



Casa abierta al tiempo

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

## **EVALUACION DE LA POLARIDAD EN XEROGELES DE SILICE ORGANOSUSTITUIDOS**

**Tesis que para obtener el grado de:  
Maestra en Ciencias (Químicas)  
Presenta**

**Q. Berenice González Santiago**

**Asesor: Dr. Miguel Ángel García Sánchez**

**Julio 2010**

UNIDAD IZTAPALAPA--DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA





# EVALUACION DE LA POLARIDAD EN XEROGELES DE SILICE ORGANOSUSTITUIDOS

Tesis que para obtener el grado de:  
Maestra en Ciencias (Químicas)

Presenta

**Q. Berenice González Santiago**

ASESOR: DR. MIGUEL ÁNGEL GARCÍA SÁNCHEZ

JULIO 2010

## **Integrantes del jurado**

María Luisa Ojeda Martínez, UAG

Maximiliano Asomoza Palacios, UAM-I

Cecilio Álvarez Toledano, Instituto de Química, UNAM



# RESUMEN

En el presente documento se presentan los resultados sobre la síntesis y caracterización de materiales híbridos orgánico-inorgánicos de sílice y sus posibles aplicaciones en la fabricación de nuevos materiales. Mediante el proceso sol-gel se pueden obtener xerogeles de sílice, a partir de combinaciones de tetraóxido de silicio y alcóxidos sustituidos (AOS) con grupos *alquil* o *aril* como: *metilo*, *etilo*, *amilo*, y *vinilo*. Mediante espectroscopia UV-Vis, es posible seguir los cambios de polaridad que rodean a la *tetrasulfoftalocianina-hidróxido de aluminio*, (OH)AITSPc, utilizada como molécula sonda para determinar las condiciones óptimas de inserción de especies macrocíclicas, en xerogeles transparentes y monolíticos de sílice.

La caracterización de los xerogeles de sílice por NIR y RMN, permite observar la presencia de grupos *alquilo* de los alcóxidos organosustituidos, como parte de la estructura de la matriz de sílice. Algunos de estos grupos como *etil* y *amil* parecen que favorecen la solvatación de la especie (OH)AITSPc atrapada en los poros del gel, mientras los grupos *metil* o *vinilo* parecen favorecer la agregación e incluso degradación del macrociclo. Se realiza el análisis por la adsorción de N<sub>2</sub>, con el clásico método BET para conocer el área superficial y la porosidad de los xerogeles, resultando ser materiales híbridos mesoporosos con grandes áreas específicas, esta característica hace que los materiales obtenidos sean interesantes para ser usados como soporte para catalizadores.

# Agradecimientos

Quiero agradecer a CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría registro 216483.

Al Dr. Miguel Ángel García Sánchez por su dirección en este trabajo, realizado en el Área de Química Inorgánica del Departamento de Química, en la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

A los integrantes del jurado, Doctores: María Luisa Ojeda, Cecilio Álvarez Toledano, y Maximiliano Asomoza, gracias por sus sugerencias.

Agradezco a cada uno de mis profesores su aportación de conocimientos en mi formación académica. *“Un profesor trabaja para la eternidad: nadie puede predecir dónde acabará su influencia.”*

A la maestra Ana María Soto y al Dr. Hugo Sánchez, agradezco sus valiosos consejos.

A la Dra. Teresa Ramírez, por el apoyo para la presentación de este trabajo en el congreso Polymat.

Gracias a los maestros Marco Vera y Atilano Gutiérrez por los espectros de RMN,

A Patricia Castillo por las imágenes de TEM, y por los análisis de adsorción de Nitrógeno a Rosendo López.

A mis amigas, Elena y Yazmin, gracias por su comprensión, y afecto.

Gracias a mis hermanos; Bety, Juan, Liz, Eli, por su apoyo en toda la vida que hemos compartido.

A mi madre le agradezco infinitamente los ánimos de vivir por nosotros, sus hijos.

Por alentarme a continuar siempre adelante, a mi compañero y mejor amigo Salvador Osorio.

# CONTENIDO

	Página
Resumen	v
Agradecimientos	vi
Contenido	viii
Abreviaturas	xi

## CAPITULO 1 GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 ANTECEDENTES	6
1.2.1 Proceso Sol-gel.	6
1.2.1.1 Etapas del Proceso sol-gel	7
1.2.1.2 Reacciones químicas en el proceso sol-gel.	9
1.2.2 Especies químicas atrapadas en geles por el método Sol-gel.	12
1.2.3 La hidroxí-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AITSPc, como sonda en el proceso Sol-gel.	14
1.2.3.1 Espectro UV-Vis y de fluorescencia de la (OH)AITSPc.	16
1.2.4 Obtención de xerogeles de sílice, transparentes y resistentes.	17
1.3 OBJETIVOS	21

## CAPITULO 2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 TECNICAS DE CARACTERIZACION	22
2.2 SINTESIS DE LA Al(OH)TSPc	23
2.2.1 Espectro UV-Vis de la molécula sonda (OH)AITSPc en varios solventes.	23
2.2.2. Gráfica de escala de polaridades de la molécula sonda (OH)AITSPc.	25
2.3 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL	26



2.4 COMBINACIONES DE TEOS, ALCOXIDOS ORGANO-SUSTITUIDOS, HCl Y DISOLUCIONES DE (OH)AITSPc.	27
---	----

## **CAPITULO 3**

### **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

3.1 XEROGELES DE SILICE CON DIMETIL DIETOXISILANO (dMeTEOS)	30
3.1.1 Gel con 2 % de dMeTEOS.	30
3.1.2 Gel con 4 % de dMeTEOS	32
3.1.3 Xerogeles con dMeTEOS en la etapa final.	33
3.1.3.1 Caracterización por espectroscopia NIR de los xerogeles preparados con dMeTEOS	35
3.1.3.2 Espectroscopia NIR del xerogel con 1 % de dMeTEOS	38
3.1.3.3 Análisis de RMN <sup>29</sup> Si.	39
3.2 XEROGELES DE SILICE CON AMIL TRIETOXISILANO (AmTEOS)	41
3.2.1 Gel con 1 % de AmTEOS	42
3.2.2 Gel con 2 % de AmTEOS	43
3.2.3 Xerogeles con AmTEOS en la etapa final	44
3.2.3.1 Caracterización por espectroscopia NIR de los xerogeles preparados con AmTEOS	45
3.2.3.2 Espectroscopia NIR del xerogel con 2 % de AmTEOS	48
3.2.3.3 Análisis de RMN <sup>29</sup> Si.	49
3.3 XEROGELES DE SILICE CON VyTEOS	51
3.3.1 Gel con 2% de VyTEOS	51
3.3.2 Xerogeles con VyTEOS en la etapa final	52
3.3.2.1 Caracterización por espectroscopia NIR de los xerogeles preparados con VyTEOS	54
3.3.2.2 Espectroscopia NIR del xerogel con 1 % de VyTEOS	56
3.3.2.3 Análisis de RMN <sup>29</sup> Si.	57
3.4 XEROGELES DE SILICE CON ETIL TRIETOXISILANO (EtTEOS)	59
3.4.1 Gel con 1 % de EtTEOS	60

3.4.2 Gel con 2 % de EtTEOS	61
3.4.3 Xerogeles con EtTEOS en la etapa final	62
3.4.3.1 Caracterización por espectroscopia NIR de los xerogeles preparados con EtTEOS	63
3.4.3.2 Espectroscopia NIR del xerogel con 1 % de EtTEOS	66
3.4.3.3 Grafica de absorbancia vs tiempo de gelificación.	68
3.4.3.4 Análisis de RMN <sup>29</sup> Si.	70
3.5 CARACTERIZACION POR SORCION DE N <sub>2</sub>	72
3.6 CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.	79

## **CAPITULO 4**

### **CONCLUSIONES**

4.1 CONCLUSIONES	81
4.2 PERSPECTIVAS	83
Referencias	84

## **Abreviaturas.**

**AOS:** Alcóxidos organo-sustituidos

**TEOS:** Tetraetóxido de silicio

**TMOS:** Tetrametoxido de silicio

**Si-O-Si:** Enlaces siloxano

**dMeTEOS:** dimetil-dietoxisilano,

**EtTEOS:** etil-trietoxisilano,

**AmTEOS:** amil-trietoxisilano,

**VyTEOS:** viniltrietoxisilano

**Al(OH)TSPc:** tetrasulfoftalocianina-hidróxido de aluminio

**NIR:** Radiación en el Infrarrojo cercano

**UV-Vis:** ultravioleta-visible

**B:** bandas de Soret, asignada a la transición  $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$

**Q<sub>II</sub>:** banda de máxima absorbencia, asignadas a transiciones  $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$

**R** =  $\eta_{H_2O}/\eta_{alcóxido}$ , relación molar de agua y alcóxido

**CuTSPc:** tetrasulfoftalocianinas de cobre

**TFD:** terapia fotodinámica

**MTSPc:** la ftalocianina metálica

**RMN:** Resonancia Magnética Nuclear

**TEM:** Microscopia electrónica de trasmisión

**Q<sub>4</sub> :** Núcleos de silicio unidos vía puentes oxo a otros cuatro núcleos de silicio (Si(-O-Si-)₄).

**Q<sub>3</sub>:** Núcleos de silicio unidos a otros tres silicios vía puentes oxo y con un grupo hidroxilo remanente (Si(OH)(-O-Si-)₃)

**Q<sub>2</sub>:** Núcleos de silicio unidos a dos grupos siloxano y dos grupos hidroxilo remanente

**T<sub>2</sub>:** Núcleos de silicio con un grupo orgánico, dos hidroxilo y un siloxano ((OH)₂Si(C₂H₅)(SiO-))

**T<sub>3</sub>:** Núcleos de silicio con un grupo orgánico, un hidroxilo y dos grupos siloxano ((OH)Si(C₂H₅)(SiO-)₂)

# CAPITULO 1

## GENERALIDADES

### 1.1 INTRODUCCIÓN

La investigación en la ciencia de materiales combinados mixtos es objeto de numerosas investigaciones por la gran variedad de aplicaciones en el diagnóstico clínico, tecnología de los alimentos, usos militares, industriales, biomédicos y monitoreo del medio ambiente. Por ejemplo en la inmovilización/atrapamiento de biomoléculas, los problemas y perspectivas de ellos se ha convertido en un área importante de investigación en el desarrollo de biosensores que está limitado por la falta de un protocolo sencillo que considere la inmovilización y hasta la fecha se sigue investigando [1]. Se hace necesario la inmovilización de las especies en matrices inorgánicas, la cual suele no ser biocompatible, lo que hace necesario explorar con nuevos precursores con el fin de hacerse más compatible con las biomoléculas a atrapar/inmovilizar. Resultados de esta investigación concluyen que vía el procedimiento sol-gel usando diferente relación molar y precursores orgánicos se puede modificar la composición de la matriz porosa, y también un mejor control de la porosidad de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, lo que lleva a un diseño adecuado de sistemas, permitiendo el atrapamiento de biomoléculas.

La síntesis de nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos por el proceso de Sol-Gel, para la inmovilización, estabilización y el encapsulamiento de moléculas complejas, como enzimas, anticuerpos, microorganismos y una gran variedad de

fármacos, es necesario. Muchas moléculas pueden ser insertadas en matrices de óxidos metálicos como la sílice ó alúmina por impregnación, pero está técnica genera materiales con muy baja concentración o una heterogeneidad muy alta de molécula atrapada. En este mismo sentido, muchas moléculas orgánicas y bioquímicas no resistirían la inserción por difusión térmica como metales ó no metales que se insertan así en matrices sólidas [2].

Las matrices obtenidas por el método sol-gel son químicamente inertes, de fácil síntesis, alta resistencia mecánica, y estabilidad térmica. Una ventaja adicional es que proporciona viabilidad a las moléculas encapsuladas ya que estas matrices actúan como reservorios de agua ayudando así a mantener la actividad biológica de las enzimas, anticuerpos y células, y en el caso de fármacos el nivel de hidratación necesario para la molécula.

El estudio de la dinámica de las moléculas orgánicas y biológicas atrapadas en matrices sol-gel, sobre todo las interacciones con la matriz del gel, que restringen la movilidad *intra* ó *intemolecular* ofrecen importantes indicios sobre las propiedades del sistemas y permitirá desarrollar materiales ópticos específicos que van de los sensores fotónicos, ópticos, químicos, y catalizadores. Estas interacciones son consideradas de importancia central en la determinación de la síntesis de estos materiales, en la creación de los poros que limitan el contenido en proteínas así como su estabilización sin afectar su función y estructura química.

Los estudios con moléculas grandes, como el citocromo c (cyt c), con una superficie cargada y/o con varios sitios enlazables vía puentes de hidrógeno revelan las interacciones selectivas con el poro en formación que son capaces de modelar su forma [3]. El citocromo c es una proteína con un grupo *hemo* transportador de

electrones y un peso molecular de aproximadamente 12400 g/mol, cuyas absorciones ópticas (banda B ó de Soret y bandas Q) proporcionan información sobre el estado de la molécula en el interior de geles de tetrametoxido de silicio, TMOS [4]. Los espectros de absorción del *cyt c* en solución y en gel de sílice añejo son muy similares, pero la banda de Soret, que en disolución se localiza en 406 nm, se desplaza a 404 nm en el gel añejo, debido a las interacciones con la cavidad de sílice y se desplaza hasta los 395 nm después del secar a temperatura ambiente. La banda de Soret en los espectros de los xerogeles sumergidos en buffer de acetatos 0.01 M (pH = 4.5) regresa a los 404 nm, que es la posición observada en el gel añejo (no secado). La reversibilidad del desplazamiento de 9 nm en la banda de Soret durante el secado del gel se debe a la pérdida del disolvente durante el secado y no a la contracción física durante el secado, ya que es difícil que ocurra gran contracción de los poros que contienen una molécula tan grande durante el secado. La forma y tamaño de los poros libres pueden representar hasta el 70 % del volumen del xerogel, y aquellos con proteína son diferentes porque la presencia de esta molécula altera su formación y estructuras finales. Se ha observado que la matriz del gel presenta una variada distribución de tamaño de poros, pero parece que la proteína queda atrapada en cavidades de dimensiones adecuadas. Los resultados espectroscópicos sugieren que cuando la proteína se adiciona al *sol* y es encapsulada en el gel, el poro se forma en torno a la proteína porque los fragmentos de silicato formados al inicio de la hidrólisis se mantienen cerca de ella, probablemente interaccionando vía puentes de hidrógeno, hasta que la condensación los une para formar la pared del poro. Es decir que las interacciones entre la proteína y la red de sílice son suficientemente atractivas, como para modelar la cavidad en la matriz del gel.

La investigación de materiales sol-gel ha avanzado mucho, en buena medida gracias a la *ingeniería de la porosidad* [5], la cual pretende diseñar poros con el tamaño y la forma deseada para aplicarse en reconocimiento molecular, sensores químicos, catálisis y adsorción selectivas a la forma. El primer reporte sobre el control de la forma y el tamaño del poro, fue sobre la impresión molecular utilizando anaranjado de metilo [6] que se encapsulo en un *xerogel* y se lavó con metanol. Los estudios de readsorción mostraron que el anaranjado de metilo se adsorbió mejor que el anaranjado de *etil, n-propil ó n-butilo*. Este campo de los materiales moldeados (templados) se aproxima a la preparación de sílice nanoporosas [5]. La posibilidad de modelar la forma del poro, con una molécula grande con una superficie cargada y/o una superficie que con varios sitios que puedan formar enlaces puentes de hidrógeno pueden revelar interacciones selectivas con el poro.

La influencia de los poros sobre las propiedades del material mixto debe ser fuertemente considerada, ya que aquellas moléculas disueltas en el líquido contenido en su interior sufrirán de interacciones con las paredes del sólido. Estas interacciones incluyen frecuentes colisiones, efectos de la región contraída y adhesiones vía interacciones electrostáticas, covalentes o puente de hidrógeno. Además, el disolvente mismo puede ser perturbado por las paredes del poro y las moléculas más cercanas a las paredes se encontraran más ordenadas. Si el poro se seca parcialmente, la molécula puede encontrarse en fase gaseosa o bien adherida a las paredes del poro por medio de las interacciones arriba mencionadas. Si la molécula se encuentra en la región constreñida del poro, se encontrara rodeada de un ambiente más rígido, o bien auténticamente confinada en fase sólida.

Como ya se menciona el método sol-gel permite atrapar en el interior de los poros de un sólido amorfo especies químicas, esto se debe a las condiciones del proceso sol-gel y a la naturaleza porosa de la matriz generada. Se ha observado que al atrapar macrociclos orgánicos como las ftalocianinas en geles de silicio por el método sol-gel, el seguimiento por espectroscopia UV-Vis nos permite analizar que tales especies son alteradas física y químicamente. Las alteraciones en las absorciones y emisiones de las moléculas atrapadas en sílice se atribuyen a interacciones intermoleculares y con la matriz del gel. Los grupos Si-OH son los principales responsables de la polaridad y pH en el interior de los poros del gel. Sin embargo, dependiendo de la especie macrocíclica utilizada, la cantidad de tales aditivos afecta las propiedades del xerogel, volviéndolo opaco o quebradizo. Además, muchas de las propiedades ópticas deseables del macrociclo enclaustrado se ven alteradas por la alta concentración de grupos hidroxilo (-OH) en el interior de los poros del material, los cuales generan bandas de absorción en la región del UV-Vis, NIR e interfieren con las emisiones y absorciones propias del macrociclo.

