espectrómetro de masas.

Desorción/ionización por láser asistida por una matriz (MALDI).

Esta técnica de reciente descubrimiento nos permite calcular pesos moleculares exactos de extractos de biopolímeros polares en un intervalo de masas moleculares de varios cientos de miles de Daltons.

En esta técnica se mezcla una disolución acuoso/alcohólica de la muestra con un exceso de una sustancia matriz que absorbe la radiación. La disolución resultante se evapora en la superficie de una sonda metálica que se utiliza para la introducción de la muestra. La mezcla sólida se expone a la acción de un haz de láser pulsante, provocando la sublimación del analito a iones que son introducidos en un espectrómetro de tiempo de vuelo para el análisis de masas.

Espectroscopia de infrarrojos (IR)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la siguiente figura se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos-X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria. Mucho de lo que se conoce acerca de la disposición en el espacio de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, en la que “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción.

Es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red.

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Fue inventado en 1931 por Ernst Ruska y permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde '10 hasta '200.000 con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.



Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico. La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras.

Las principales aplicaciones de este análisis es conocer la estabilidad térmica de materiales, estabilidad frente a oxidación, composición de un sistema multicomponente, estudio de vida media de diversos productos, estudio de descomposición cinética, efecto de atmósferas reactivas y/o corrosivas en distintos materiales y contenido de humedad y/o volátiles en distintos materiales.

Análisis de superficie específica (BET)

La medición de la superficie es necesaria para aplicaciones muy diferentes, principalmente cuando la superficie de los materiales es parte activa fundamental, por ejemplo, en catalizadores, la superficie interna de la pasta de cemento endurecida, el carbón activo y los compuestos para pulido. La superficie se expresa en metros cuadrados por gramo (m^2/g), y es el resultado de medir la rugosidad de la superficie y la cantidad y la distribución por tamaño de los poros abiertos.

La técnica más utilizada y más exacta para medir el total de una superficie es la absorción de gas. Las moléculas de gas de tamaño conocido se condensan en la superficie desconocida de la muestra. Al cubrir por completo la superficie y abrir los poros de cada partícula con un gas condensado, el analizador de superficie puede determinar la superficie, incluidas las irregularidades y el interior de los poros, hasta un nivel atómico. La técnica requiere una superficie limpia, ya que la muestra debe llevarse a una temperatura elevada al vacío para eliminar el gas (un paso necesario).

El gas utilizado normalmente es nitrógeno, ya que tiene un tamaño molecular bien determinado, es inerte, es fácil de obtener con una elevada pureza y tiene un coste razonable. La muestra desgasificada mediante alto vacío, se sumerge, dentro del tubo de ensayo, en un baño de enfriado de nitrógeno líquido a -195°C . En esta etapa, la muestra está preparada para atraer moléculas de gas cuando éstas puedan entrar en el tubo de ensayo.

Entonces se registran la cantidad de gas adsorbido y la presión de la muestra resultante. Estos datos se someten a una serie de cálculos para obtener la superficie. Un método de cálculo ampliamente aceptado es el BET (Brunauer, Emmett y Teller – 1938). Aunque la teoría es compleja, las mediciones de BET son relativamente sencillas, con un amplio campo de aplicación y con unos resultados altamente reproducibles.