Con el fin de mejorar las propiedades de los materiales híbridos y lograr el atrapamiento/inmovilización de moléculas, se explorara la posibilidad de disminuir la polaridad interna de los poros de los xerogeles mediante el uso de alcóxidos órgano-sustituidos(AOS) como el dimetil dietoxisilano (DMeETOS), etil trietoxisilano (EtTEOS), amil trietoxisilano (AmTEOS) y vinil trietoxisilano (VyTEOS). Se utilizara la especie Al(OH)TSPc para determinar las condiciones optimas de inserción y después utilizar la técnica encontrada para atrapar moléculas.



## 1.2 ANTECEDENTES

### 1.2.1 Proceso Sol-gel

Un *sol* es una dispersión de un coloide formado de partículas sólidas en un líquido. El término *gel* puede tener diversas combinaciones de estructuras laminares ordenadas; matrices poliméricas covalentes desordenadas; matrices poliméricas desordenadas y con agregación física y estructuras particulares desordenadas. Un gel de sílice puede obtenerse a partir de: el arreglo discreto de partículas coloidales ó por la hidrólisis y policondensación de precursores organometálicos. Si la remoción del líquido de los poros se realiza por evaporación térmica cerca de la presión ambiental el gel se contrae y sinteriza, obteniéndose un xerogel (fig. 1), pero si el líquido removido es principalmente alcohol, se le nombra un alcogel. Si la remoción del líquido de los poros ocurre en fase gas y condiciones hipercríticas de tal forma que la matriz no colapsa, el sólido obtenido, un aerogel, presenta densidades tan bajas como  $80 \text{ kg/m}^3$  [7], volúmenes de poro de hasta el 98 % de volumen total y puede utilizarse como aislante térmico si se atrapa entre platos de vidrio a vacíos.

La química del proceso sol-gel está basada en la hidrólisis y condensación de los precursores moleculares. Manejando aproximadamente las condiciones en las etapas de hidrólisis y condensación, se pueden obtener materiales con estructuras específicas. La razón de hidrólisis está estrechamente relacionada con la cantidad de agua utilizada en la preparación de soluciones iniciales. Para bajos contenidos de agua la hidrolisis es incompleta, mientras que para razones de agua mayores la razón de hidrólisis se incrementa.

### 1.2.1.1 Etapas del Proceso sol-gel

El proceso sol-gel se puede dividir en las siguientes etapas: Preparación del sol, gelificación, añejado, secado, deshidratación y densificación (fig. 1).

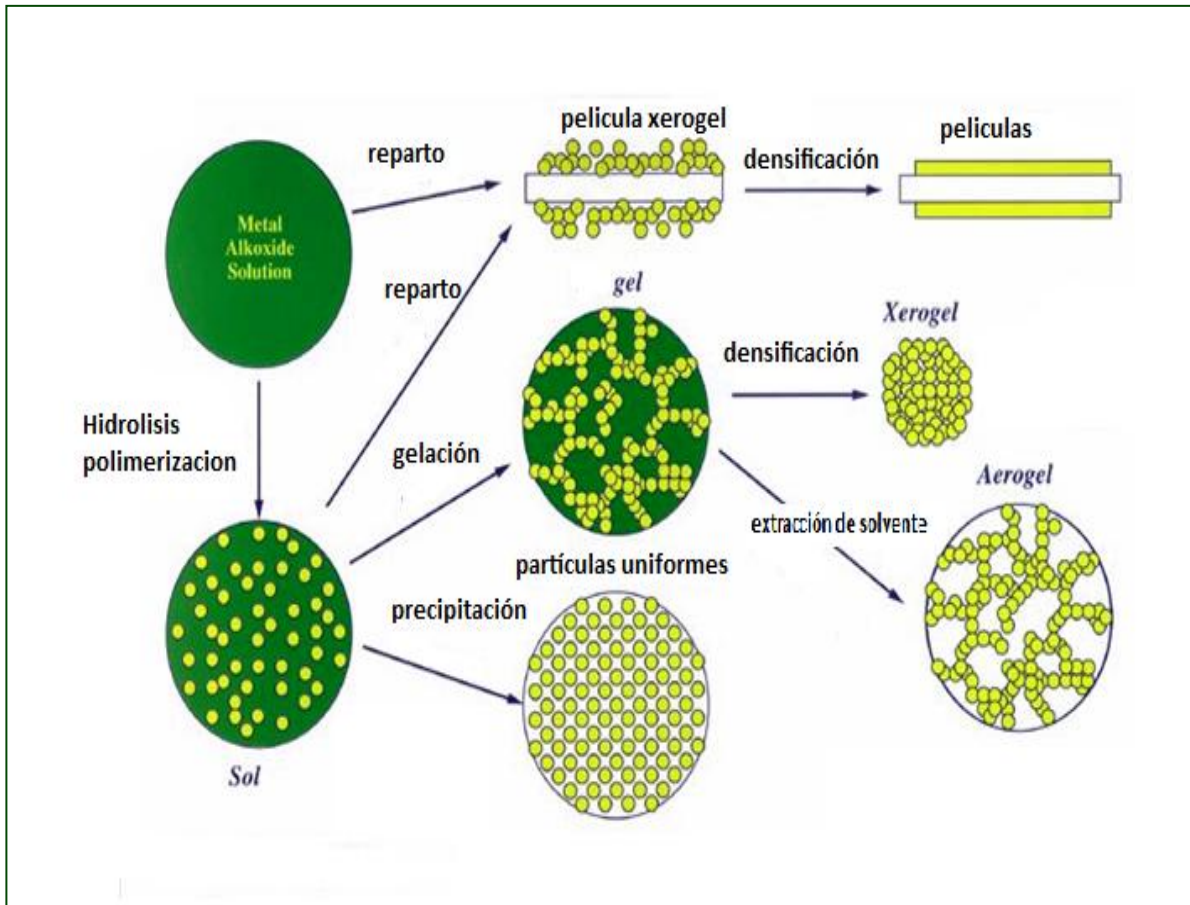


Figura 1. El Proceso Sol gel y sus productos.

#### a) Preparación del Sol

El *sol*, se forma por mezclado mecánico de las partículas coloidales en agua a un pH que previene la precipitación, o bien un alcóxido precursor, tipo  $M^{n+}(OR)_n$ , ( $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \text{etc.}$ ), se hidroliza con agua produciendo el hidróxido metálico,  $M^{n+}(OH)_n$ , cuya policondensación genera enlaces *metaloxano*, M-O-M y produce una matriz porosa y amorfa con agua y alcohol en su interior. El sol formado es un líquido de baja viscosidad que puede ser colocado en un molde adecuado.

## **b) Gelificación**

Las partículas coloidales y las especies condensadas se unen para formar una matriz tridimensional, cuyas características físicas dependen grandemente del tamaño y entrecruzamiento de aquellas, previo a la gelificación. En cierto momento o tiempo de gelificación ( $t_g$ ), la mezcla solidifica con la forma del recipiente debido al rápido incremento de viscosidad, si se controla permite obtener distintos tipos de materiales.

## **c) Añejado**

Cuando el gel se mantiene inmerso totalmente en el líquido remanente por gran tiempo, la policondensación y reprecipitación aumentan el ancho de las uniones interpartículas, disminuyen la porosidad y aumentan notablemente la fuerza del gel como para resistir posibles rupturas durante el secado.

## **d) Secado**

El secado de la fase líquida la cual constituye la mayor parte del volumen del gel húmedo, ocurre mediante evaporación, causando una contracción del gel. En el secado, cuando los poros son pequeños ( $<20$  nm) la remoción del líquido produce gran tensión capilar y puede causar su fractura, esto se puede evitar si se disminuye la tensión superficial del líquido, por ejemplo con la adición de surfactantes, la evaporación hipercrítica que abate la interface sólido-líquido, o bien por la obtención de tamaños de poro monodispersos controlando las velocidades de la hidrólisis y condensación.

## **e) Deshidratación o estabilización química**

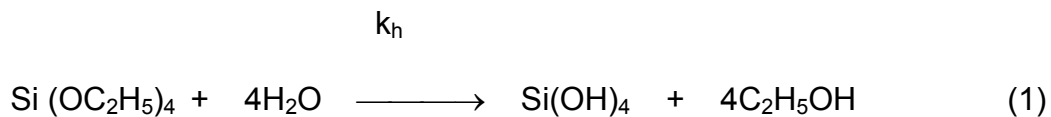
Es la remoción de los grupos hidroxilo superficiales (M-OH) de la matriz del gel y genera un sólido ultraporoso, químicamente estable, resistente y de transparencia óptima.

## f) Densificación

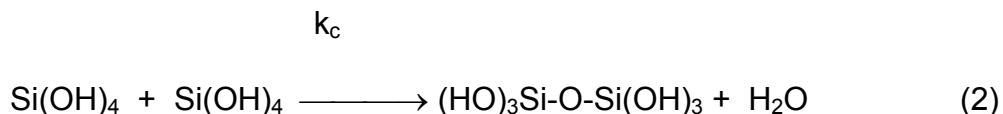
La eliminación de los poros por el calentamiento a altas temperaturas incrementa la densidad. La temperatura de densificación decrece conforme el radio de poro decrece y el área superficial aumenta y depende de la conectividad y dimensiones del gel.

### 1.2.1.2 Reacciones químicas en el proceso sol-gel.

En la obtención de geles de sílice comúnmente se utiliza tetraetóxido de silicio,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS, ó tetrametóxido de silicio,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , TMOS, agua y un disolvente común como etanol ó metanol. En la hidrólisis una o más grupos alcoxi son sustituidos por grupos hidroxilo del agua. Las cuatro reacciones sucesivas involucradas pueden representarse a través de la reacción global (1).

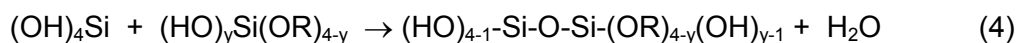


Suponiendo una hidrólisis extensa, de las moléculas del tetrahidróxido de silicio,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , generadas, son igualmente atacables por los grupos hidroxilo de moléculas similares formando enlaces *siloxano*, Si-O-Si, mediante reacciones de condensación (reacción 2).



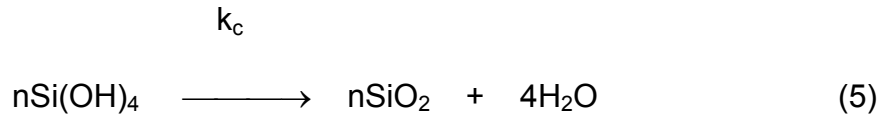
La reacción no se detiene y prosigue como una policondensación que produce una matriz porosa y amorfa de *polisiloxano*, con agua y el alcohol producido atrapados en

su interior. Desde el instante del mezclado, las reacciones de hidrólisis y policondensación ocurren en numerosos sitios de la solución y originan un *sol*, al formarse suficientes enlaces *siloxano* y cuando la molécula tiene el tamaño de una partícula coloidal. Como Yoldas [8] afirma, las reacciones de hidrólisis y policondensación no están separadas en el tiempo y ocurren simultáneamente. Entonces, en la misma mezcla de reacción pueden formarse especies mixtas hidroxialcóxidos de silicio del tipo  $(HO)_xSi(OR)_{4-x}$ , donde  $x$ , la extensión de la hidrólisis, depende de los factores que afectan la reactividad del alcóxido y de las especies mixtas y de las velocidades de la hidrólisis ( $k_h$ ) y condensación ( $k_c$ ). Posteriormente, mediante la policondensación, los grupos hidróxido de algunas especies  $(HO)_xSi(OR)_{4-x}$  (donde  $0 \leq x \leq 4$ ), pueden atacar a otro núcleo de silicio y desplazar a sus similares ó a grupos alcóxido remanente y generar puentes *oxo* ó *siloxano* (Si-O-Si). Si al ocurrir el ataque nucleofílico que lleva a la formación del enlace siloxano, se libera un grupo *alcóxilo*, el proceso se nombra *alcoxolación* (3) y si se libera agua se le nombra *oxolación* (4).

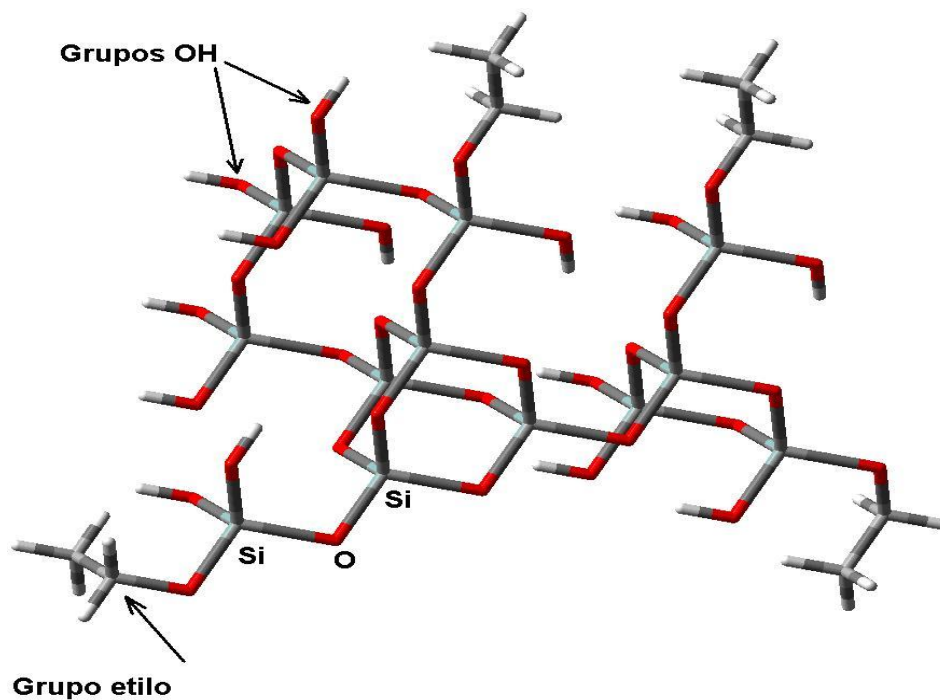


En condiciones adecuadas y después del tiempo suficiente, suponemos que los grupos *alcóxi* son sustituidos por hidroxilos debido al ataque del agua, más aún con catálisis básica. Entonces las reacciones de condensación 3 y 4 generan una estructura como la de la reacción 2. Cuando la policondensación es altamente

eficiente o cuando se da tratamiento térmico hasta eliminar cualquier *hidroxilo* o *etoxi* se obtiene óxido de silicio, SiO<sub>2</sub>.



Debido a la geometría tetraédrica de los intermediarios de silicio forma una compleja red tridimensional, en la que los puentes *siloxano* forman la estructura principal del sólido con grupos hidroxilo en la superficie del material (Figura 2).



**Figura 2.** Estructura hipotética del polímero formado a partir de 13 moléculas de tetraetoxisilano y agua en la que se aprecian grupos siloxano, Si-O-Si, silanol, Si-OH y etoxi.

El proceso sol-gel es un método de síntesis muy utilizado en la ciencia de materiales, porque permite obtener materiales con gran variedad de formas; como estructuras

porosas, fibras, polvos densos, monolitos y películas delgadas entre otros, y además con características controladas como: el tamaño de partícula, morfología, grado de aglomeración, fase cristalina bien definida.

### 1.2.2 Especies químicas atrapadas en geles por el método Sol-gel.

Moléculas con diversas propiedades han sido atrapadas en geles para obtener materiales mixtos con propiedades especiales. Estas moléculas suelen adicionarse por lo general desde el inicio o bien disueltas cuando la mezcla gelificante se encuentra en la etapa de sol, permaneciendo disueltas en el gel. Cuando un gel se seca por evaporación las fuerzas capilares pueden provocar el sinterizado de la matriz, la cual colapsa, obteniéndose un xerogel. La obtención de xerogeles con especies químicas atrapadas se ha hecho a partir de mezclas gelificantes de composición muy diversa, sobre todo con diferente relación molar de agua y alcóxido ( $R = \eta_{H_2O}/\eta_{alcóxido}$ ).

Campostrini *et al.* [9,10] usaron una relación molar Si:etanol:H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:Eu = 1:2:4:0.001:2x10<sup>-3</sup> a 50 x10<sup>-3</sup> de alcóxidos, para obtener geles transparentes y con Eu<sup>3+</sup> como sonda luminiscente para estudiar la densificación térmica. J. Pouxviel *et al.* [11] utilizaron relaciones molares 1:10, 20 ó 30 de precursor: H<sub>2</sub>O para obtener aluminosilicatos con *tetrasulfopireno* como sonda luminiscente y analizar la policondensación, gelificación y secado de los geles. Fuqua *et al.* [12] prepararon xerogeles transparentes de aluminosilicato con *tetrasulfoftalcianinas* de cobre CuTSPc a partir de mezclas con una relación 1:4:1:10<sup>-4</sup>:10<sup>-5</sup> de H<sub>2</sub>O:TMOS:HCl:CuTSPc. Estos autores analizaron el efecto del ambiente interno de

los poros sobre la especie atrapada y trataron de inhibir su agregación controlando el pH de la mezcla gelificante. Inoue *et al.* [13] Utilizan la relación 1:20:14:(0.1-0.0001):0.003 de TEOS:H<sub>2</sub>O:etanol:HCl:H<sub>2</sub>T(S)PP, para preparar y analizar las propiedades ópticas de películas delgadas de sílice con tetrafenilporfirinas sustituidas con grupos *sulfo*, *carboxilo*, *piridinio*, atrapada en ellas. La razón de hidrólisis  $R = \eta_{H_2O} / \eta_{alcóxico}$ , está estrechamente relacionada con la cantidad de agua utilizada en la preparación de soluciones iniciales. Para bajos contenidos de agua la hidrólisis es incompleta, mientras que para razones de agua mayores la razón de hidrólisis se incrementa.

### **1.2.3 La hidroxí-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AlTSPc, como sonda en el proceso Sol-gel.**

Para que una molécula sirva de *sonda* debe ser química y térmicamente estable y poseer propiedades medibles y correlacionables con las condiciones que le rodean. Las ftalocianinas son térmicamente muy estables, resisten el ataque de ácido fuertes y pueden purificarse por sublimación a 400° C y son resistentes a la hidrólisis ácida o básica y a la oxidación y reducción [14, 15, 16]. Además, algunas ftalocianinas libres o sus complejos con Al, Si, Ga, Ge, P, Sc, Cd, Mg, Sn y Zn son fluorescentes y se usan como fluoróforos o cromógenos [17], para lo cual el metal del complejo debe ser diamagnético y de peso atómico menor al del bromo, para evitar la atenuación de la fluorescencia causada por la presencia de un núcleo pesado. En primera instancia, la ftalocianina fue utilizada como un pigmento muy estable y resistente (azul *ftalo* es ftalocianina de cobre), posteriormente se manifestó como el primer semiconductor

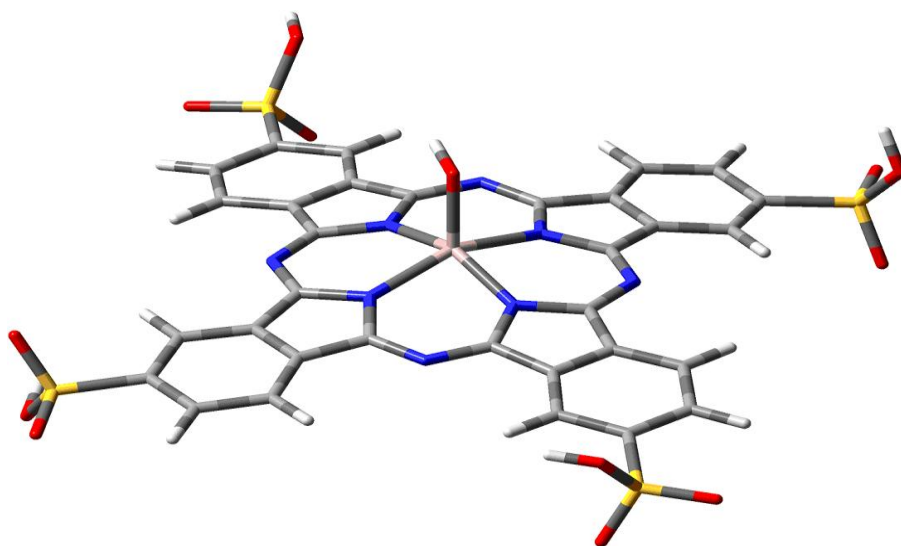


orgánico [18] y más tarde se descubrieron propiedades de conductividad y ópticas en estos compuestos [19].

Las ftalocianinas se han usado como fotosensibilizadores en terapia fotodinámica (TFD) del cáncer, porque se ubican selectivamente en los tejidos del tumor. La TFD es una técnica dual porque es selectividad y minimiza el daño sobre a las estructuras sanas adyacentes. El procedimiento consta de dos fase: la primera consiste en la fotosensibilización de las células anormales, administrando agentes exógenos por vía tópica, oral o intravenosa. En la segunda fase se activa el fotosensibilizante, mediante luz de longitud de onda específica que produce radicales oxígeno que dañan las células cancerosas. Por ejemplo, la reacción fotoquímica del conjugado de *hematoporfirina* y anticuerpo monoclonal [20, 21] activado con luz roja genera oxígeno singulete que mata las células cancerosas [22, 23].

Con base en el desempeño de las ftalocianinas como sensibilizadores en células mamarias [21, 24-26], varios autores han sugerido el uso complejos de cinc, galio y aluminio en la TFD [27-34], sobre todo sulftalocianinas de aluminio [23, 35-39]. Como Langlois [34] señala, la naturaleza principalmente monomérica de las ftalocianinas de aluminio y galio en disoluciones acuosa las hace fotosensibilizadores eficientes, que se han usado como cromógenos conjugados con antígenos, anticuerpos, oligonucleótidos o ácidos nucleicos y como marcadores en inmunoensayos [21, 37-42], pruebas de ácidos nucleicos, microscopía, imagenología, citometría de flujo, secuenciación de ADN y terapia fotodinámica [22,42]. Además, la ftalocianina sustituida de aluminio unida a un polímero puede formar dímeros o agregados sensibles a la radiación del infrarrojo cercano, NIR [43].

Las sulfoftalocianinas se sintetizan por varios métodos, uno de ellos es la sulfonación directa con ácido sulfúrico, que produce una mezcla de isómeros *mono*, *bi*-, *tri*- y *tetrasustituidos* difícil de separar por cromatografía, que produce un bajo rendimiento del compuesto tetrasulfonado y no hay control de la posición de los grupos sulfonato, (figura 3). Con el método de condensación de Weber y Busch [44] se utiliza ácido 4-sulfoftálico, urea y la respectiva sal metálica para producir solamente la ftalocianina metálica *tetrasulfonada* con estructura simétrica y que no requiere ser purificada por cromatografía. La presencia de cuatro grupos  $-\text{SO}_3\text{Na}$  en los complejos MTSPc las hace más soluble en disolventes polares. Abel *et al.* [45] afirman que, los grupos sulfonato,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ , interaccionan vía puentes de hidrógeno con al menos tres moléculas de agua, independientemente del pH. El número y posición de los grupos solvatantes no afecta grandemente el espectro de absorción del monómero, aunque si la solubilidad.



**Figura 3.** Estructura tridimensional de la tetrasulfoftalocianina-hidróxido de aluminio, (OH) AITSPc. Donde los colores significan: H = blanco, C = gris, N = azul, O = rojo, S = amarillo y Al = rosa.

### 1.2.3.1 Espectro UV-Vis y de fluorescencia de la (OH)AITSPc.

Las metalofalocianinas se caracterizan por una absorción aguda en la región roja del espectro visible, en 670 nm ( $Q_{II}$ ) y una banda de Soret cerca de 350 nm. En particular el espectro UV-Vis de la hidroxiti-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AITSPc, (Fig. 4) presenta la banda de máxima absorberencia cercana a los 679 nm ( $Q_{II}$ ), la banda de Soret (B) cercana a los 347 nm y otras dos de menor intensidad a 612 ( $Q_{IV}$ ) y 647 nm ( $Q_{III}$ ). El espectro UV-Vis de los dímeros de ftalocianina se observa la banda de Soret cercana a 340 nm y la banda  $Q_{III}$  cerca de 630 nm. La forma e intensidad de las bandas Q es fuertemente afectada por la formación de agregados de ftalocianinas cuando aumenta la concentración.

El espectro de fluorescencia de (OH)AITSPc en disolución acuosa presenta un máximo de emisión ( $\lambda_{ex} = 370$  nm) en 697 nm y una banda menor en 752 nm

Fig. 5).

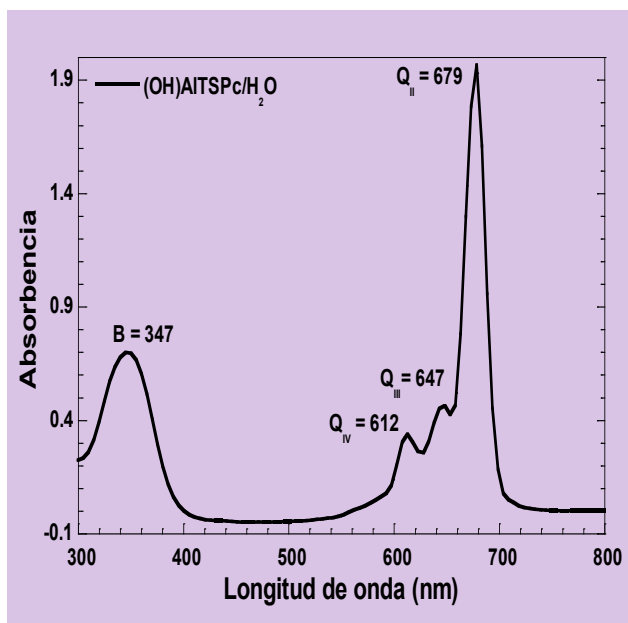


Figura 4. Espectro UV-Vis de (OH)AITSP

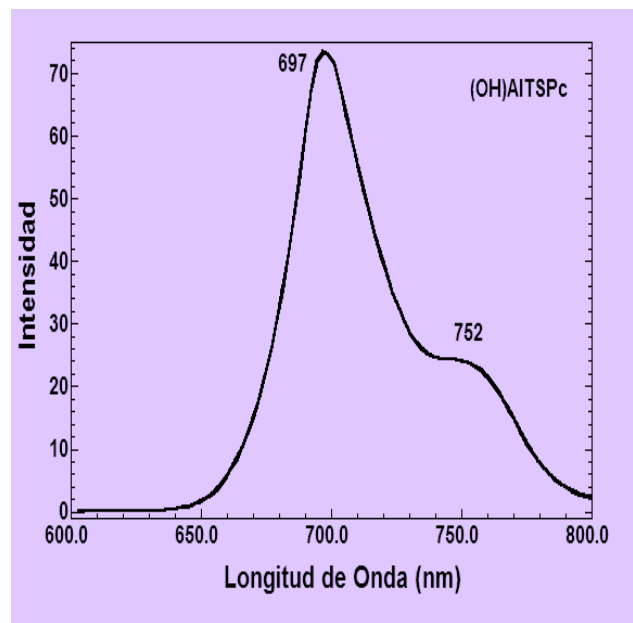


Figura 5. Espectro de fluorescencia

Por las propiedades de la *tetrasulftalocianina-hidróxido* de aluminio (III), (OH)AITSPc se decidió usarla como *sonda* para determinar las condiciones de inserción de macrociclos similares en xerogeles de sílice por el método sol-gel. Entre estas propiedades destacan su gran estabilidad química y térmica, su solubilidad en agua y alcoholes, su baja tendencia a la agregación debido a la presencia del grupo hidroxilo.

#### 1.2.4 Obtención de xerogeles de sílice.

Los primeros intentos realizados para atrapar especies macrocíclicas en gel de sílice realizado por García-Sánchez [8] produjeron geles opacos y quebradizos y requirieron de tiempos para su obtención. Según Gottardi *et al.* [47], el tiempo de gelificación ( $t_g$ ) depende principalmente de la relación  $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ . Los estudios de Gottardi y Colby *et al.* [48], una mayor cantidad de agua en la mezcla gelificante aumenta la velocidad de la hidrólisis y reduce el tiempo de gelificación ( $t_g$ ). Esto ocurre porque la rápida sustitución de los grupos –OR del TEOS por agua, provoca que las especies mixtas posibles,  $M^{n+}(OH)(OR)_{n-1}$ ,  $M^{n+}(OH)_2(OR)_{n-2}$ , etc. sean totalmente hidrolizadas.



Las condiciones anteriores favorecen y aceleran la formación de enlaces *siloxano* vía condensación entre especies totalmente hidrolizadas, las cuales se atraen más fuertemente por presentar el número máximo de grupos hidroxilo. El rápido aumento del número de enlaces *siloxano* y el tamaño del polímero permite que la transición de sol a gel, ocurra más rápido [49-52].

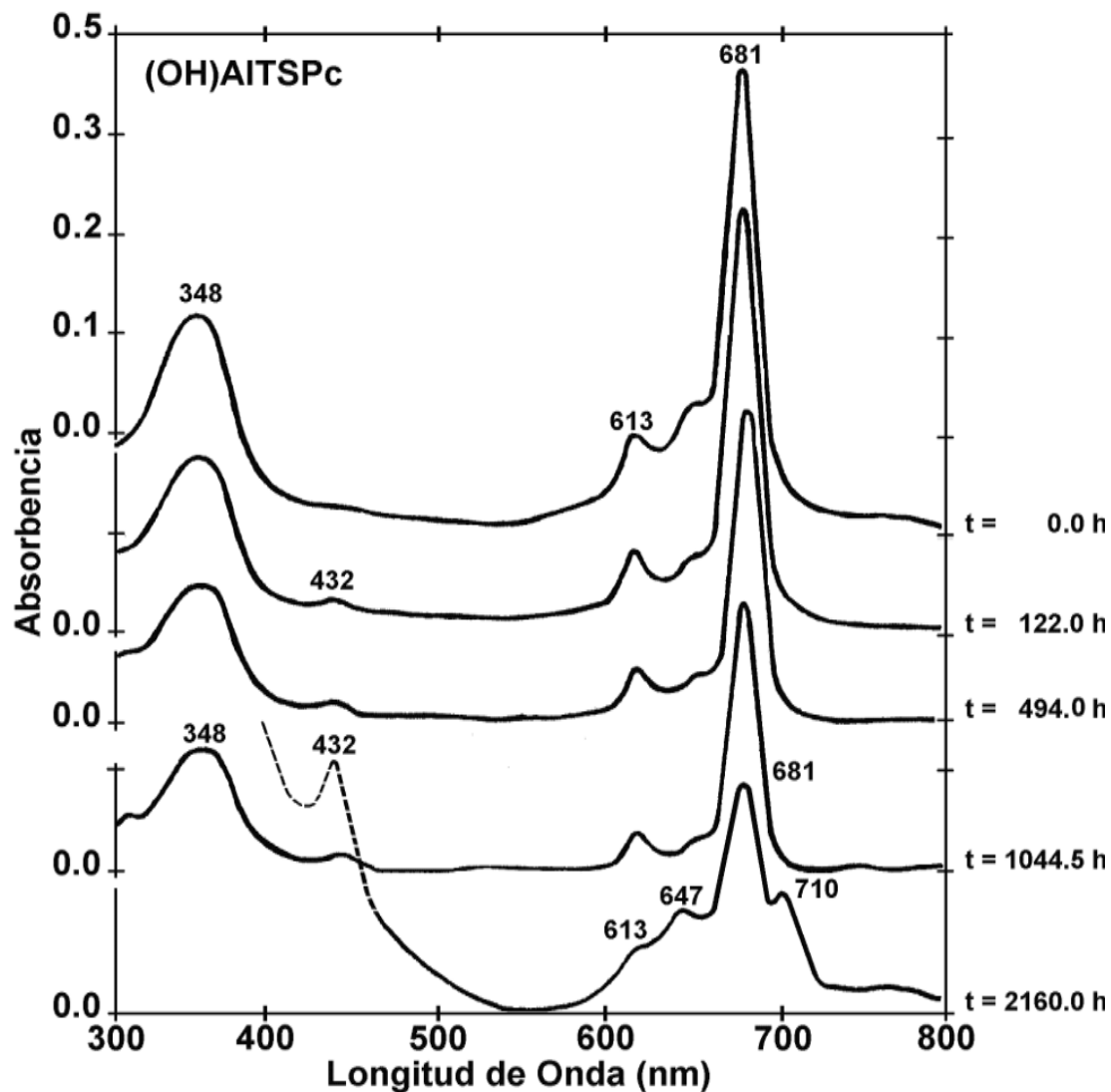
García-Sánchez [2] realizó la síntesis de xerogeles con diferente relación molar  $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ , a partir de TEOS y con la especie (OH)AITSPc como sonda; se determinó que la transparencia de los xerogeles obtenidos depende fuertemente de la relación R. Este mismo autor determinó que es posible obtener monolitos transparentes y resistentes cuando  $17.0 \leq R \leq 25.5$ . Fuera de este intervalo los materiales obtenidos son pequeños, opacos y muy quebradizos. Usando la especie Al(OH)TSPc como una *sonda* se encontró que los xerogeles más transparentes y resistentes se obtienen al utilizar la relación  $[H_2O:TEOS:HCl:(OH)AITSPc] = [1:19.6:10^{-3}:3.8 \times 10^{-5} \text{ a } 5.9 \times 10^{-4}]$  (fig. 6). En estos geles la molécula sonda atrapada está principalmente en su forma monomérica, las interacciones con la matriz del gel son mínimas, lo que se demuestra por las menores fluctuaciones de intensidad de la banda  $Q_{II}$ , en el espectro UV-Vis del xerogel seco. El seguimiento por espectroscopia UV-Vis de mezcla gelificante con la especie (OH)AITSPc concentración  $10^{-4}$  y  $R = 19.6$ , se observa una banda de máxima absorbancia a 681 nm cambia de intensidad.



**Figura 6.** Fotografía tomada en microscopio a una amplificación de 30 veces del monolito obtenido con la relación molar  $R = \eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}$ : d) 19.6

Una vez que el gel se separa de las paredes de la celda y se seca a temperatura ambiente (1044.5 h) se observan un cambios más pronunciados (figura 7). La presencia de una banda adicional en 710 nm, se atribuye a que la especie

macrocíclica se encuentra en un ambiente menos polar. Así mismo se observa una banda a 647 nm, atribuida a la formación de dímeros  $\mu$ -oxo y una nueva banda en 432 nm, debida a la interacción entre macrociclos muy próximos. Estas señales sugieren la existencia de varias moléculas de (OH)AITSPc atrapados en cada poro del gel.



**Figura 7.** Seguimiento por espectroscopia UV-Vis del gel monolítico preparado con la especie (OH)AITSPc y la relación molar  $R = [\eta_{H_2O}/\eta_{TEOS}] = 19.6$ .

La investigación de García Sánchez, concluyo que la especie (OH)AITSPc es una excelente molécula sonda del proceso de inserción de macrociclos en xerogeles de sílice, y que es muy útil para seguir de cerca los cambios de polaridad y composición probable del medio ambiente químico inmediato, durante el proceso de formación del gel y su consolidación que genera un xerogel. Aunque los tiempos de gelificación ( $t_g$ ) son mayores que los predichos por Gottardi *et al.* [47], debido al efecto la presencia de la molécula macrocíclica y de la catálisis ácida utilizada, la especie (OH)AITSPc permite obtener sólidos transparentes y resistentes. Por todo lo anterior decidimos usar la relación 19.6:1 de H<sub>2</sub>O:TEOS para nuestra experimentación.

Una de las conclusiones de García-Sánchez [2] indica que las cavidades o poros de sílice se forman en torno a la molécula sonda solvatada y que su tamaño, número de grupos silanol superficiales y posiblemente la forma del poro, dependen de la identidad de tal molécula atrapada. Sin embargo la reactividad de las moléculas, su tendencia a agregarse, protonarse o ser degradadas aumenta al quedar atrapadas en los poros del gel. Así mismo, la fluorescencia de los macrociclos atrapados es afectada por las interacciones con los grupos Si-OH superficiales, por ellos una de las sugerencias es alejar las moléculas macrocíclicas de las paredes del gel, vía puentes con enlaces covalentes, reducir el número de grupos Si-OH superficiales por métodos físicos o químicos, o sustituirlos por otros grupos de diferente polaridad, como grupos *alquil* o *aril*. Con base a los antecedentes anteriores en la presente investigación se proponen los siguientes objetivos:

## 1.3 OBJETIVOS

### Objetivo principal

Determinar el efecto que sobre la polaridad interna de los poros ejerce la presencia de sustituyentes *aril* o *alquil* unidos a la matriz de sílice obtenida por el método sol-gel y a partir de de tetraetóxido de silicio (TEOS) y alcóxidos órgano-sustituidos (AOS). Evaluar la posibilidad de aplicar los sólidos obtenidos en sistemas catalíticos, ópticos y como sensores.

### Objetivos generales

Determinar las combinaciones de TEOS y (AOS) que garanticen la obtención de geles transparentes y con polaridad controlada.

Determinar las diferencias morfológicas como el tamaño del poro con respecto al xerogel de sílice obtenido solamente a partir de TEOS (blanco).

Seguir mediante espectroscopia UV-Vis los cambios de polaridad que rodean a especies macrocíclicas utilizadas como sondas.

Caracterización de los geles obtenidos por espectroscopia infrarrojo cercano, Resonancia Magnética Nuclear de  $^{29}\text{Si}$ , Microscopia electrónica de trasmisión (TEM) y Adsorción de nitrógeno.

Analizar el efecto de la presencia de grupos orgánicos, en las propiedades fisicoquímicas prevaecientes al interior de los poros, mediante el uso de moléculas “sonda”.



# CAPITULO 2

## PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. TECNICAS DE CARACTERIZACION

#### a) UV-Vis

La mayor parte de este trabajo se realiza por absorción en el espectro UV-Vis, se uso del espectrofotómetro Cary V para obtener los espectros de absorción en la región del UV-Vis, un intervalo de 200 a 800 nm.

#### b) Espectroscopia en infrarroja cercano (NIR)

Se hizo uso del espectrofotómetro Cary V para obtener los espectros de infrarrojo para obtener información sobre la presencia o ausencia de grupos funcionales de los materiales, en un intervalo de 1200 a 2600 nm.

#### c) Resonancia Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ .

Se utilizo RMN de  $^{29}\text{Si}$ , para comprobar la presencia de los grupos alquilo como parte de la estructura de la matriz de sílice

#### d) Adsorción de Nitrógeno

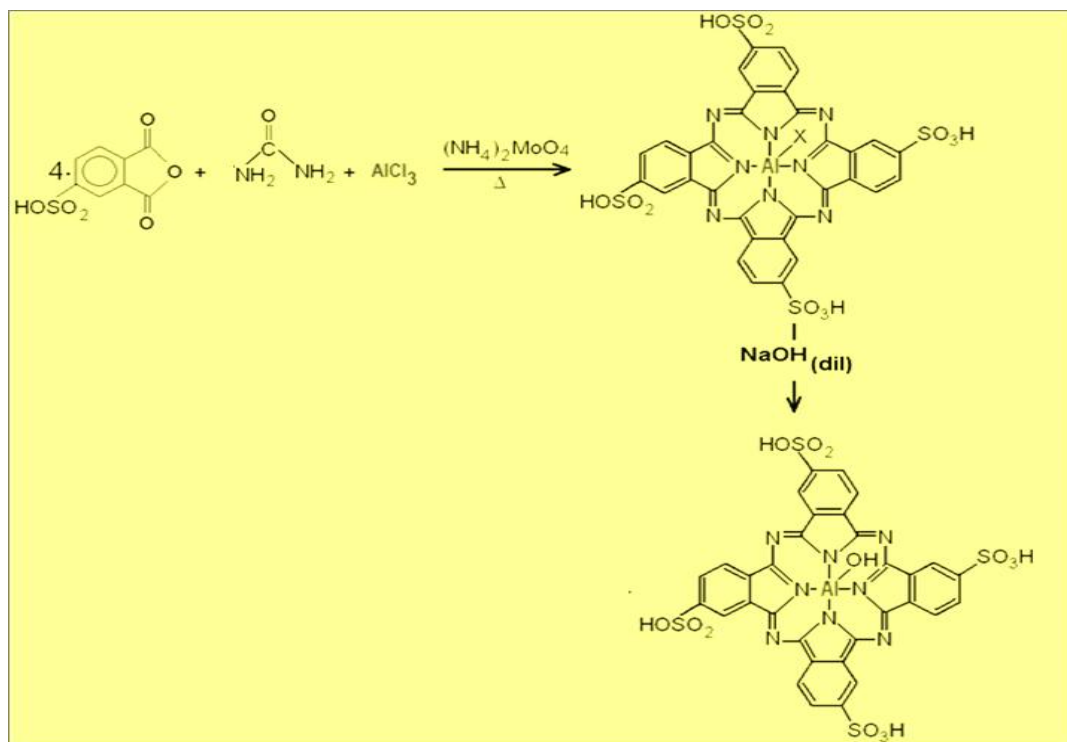
El conocimiento de la adsorción de gas por los materiales, es importante para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro. La determinación de las isotermas de adsorción de nitrógeno se llevo a cabo en un aparato, Autosorb-3b Quantachrome automatizado, a una temperatura de 77.4 K; previamente las muestras fueron desgasificadas a 573.15K durante 12 horas.

#### e) Microscopia Electrónica de Transmisión

La Microscopia electrónica de trasmisión (TEM), se utilizó para estudiar la morfología de los materiales utilizando un microscopio electrónico Zeiss EM-910.

## 2.2 SINTESIS DE LA HIDROXI-TETRASULFOFTALOCIANINA DE ALUMINIO

La hidróxi-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AITSPc, se preparó según los trabajos originales de Weber y Busch [44] a partir de ácido 4-sulfoftálico, urea, cloruro de aluminio y molibdato de amonio como catalizador, a reflujo en nitrobenzeno. El sólido se filtra y lava con metanol, se redisuelve en NaOH 2M. Posteriormente se lava con metanol y se sublima para obtener el compuesto puro (fig. 8).



*Figura 8. Esquema de síntesis de la (OH)AITSPc.*

### 2.2.1 ESPECTRO UV-VISDE LA MOLECULA SONDA (OH)AITSPc EN VARIOS SOLVENTES

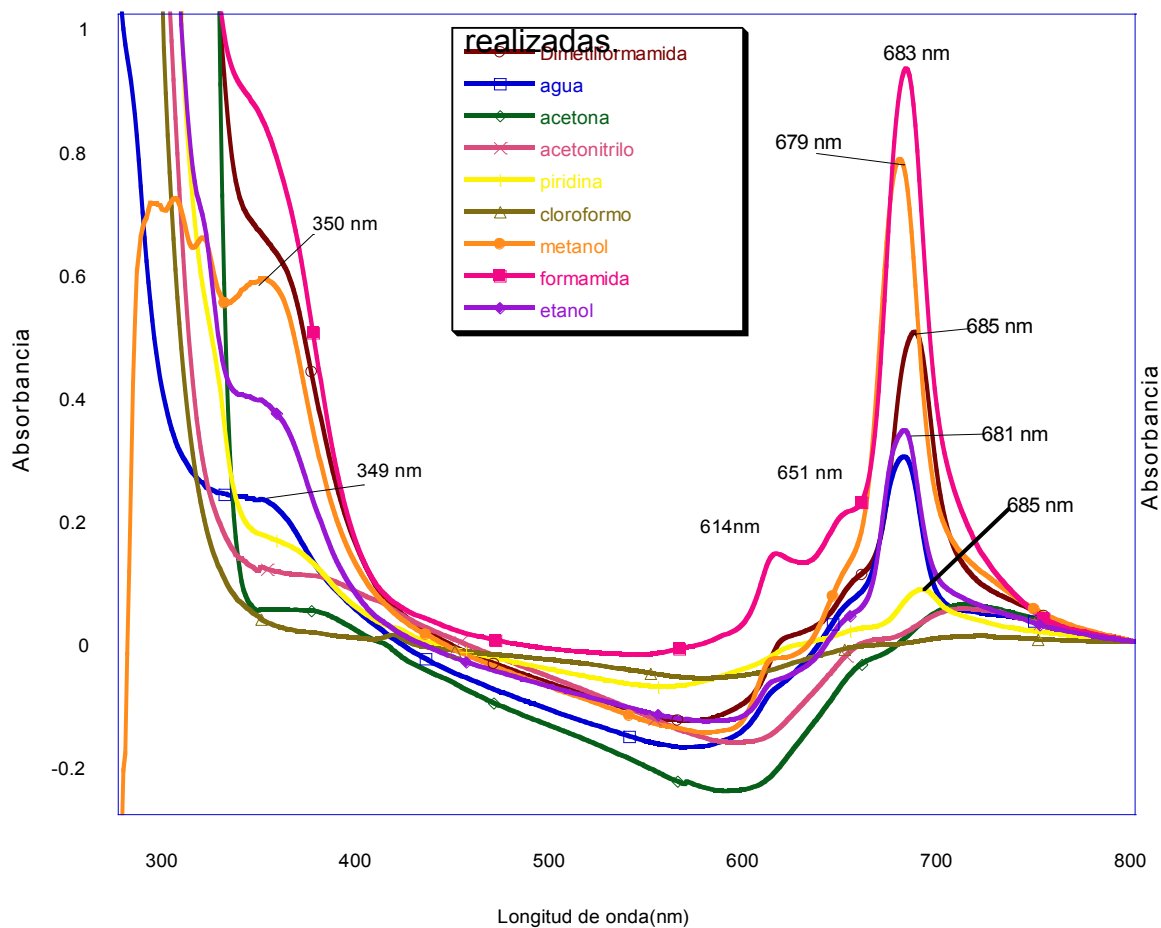
El comportamiento de la polaridad será evaluada cualitativamente, observando las alteraciones en las absorciones y emisiones en el espectro UV-Vis característico de la molécula (OH)AITSPc atrapada en la matriz del gel respecto de aquel observado en

disolución. Por ello es necesario obtener el espectro UV-Vis de la molécula sonda en los solventes con constante dieléctrica conocida que se observan en la siguiente tabla.

**Tabla1. Constante dieléctrica de varios solventes**

Piridina	12.3
acetona	20.7
etanol	24.3
metanol	32.6
acetonitrilo	36.2
dimetilformamida	36.7
agua	78.5
formamida	109.5

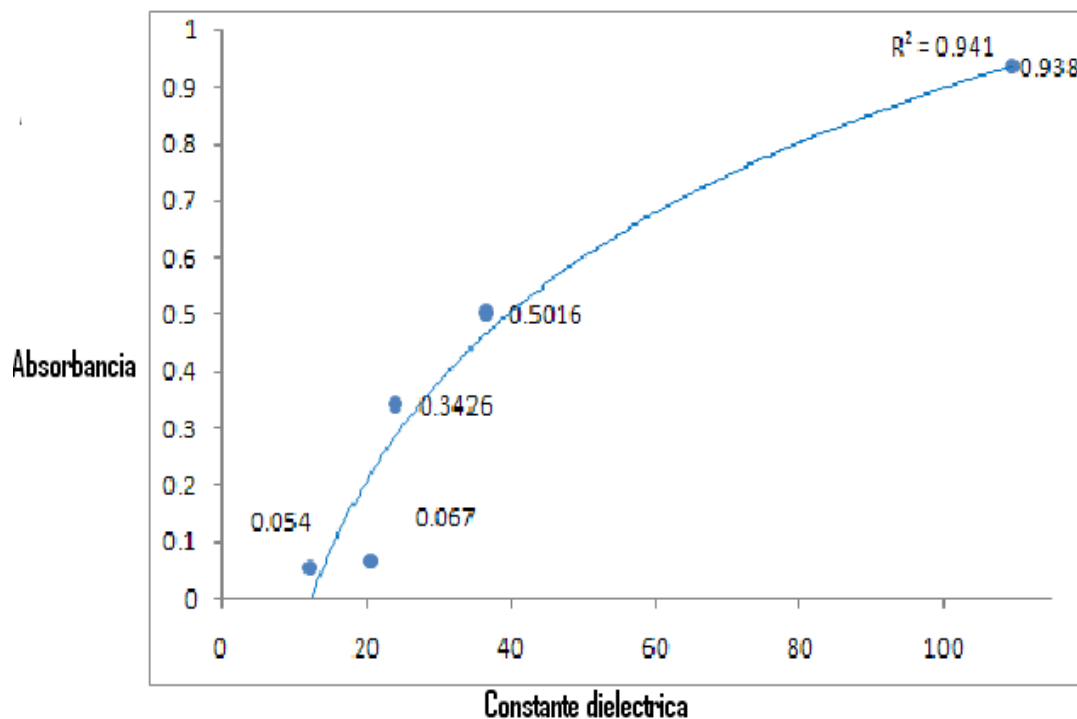
En la figura 9, se observan los espectros UV-Vis de las disoluciones



**Figura 9. Espectros UV-Vis de las soluciones con varios solventes.**

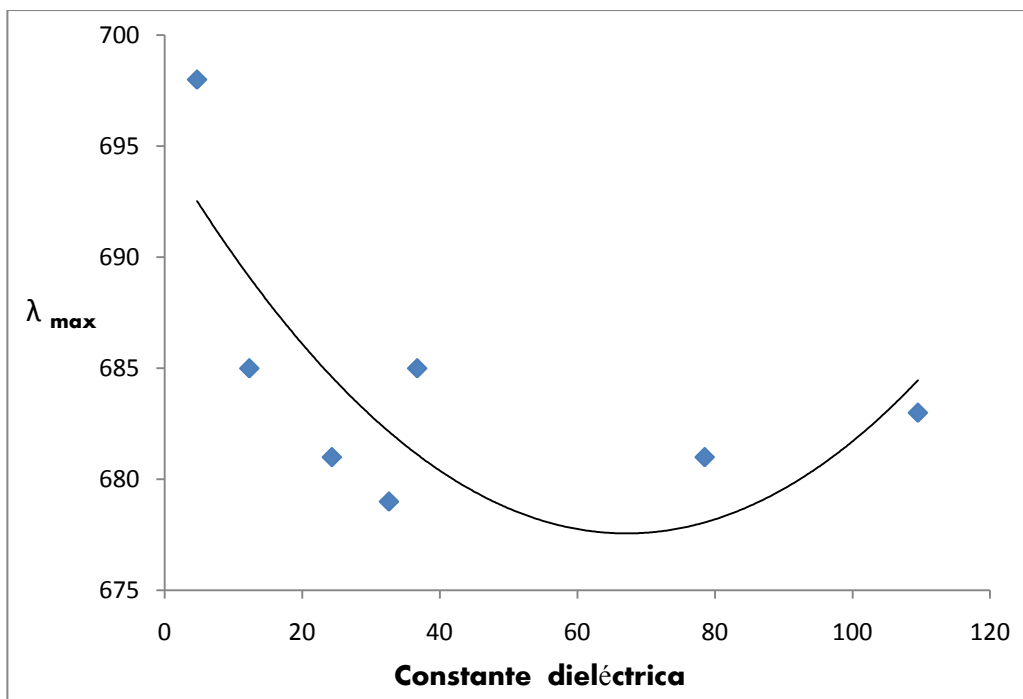
### 2.2.2 Gráfica de escala de polaridades de la molécula sonda (OH)AITSPc

Con los resultados de los espectros UV-vis, de la molécula hidróxi-tetrasulfoftalocianina de aluminio disuelta en varios disolventes, se realizó una gráfica de referencia o *escala de polaridades* con base a la forma o cambios de la banda  $Q_{II}$  de la molécula sonda (OH)AITSPc, contra el valor de la constante dieléctrica del disolvente utilizado.



**Figura 10.** Gráfica Absorbancia vs. Constante dieléctrica del solvente.

En la figura 11 observamos la gráfica que relaciona a la longitud de onda máxima ( $\lambda_{max}$ ) vs. Constante dieléctrica del solvente. Lo anterior se hace para tener espectros y valores de absorbancia que sirve de referencia al analizar los resultados en los posteriores experimentos.

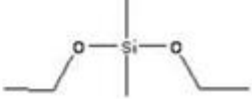
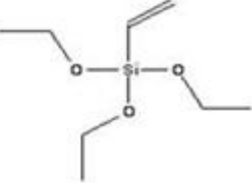




**Figura 11.** Gráfica  $\lambda_{max}$  vs. Constante dieléctrica del solvente.

### 2.3 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

La mayoría de los estudios sobre las matrices sol-gel se basan en precursores como TEOS y TMOS. Se buscarán ahora relaciones de TEOS y de otros alcóxidos organosustituídos (tabla 2); dimetil dietoxisilano (dMeTEOS), etil trietoxisilano, EtTEOS), amil trietoxisilano (AmTEOS), amil-trimetoxisilano, (AITEOS) y vinil trietoxisilano (VyTEOS), que nos permitan obtener xerogeles transparentes y resistentes, cuya polaridad de sus poros sea diferente de aquellos preparados a partir solamente de TEOS. Además se pretende observar los efectos en la morfología de la matriz y también el comportamiento de la molécula sonda atrapada en poros en cuyas paredes existan grupos alquil además de grupos hidroxilo.

**Tabla2. Alcóxidos utilizados en las mezclas gelificantes.**

Nombre	Fórmula	Peso molecular	Estructura química
dimetil dietoxisilano dMeTEOS	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	148.2755	
vinil trietoxisilano VyTEOS	$(\text{CH}_2=\text{CH}-)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	191.3122	
etil trietoxisilano EtTEOS	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	192.3281	
amil trietoxisilano AmTEOS	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	234.4078	

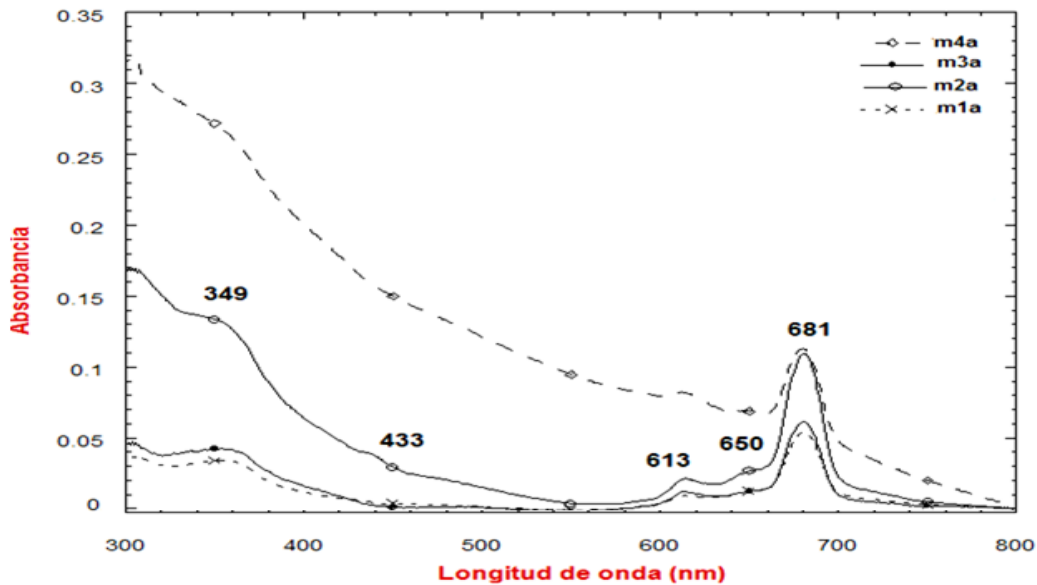
#### 2.4 COMBINACIONES UTILIZADAS DE TEOS, ALCOXIDOS ORGANO-SUSTITUIDOS, HCl Y DISOLUCIONES DE (OH)AITSPc.

Una serie de primeras pruebas se realizó utilizando como alcóxido organosustituido (AOS), dMeTEOS cuyas cantidades se indican en la tabla 3.

La serie de pruebas iniciales fueron homogéneas, pero aquellas que contenían porcentajes superiores de 15% (m3.a), se tornaron cada vez más opacas durante el transcurso del proceso de gelación (figura 12).

**Tabla 3. Combinaciones de TEOS, AOS, HCl y Al(OH)TSPc**

Muestra	v/V <sub>AOS</sub>	V <sub>HCl</sub> (10 <sup>-3</sup> M) ml	V <sub>TEOS</sub> (ml)	V <sub>AOS</sub> (ml)	V <sub>(OH)AlTSPc</sub> (ml)	V <sub>tot.</sub>
m1.a	0	10	0	9.8	5	24.8
m2.a	10	10	1.0	8.8	5	24.8
m3.a	15	10	1.5	8.3	5	24.8
m4.a	30	10	3.0	6.8	5	24.8
m5.a	40	10	3.9	5.9	5	24.8
m6.a	50	10	4.9	4.9	5	24.8
m7.a	60	10	5.9	3.9	5	24.8
m8.a	70	10	6.8	3.0	5	24.8
m9.a	80	10	8.3	1.5	5	24.8
m10.a	90	10	8.8	1.0	5	24.8
m11.a	100	10	9.8	0	5	24.8



**Figura 12.** Grafica de absorción correspondiente a la experimentación.

De las combinaciones encontradas en la primera experimentación, se planteo trabajar únicamente en un intervalo de hasta 10% en porcentaje TEOS/AOS, sin embargo en el transcurso del proceso de gelación las muestras que contenían porcentajes por arriba del 5%, también se tornan opacas y además quebradizas al final, debido a las condiciones y la proporción. Por lo que se replantea trabajar hasta un intervalo de 5% TEOS/AOS para obtener monolitos transparentes y sin fracturas.

En esta nueva serie de preparaciones se incrementa a  $1.098 \times 10^{-3}$  M la concentración de Al(OH)TSPc (tabla 4).

**Tabla 4. Combinaciones de TEOS, AOS, HCl y (OH)AITSPc.**

<b>Muestra</b>	<b>v/v<sub>AOS</sub></b>	<b>V<sub>HCl</sub>(10<sup>-3</sup>M) ml</b>	<b>V<sub>TEOS</sub>(ml)</b>	<b>V<sub>AOS</sub>(ml)</b>	<b>V<sub>Sol(OH)AITSP</sub> c (ml)</b>	<b>V<sub>tot</sub></b>
<b>1</b>	<b>0%</b>	<b>10</b>	<b>9.8</b>	<b>-</b>	<b>5</b>	<b>24.8</b>
<b>2<sup>®</sup></b>	<b>1%</b>	<b>10</b>	<b>9.7</b>	<b>0.1</b>	<b>5</b>	<b>24.8</b>
<b>3<sup>®</sup></b>	<b>2%</b>	<b>10</b>	<b>9.6</b>	<b>0.2</b>	<b>5</b>	<b>24.8</b>
<b>4<sup>®</sup></b>	<b>4%</b>	<b>10</b>	<b>9.4</b>	<b>0.4</b>	<b>5</b>	<b>24.8</b>

**Donde <sup>®</sup> son los AOS: a) dimetil dietoxisilano, dMeTEOS, b) amil trietoxisilano, AmTEOS, c) vinil trietoxisilano, VyTEOS, d) etil trietoxisilano, EtTEOS.**

Para cada alcóxido organosustituido (tabla 2) se prepararon cuatro soluciones. Todas las mezclas se colocan en celdas de plástico, se cubren con papel *parafilm*, y se registra su espectro UV-Vis durante todo el proceso de gelación, es decir un periodo de 3 meses. Una vez que los geles se empiezan a contraerse y se despegan de las paredes de las celdas, se perfora el papel *parafilm* permitiendo el secado a temperatura ambiente, durante tres semanas, después se secan por tres días a 125° C y finalmente por un día a 225° y 325° C.

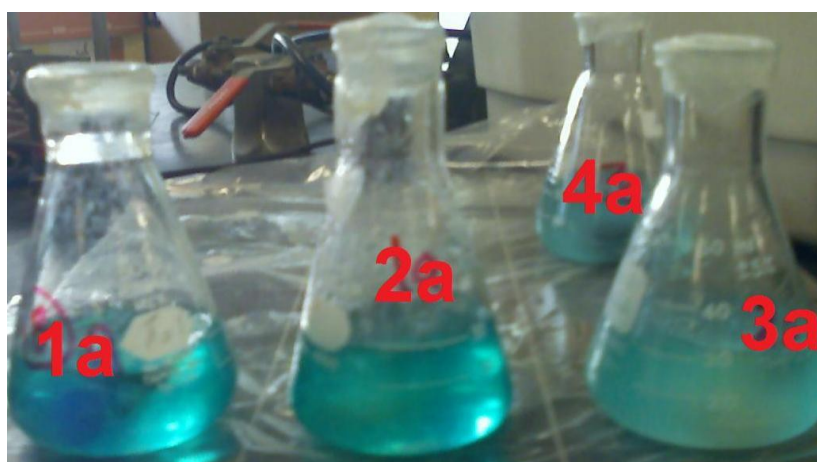


# CAPITULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 3.1 XEROGELES DE SILICE CON DIMETIL DIETOXISILANO

Se prepararon 4 mezclas con porcentajes de 0,1, 2 y 4 % de dMeTEOS se observan en la figura 13. Cada mezcla se colocó en celdas de plástico y se cubrieron con *parafilm* y su evolución se sigue mediante espectroscopia UV-Vis durante todo el proceso.



*Figura 13. Fotografía de las mezclas gelificantes utilizando dMeTEOS*

Del seguimiento por espectroscopia UV-Vis podemos comentar:

#### 3.1.1 Gel con 2 % de dimetil dietoxisilano.

Los espectros del seguimiento UV-Vis de la m3.a ( con 2% de dMeTEOS) se observan dos señales en 691 y 671 nm (fig. 14), sin embargo en el transcurso de la gelación se pierden y son sustituidos por la banda característica, de la (OH)AITSPc, la banda  $Q_{II}$  con un máximo de absorción en 681 nm, como si la molécula sonda

estuviera en un ambiente de polaridad entre metanol y agua . Así mismo se observan señales de absorción en 613 y 651, típicas de la (OH)AITSPc monomérica. Hay una señal que se localiza en 352 nm que corresponde a la banda de Soret. Al inicio del monitoreo la mezcla se visualiza de color lila y el final con color azul, aquí se observe la variación de la absorbancia y a veces el desplazamiento de las señales registradas por una o 2 unidades. Pero durante todo el proceso no se observan señales de formación de agregados o de dímeros vía puente oxo ( $\mu$ -oxo).

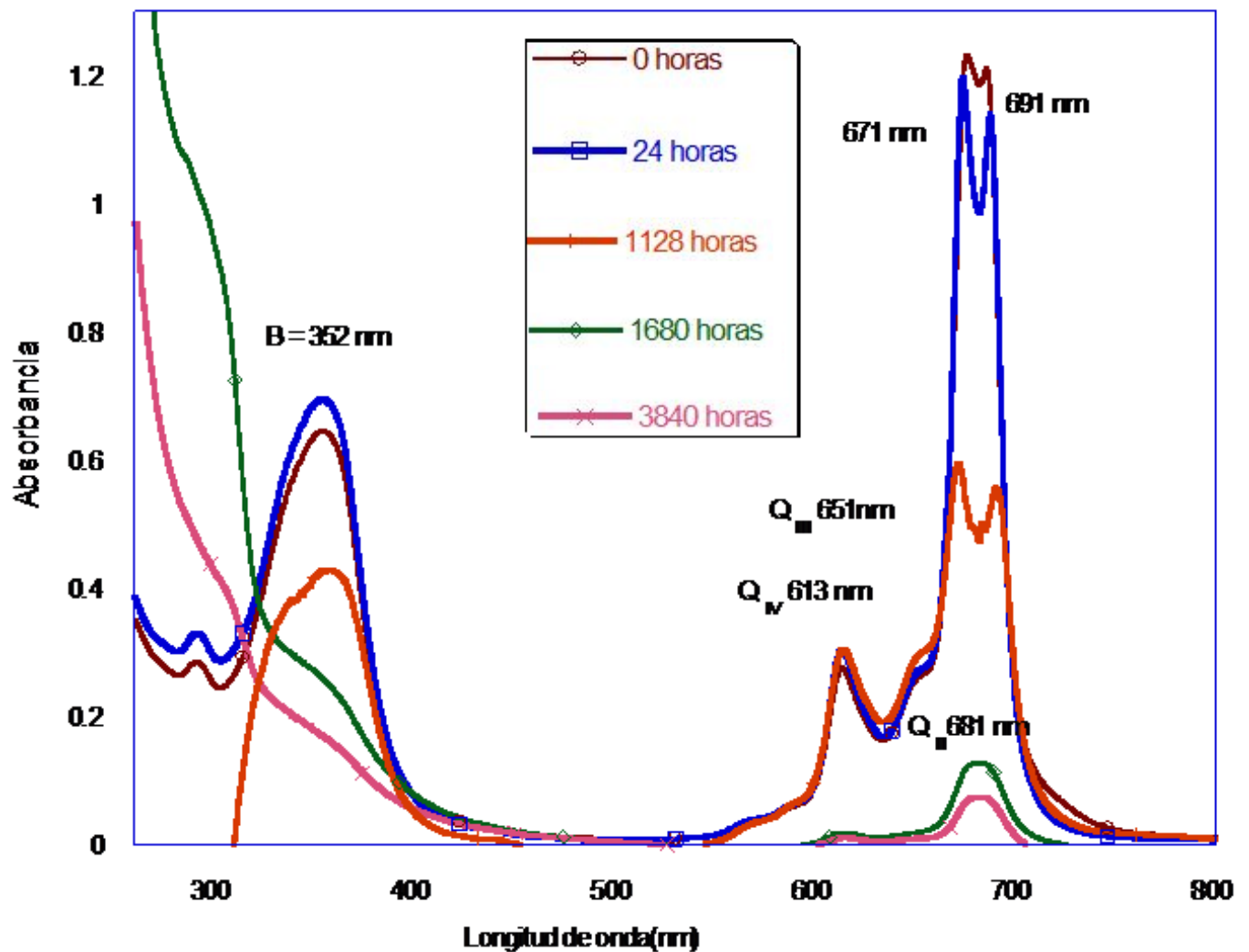
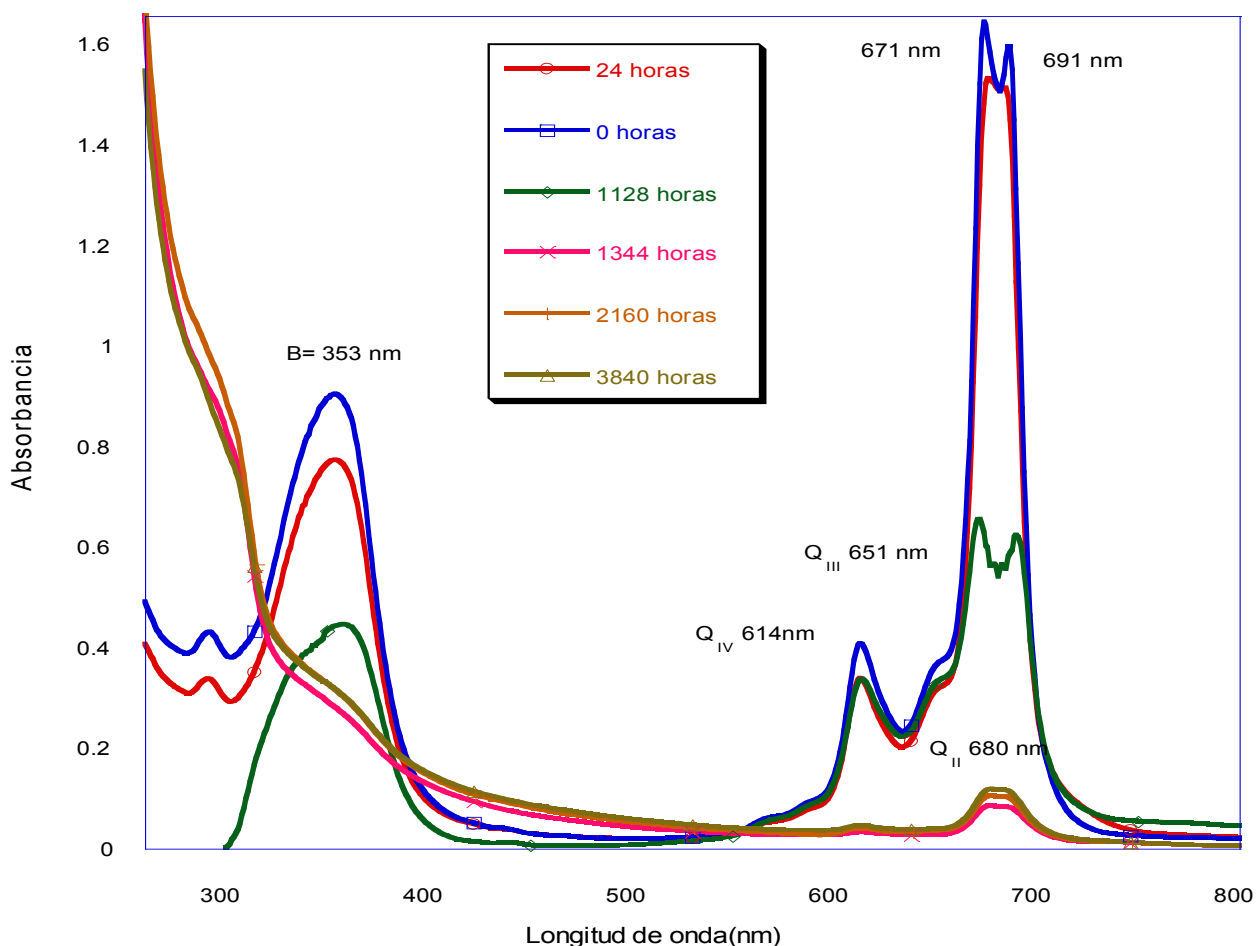


Figura 14. Seguimiento de los espectros UV-Vis del gel preparado con 2% de dMeTEOS

### 3.1.2 Gel con 4 % de dimetil dietoxisilano (dMeTEOS)

En la figura 15, se ven los espectros del seguimiento UV-Vis de la *m4.* ( con 4% de dMeTEOS ), al inicio del monitoreo se observan dos señales con absorbancias registradas en 691 nm y 671 nm, que igualmente son sustituidos por la banda característica, de la (OH)AITSPc, con un máximo de absorción en 680 nm correspondiente a la banda Q<sub>II</sub> y la señal a 614 nm, es decir la especie (OH)AITSPc se comporta como si estuviera en la polaridad entre etanol y formamida.

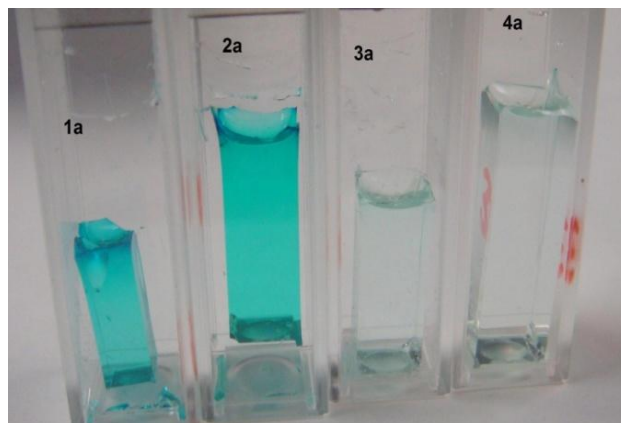


**Figura 15.** Seguimiento de los espectros UV-Vis del gel preparado con 4 % de dMeTEOS.

La drástica disminución en la absorbancia sugiere que la presencia de los dos sustituyentes metil en el AOS, facilita el proceso de degradación [2] de la especie (OH)AITSPc atrapada en los poros del xerogel formado y que las dos bandas de 691 y 671 nm se deben a zonas de diferente polaridad.

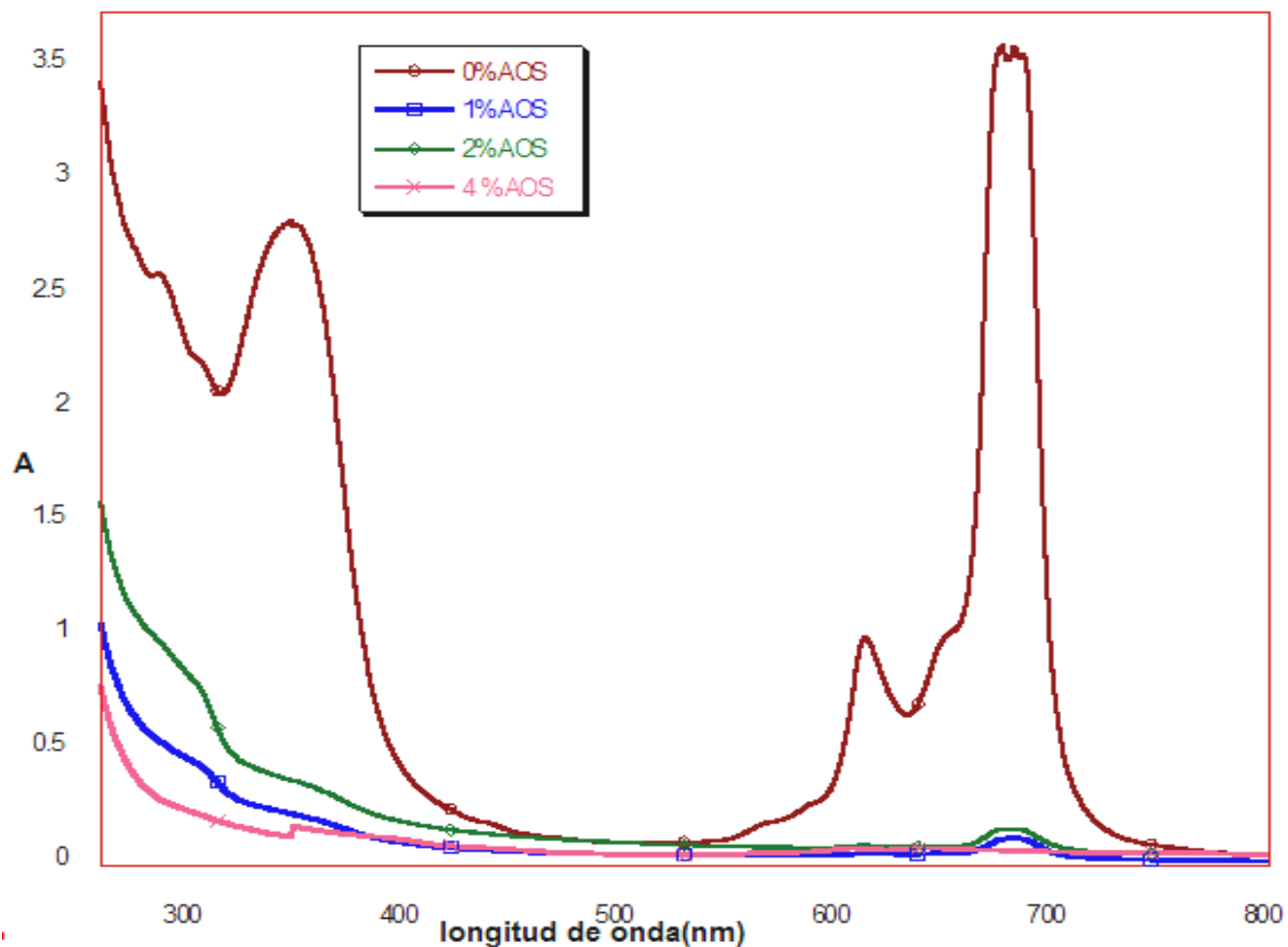
### 3.1.3 Xerogeles con dMeTEOS en la etapa final.

En la figura 16, se observa la fotografía de los xerogeles con 0,1, 2, 4% de dMeTEOS. En esta imagen se observa que solo el xerogel que contiene el 0 % de dMeTEOS conserva el color, mientras que aquellos con porcentajes de 1, 2 y 4 % lo pierden en el proceso de gelificación. Esta pérdida de color es un proceso de destrucción oxidativa del macrociclo, que involucra especies como -OH, -OR, sobre todo O<sub>2</sub>, fenómeno que relaciona la generación de oxígeno.



**Figura 16.** Fotografía de las xerogeles utilizando dMeTEOS

En los espectros UV-Vis (figura 17) obtenidos al término del proceso de gelificación se observan las señales que son características de los monómeros de (OH)AITSPc como son; la banda Q<sub>II</sub> con un máximo de absorción en 680 nm y en 648 nm, la señal en 348 nm corresponde a la banda de Soret.



**Figura 17.** Espectros UV-Vis de los xerogeles finalmente obtenidos y preparados con 0, 1, 2, 4 % de dMeTEOS.

De la espectroscopia UV-Vis podemos decir que a medida que se incrementa la concentración de AOS, hay una disminución en las absorbancias de las señales características de los monómeros de (OH)AITSPc. Los xerogeles ya secos se tratan térmicamente, primero a temperatura 125° C por tres días y finalmente a 225°C y 325°C por 24 hrs., y se caracterizan por espectroscopia infrarrojo cercano (NIR).

### 3.1.3.1 Caracterización por espectroscopia NIR de xerogeles preparados con *dMeTEOS*

La figura 18 observamos el espectro NIR de los xerogeles cuando han sido secados a 125°C. En ella se puede observar, la señal de 1896 nm que nos indica la presencia de agua físisorbida, también encontramos las señales a 1366, 1896 y 2193 nm atribuidas a los grupos Si-OH adyacentes y superficiales que interactúan con el agua mediante enlaces puente de hidrógeno. También se observan pequeñas bandas en 1696, 1738, 2286 y 2361 nm que se atribuyen a los grupos *metil* del alcóxido organosustituido, lo que prueba su presencia en los xerogeles formados.

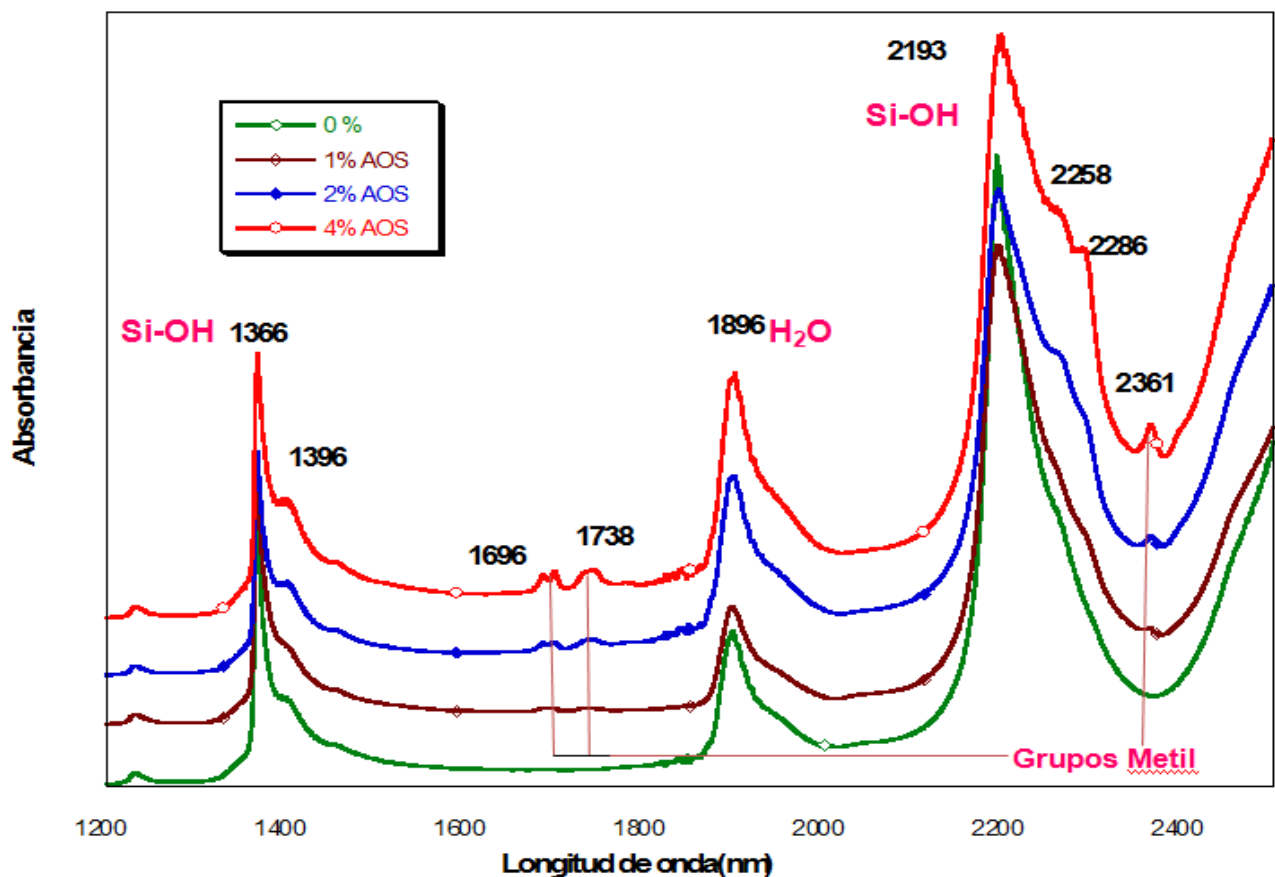
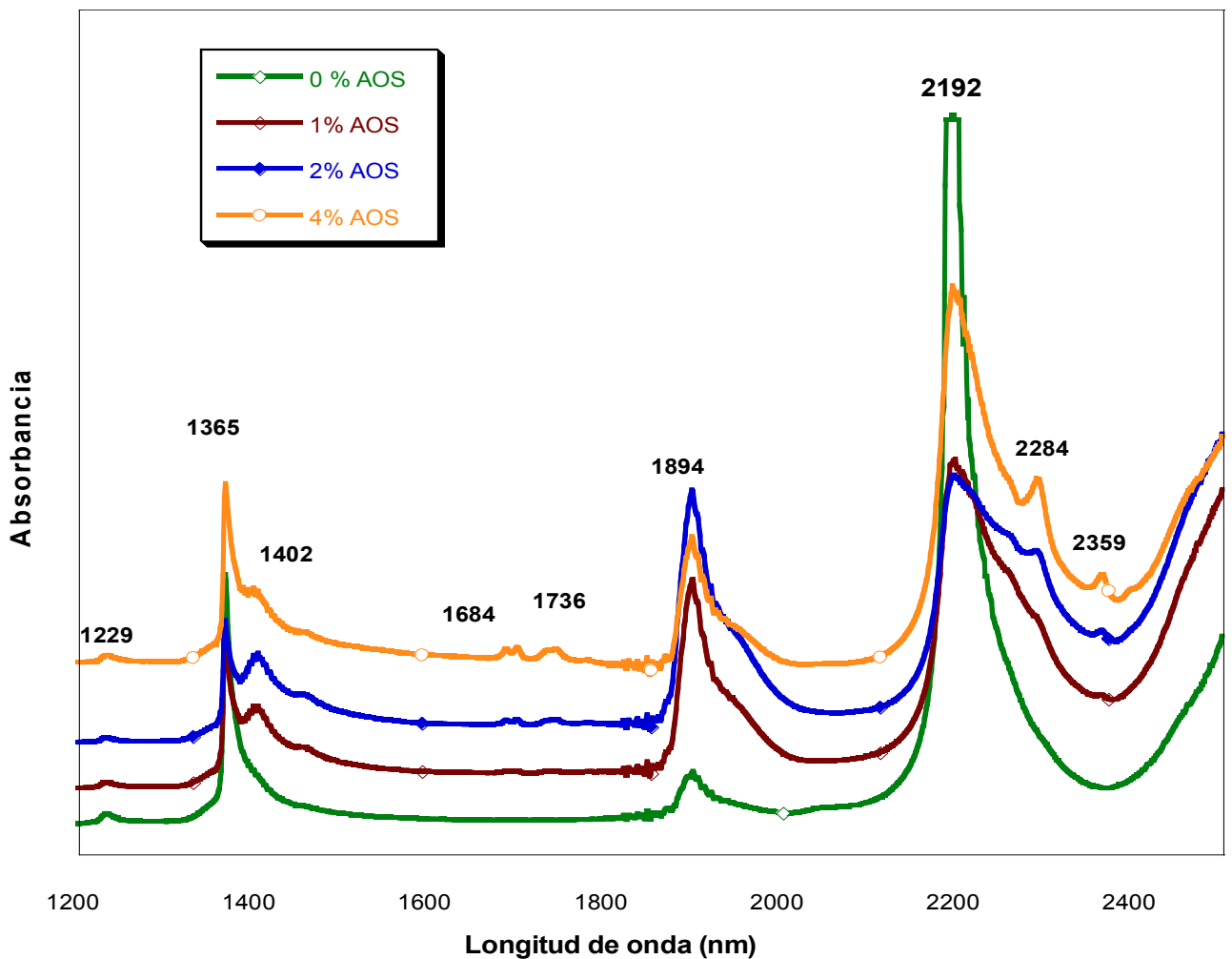


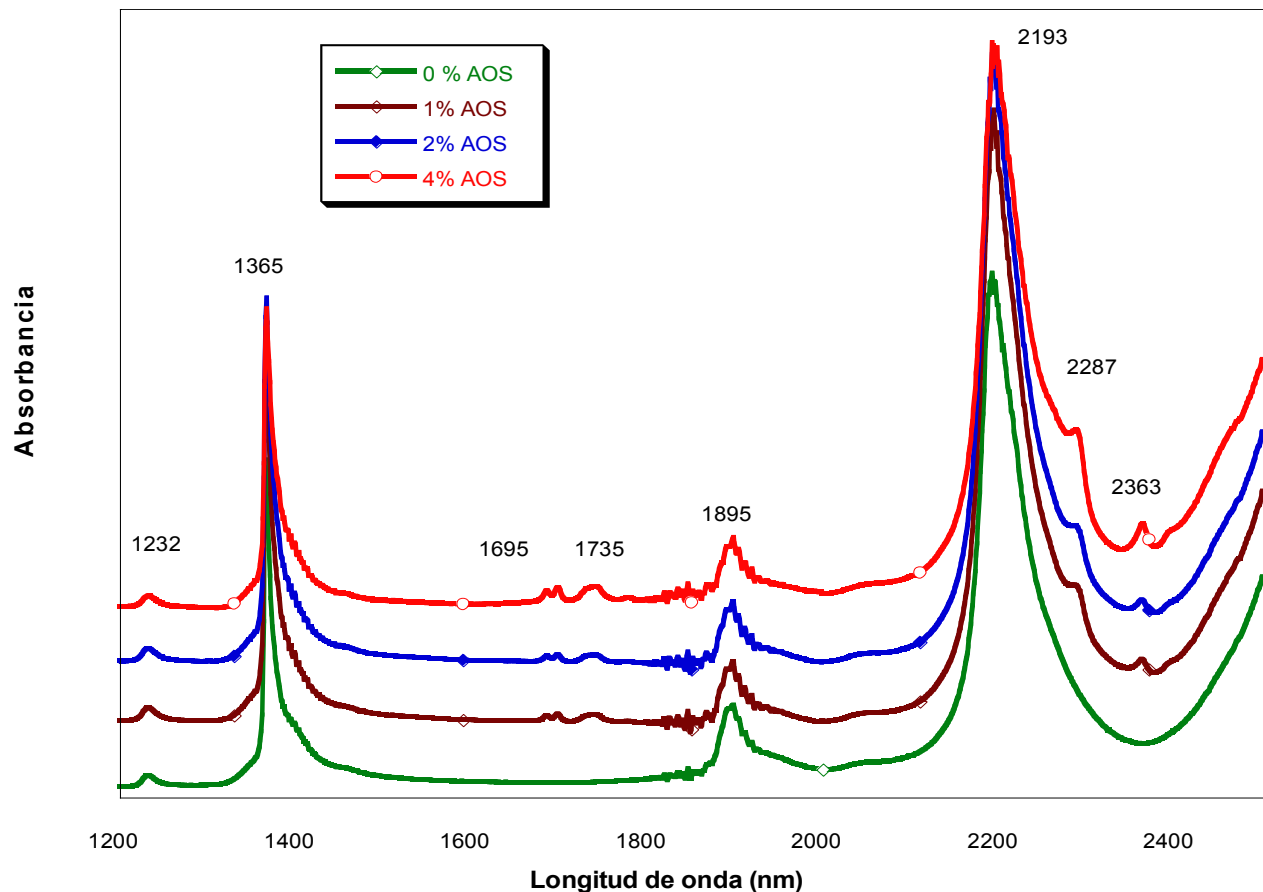
Figura 18. Espectros NIR de los xerogeles con 0, 1, 2, 4 % de *dMeTEOS* tratado térmicamente a 125°C.

Cuando los xerogoles se han tratado térmicamente a 225°C se obtiene nuevamente su espectro NIR (figura 19). En esta figura se observa una señal que corresponde al volumen de agua fisisorbida en 1894 nm pero su intensidad disminuyó como se esperaba debido al incremento en la temperatura sugiriendo remanencia de una cantidad menor de agua en el interior de los poros del gel. Además las bandas en 684, 1736, 2284 y 2359 nm para el xerogel con 2, 4% de *dMeTEOS* se aprecian mejor por el efecto del secado a 225°C.



**Figura 19.** Espectros NIR de los xerogoles con 0, 1, 2, 4 % de *dMeTEOS* tratado térmicamente a 225°C.

En la figura 20 se muestran los espectros NIR de las muestras después de ser tratadas a la temperatura de 325°C. en este caso la señal asignada al volumen de agua físisorbida se ha desplazado a 1895 nm y su intensidad disminuyó notablemente por el aumento de temperatura. La señal en 2193 nm asignada a los grupos Si-OH fue desplazada algunas unidades. En 1365 nm se observa una señal bien definida y aguda, característica de los enlaces Si-OH superficiales y adyacentes. Las señales que se atribuyen a los grupos metil del alcoxido en 2363, 2287 nm, se aprecian mejor en esta grafica cuando los xerogeles han sido tratados térmicamente.

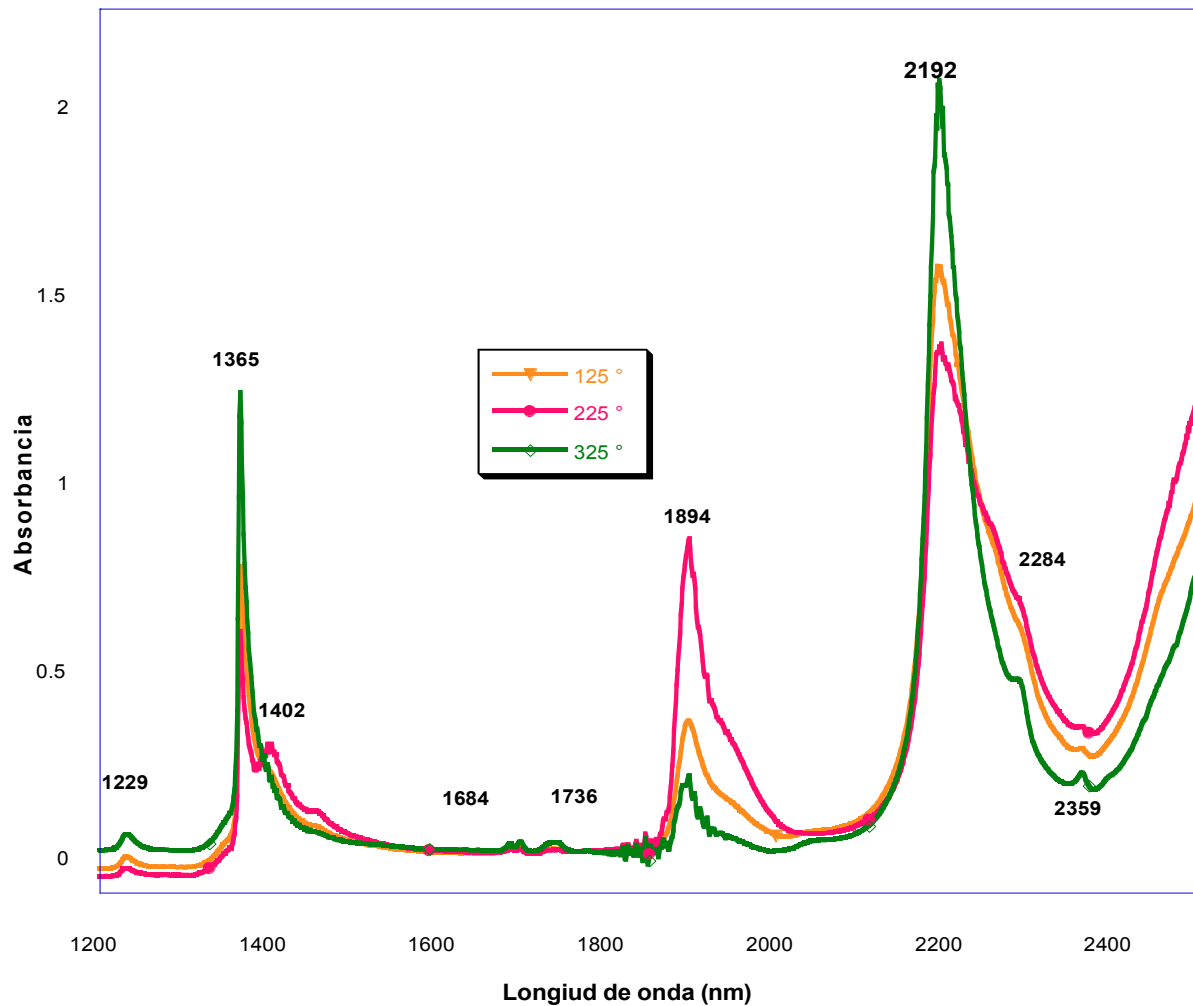


**Figura 20.** Espectros NIR de los xerogeles con 0, 1, 2, 4 % de dMeTEOS tratado térmicamente a 325°C.



### 3.1.3.2 Espectroscopia NIR del xerogel con 1 % de dMeTEOS.

Los xerogeles preparados con varios porcentajes de dimetil dietoxisilano podemos comentar:



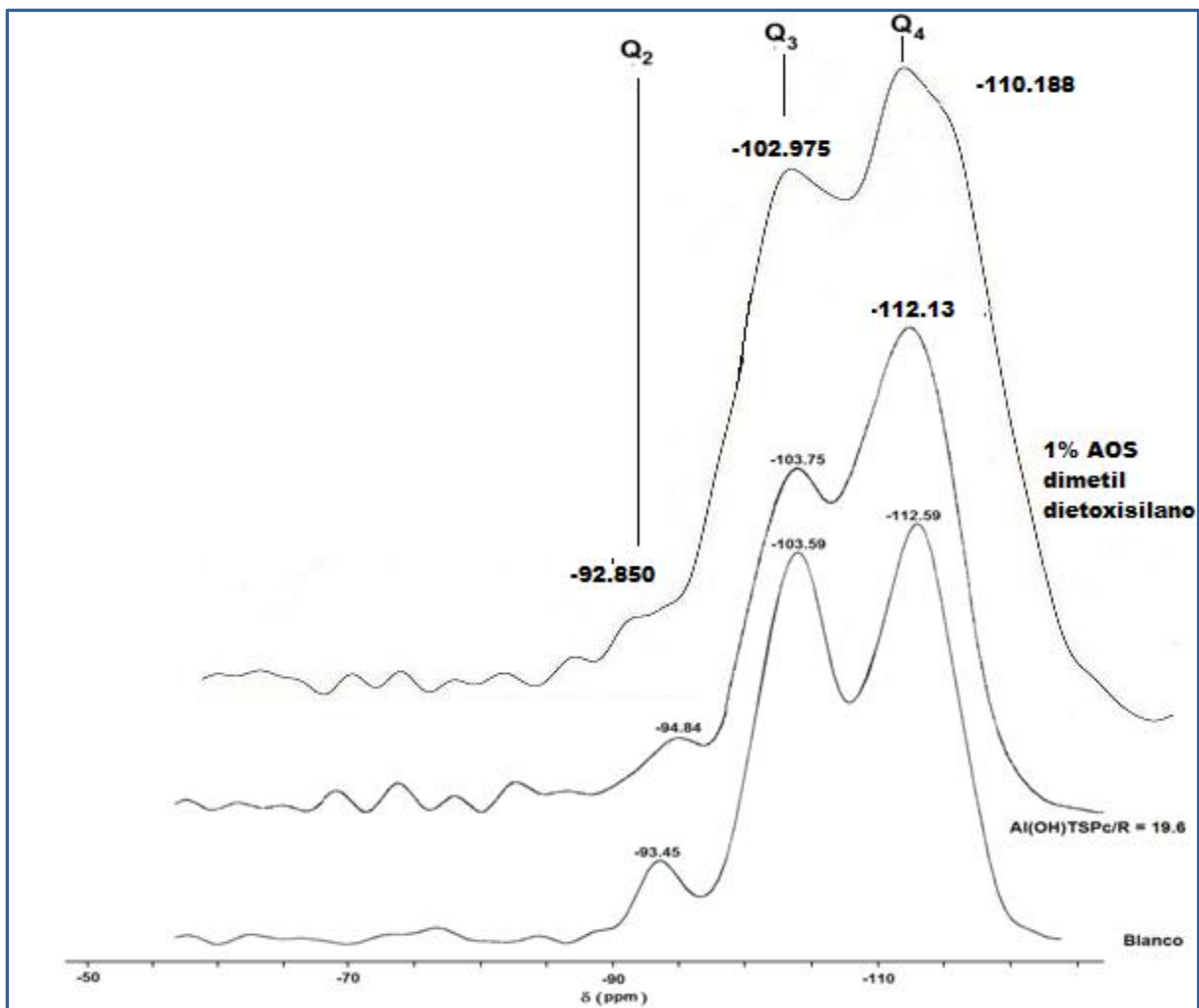
**Figura 21.** Espectros NIR del xerogel con 1 % de dMeTEOS tratado térmicamente a 125°, 225°, 325°C.

En la figura 21 vemos el espectro NIR del xerogel con 1 % de MeTEOS secado a las temperaturas de 125°, 225°, 325. En este espectro se observan las señales a 1365, 1894 y 2192 nm, atribuidas a los grupos Si-OH adyacentes. La señal en 1894

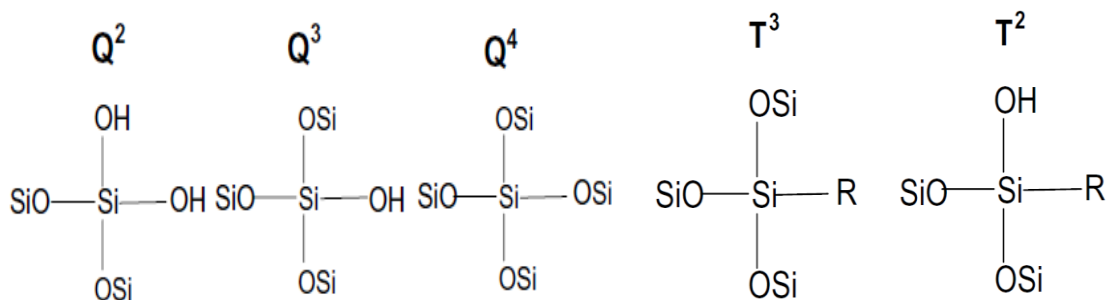
asignada al volumen de agua físisorbida disminuye de intensidad a medida que incrementamos la temperatura de secado de los xerogeles, lo que sugiere una cantidad menor de agua en el interior de los poros del gel. Además las bandas a 1365 nm se observan más intensas y agudas, como si la pérdida de agua facilitara dichas absorciones. Las señales en 2284 y 2359 nm que se atribuyen a los grupos *metil* del alcóxido organosustituido, son mayormente apreciadas en los Xerogeles con 2 y 4% AOS utilizado en la preparación de la matriz del gel. Este resultado es importante porque la concentración de alcóxido *organo* sustituido utilizado es tal que permite observar estas señales en la región del NIR y confirma la presencia de estos grupos alquil en la estructura del xerogel.

### 3.1.3.3 Analisis de RMN de $^{29}\text{Si}$ .

En la figura 22 se observa el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  del xerogel de referencia preparado con la relación  $R = 19.6\eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{TEOS}}$  (blanco). En este espectro se observan tres bandas principales a los desplazamientos químicos( $\delta$ ) de -112.59, -103.59 y -93.45 ppm, las cuales se asignan a grupos siloxano-silanol de tipo  $Q_4$ ,  $Q_3$  y  $Q_2$ , respectivamente[53], y que resultan de las reacciones de hidrólisis condensación. Las especies  $Q_4$  corresponde a núcleos de silicio unidos vía puentes oxo a otros cuatro núcleos de silicio ( $\text{Si}(-\text{O}-\text{Si}-)_4$ ). Las especies  $Q_3$  son núcleos de silicio unidos a otros tres silicios vía puentes oxo y con un grupo hidroxil remanente ( $\text{Si}(\text{OH})(-\text{O}-\text{Si}-)_3$ ) y las especies  $Q_2$  son núcleos de silicio unidos a dos grupos siloxano y dos grupos hidroxil remanente ( $\text{Si}(\text{OH})_2(-\text{O}-\text{Si}-)_2$ ) (Figura 23).



**Figura 22.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de los xerogeles preparados con la relación  $R = 19.6$   $\eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{TEOS}}$  sin molécula alguna atrapada (blanco), con la especie (OH)AITSPc atrapada y de la muestra preparada con 1 % dMeTEOS.

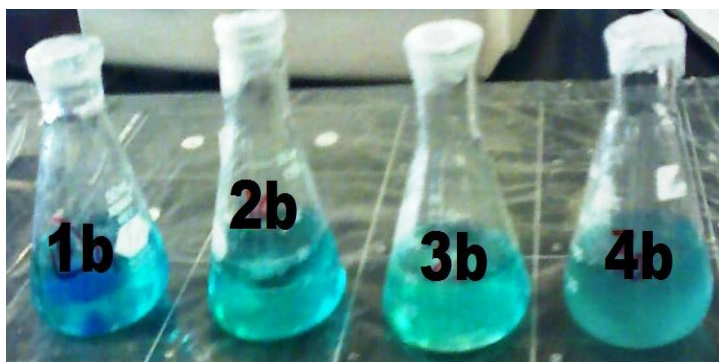


**Figura 23.** Estructura química en torno a núcleos de silicio sustituidos con grupos siloxano, hidróxilo y sustituyentes alquil o arilo.

En el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  (figura 22) la muestra blanco presenta cantidades muy similares de especies  $Q_4$  y  $Q_3$  y una pequeña fracción de especies  $Q_2$  aún después del tratamiento térmico a  $125^\circ\text{C}$ . En el espectro de  $^{29}\text{Si}$  del xerogel preparado con la misma relación  $R = 19.6$  y la especie (OH)AITSPc se observa que en tal caso existe una mayor población de especies  $Q_4$  (-112.13) que de  $Q_3$  (-113.75) y una mínima cantidad de  $Q_2$  (-94.85), lo cual sugiere que la especie macrocíclica (OH)AITSPc favorece la condensación y reducción de grupos silanol remanentes, muy probablemente localizados en su proximidad. Cuando la matriz del xerogel se obtiene a partir de una mezcla de TEOS y 1 % de dMeTEOS (m2a) calcinado a  $325^\circ\text{C}$  se observa una banda más intensa para especies  $Q_3$  a -102.975, una menor para  $Q_4$  a -110.188 y una señal pequeña para especies  $Q_2$  a -92.850. Es decir que la existencia de los grupos metil afecta el proceso de condensación que genera las especies  $Q_4$ .

### 3.2 XEROGELES CON AMIL TRIETOXISILANO (AmTEOS)

Se prepararon 4 muestras con porcentajes 0-4 % de amil trietoxisilano (AmTEOS), figura 24.

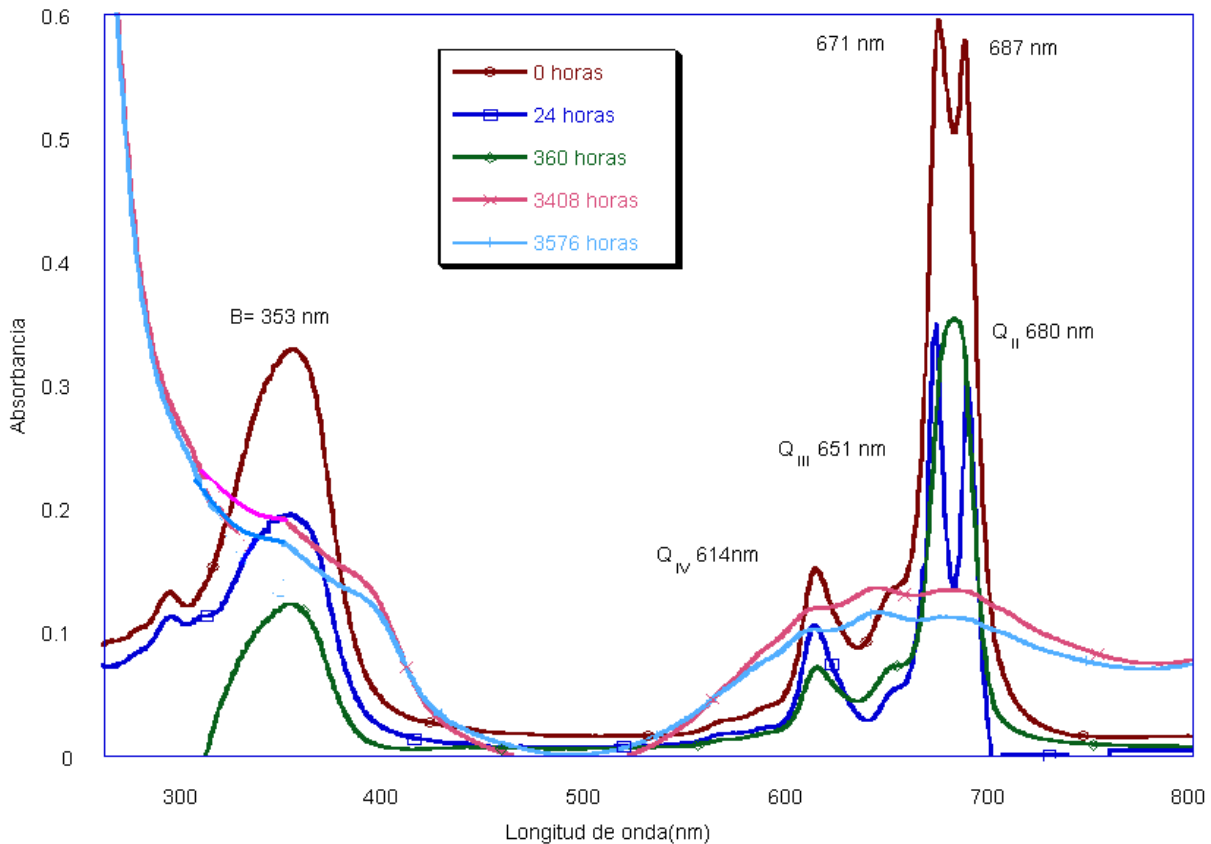


**Figura 24** .Fotografía de las mezclas gelificantes utilizando AmTEOS

### 3.2.1 Gel con 1 % de amil trietoxisilano

En los espectros UV-Vis (fig. 25) del seguimiento de la muestra preparada con 1% de AmTEOS (m2b), se observan 2 señales en 671 y 687 nm nos indica la existencia de un ambiente de polaridad entre agua y dimetilformamida. En el transcurso de la gelación estas señales se convierten en una sola con un máximo de absorción en 680 nm, que corresponde a la banda  $Q_{II}$ . Al final del proceso se observa una banda  $Q_{III}$  a 651 nm, la señal pequeña en 614 y la banda de Soret en 353 nm, señales características de Al(OH)TSPc dimérica o bien de dímeros  $\mu$ -oxo.

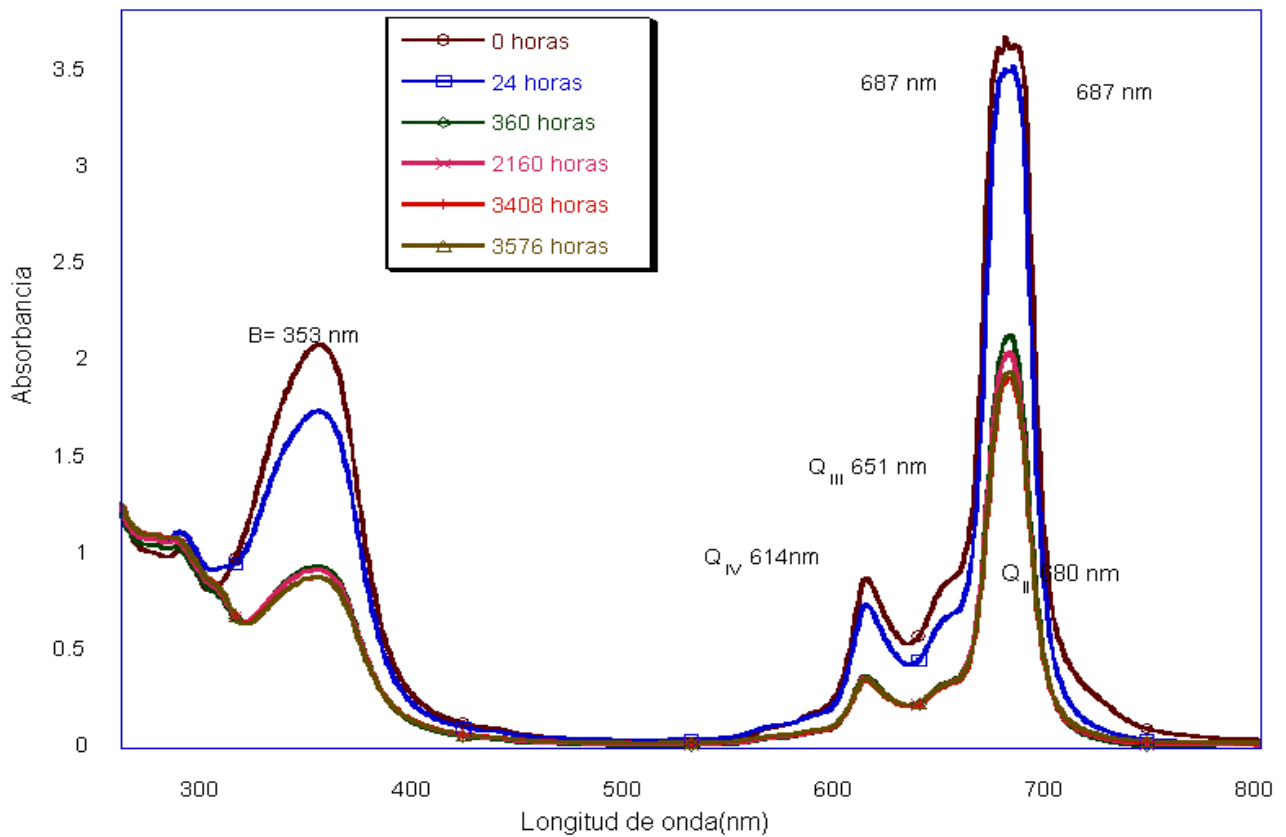
Parece ser que la presencia de alcóxido, AmTEOS en el xerogel facilita la formación de agregados o dímeros  $\mu$ -oxo y posiblemente la degradación de la especie (OH)AITSPc.



**Figura 25.** Seguimiento de los espectros UV-Vis del gel preparado con 1 % de AmTEOS

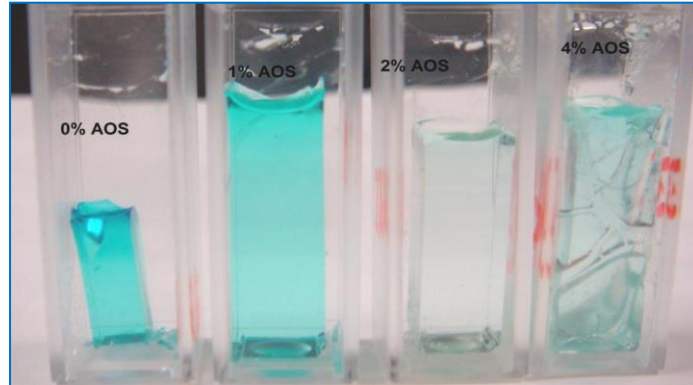
### 3.2.2 Gel con 2 % de AmTEOS

Cuando se preparan xerogeles (figura 26) con el 2 % de AmTEOS se observa un patrón similar de bandas, pero no se observa la doble señal de máxima absorción como en la muestra m2.b, ya que ahora se observa una señal principal en 681 nm como si estuviera en disolución con polaridad similar a la de etanol. Esta señal a 681 nm disminuye durante el proceso de gelificación pero no se desplaza. En general el espectro mantiene su forma durante todo el espectro, sugiriendo que la especie (OH)AITSPc se mantiene bien disuelta y en forma monomérica.



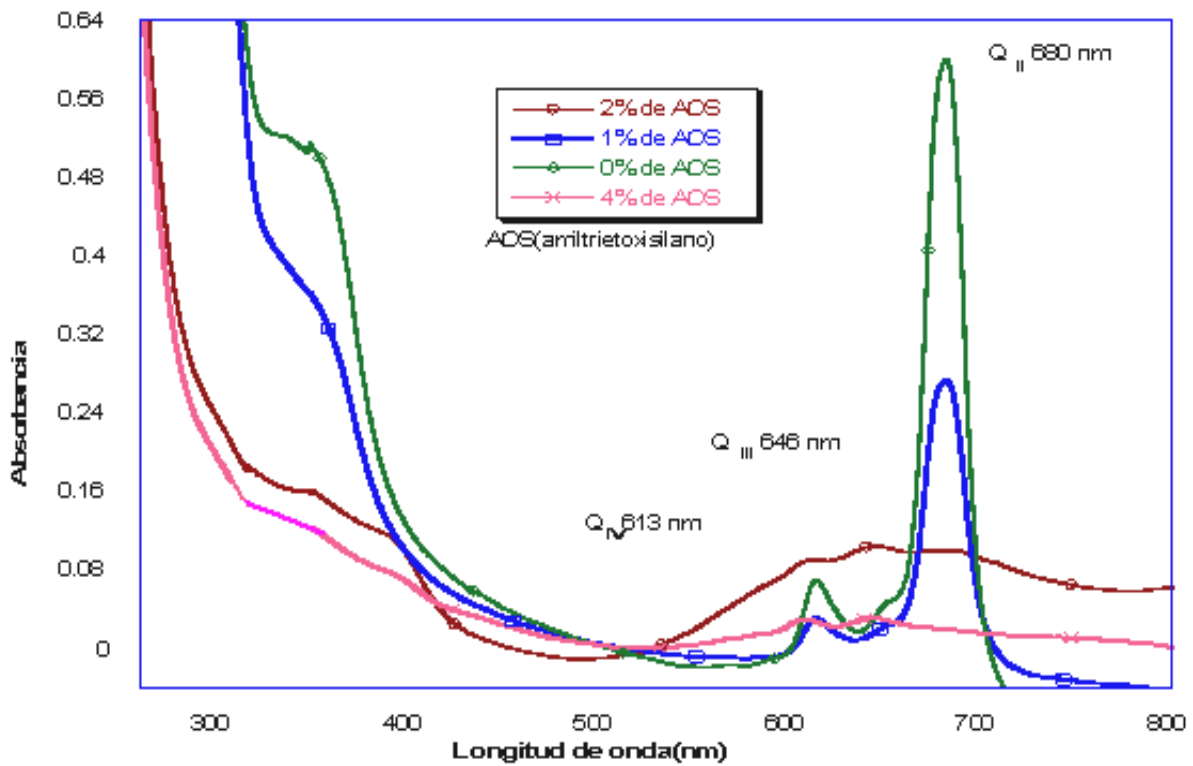
**Figura 26.** Seguimiento de los espectros UV-Vis del gel obtenido del gel con 2 % de AmTEOS

### 3.2.3 Xerogeles con AmTEOS en la etapa final



**Figura 27.** Fotografía de las xerogeles utilizando AmTEOS

En la figura 27 observamos una fotografía para los xerogeles que fueron preparados con amil trietoxisilano. La degradación del color en cada xerogel depende del porcentaje de AmTEOS utilizado.

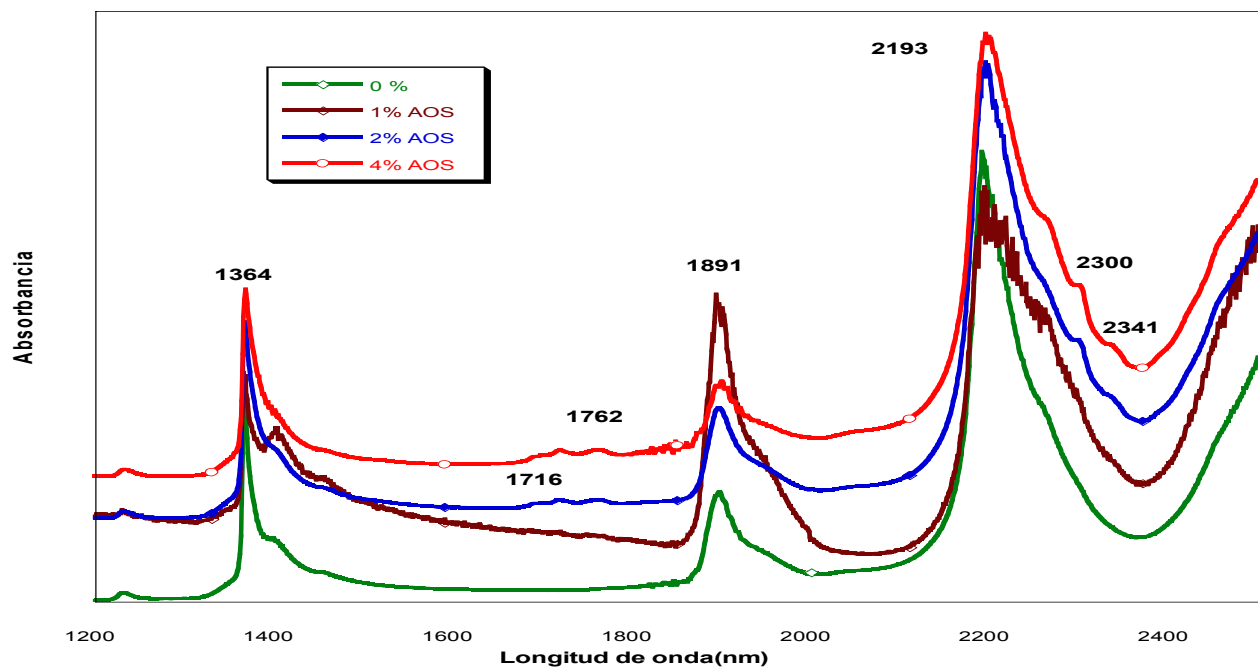


**Figura 28.** Espectros UV-Vis de los xerogeles finalmente obtenidos y preparados con 0, 1, 2, 4 % AmTEOS

En la figura 28 tenemos los espectros UV-Vis de las muestras finales preparadas con AmTEOS. En esta figura observamos que la señal  $Q_{II}$  con un máximo de absorción en 680nm y con polaridad similar a la de etanol y agua. Además se observa las señales que son características de los monómeros de (OH)AITSPc. De la figura 28, podemos decir que a menor cantidad de amil trietoxisilano se disuelve mejor la especie (OH)AITSPc y más intensas las bandas de su espectro UV-Vis. Es decir la especie se encuentra mejor disuelta en el interior de los poros del gel.

### 3.2.3.1 Caracterización por espectroscopia NIR de los xerogeles preparados con AmTEOS.

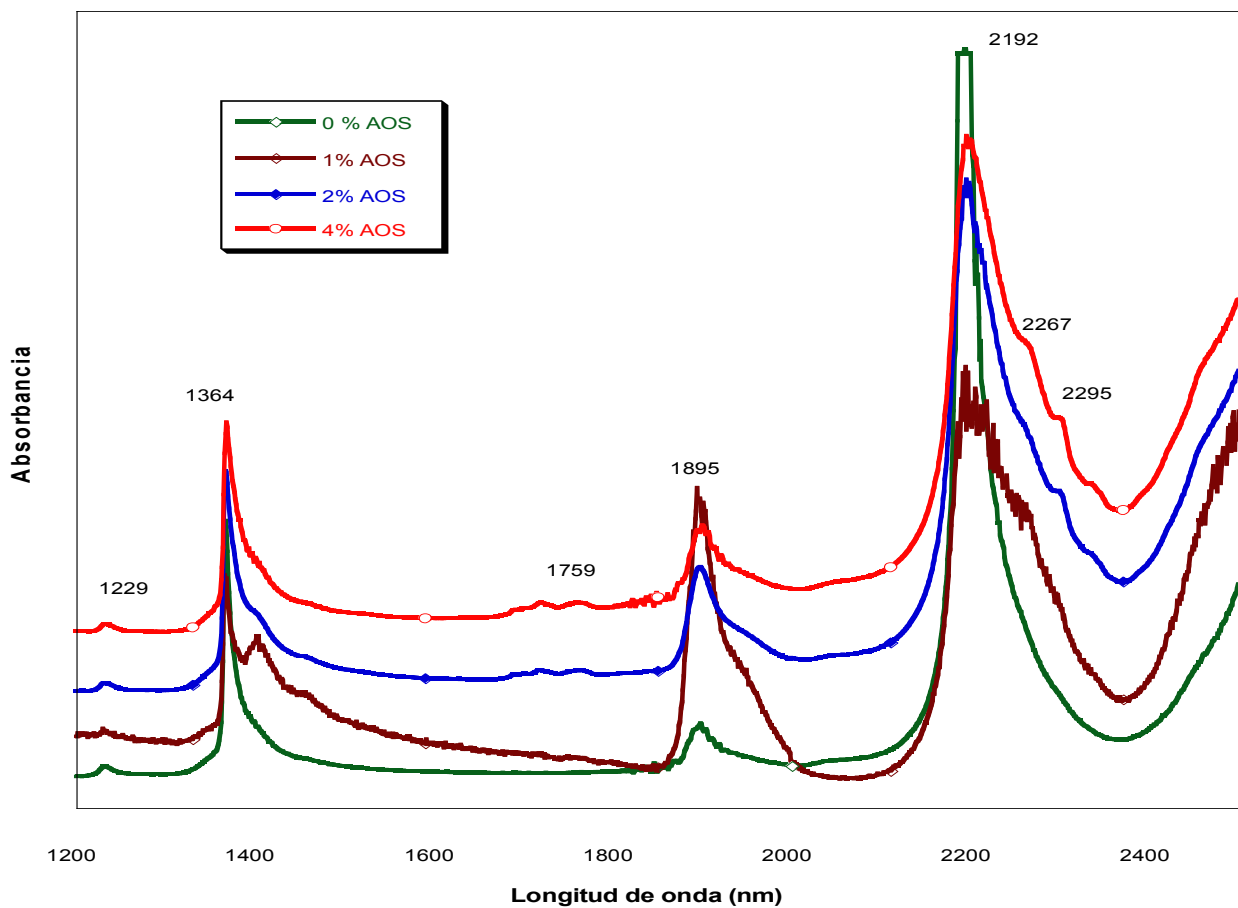
Las figuras 29, 30, 31 nos muestran los espectros de NIR de los Xerogeles preparados con AmTEOS tratados térmicamente a 125, 225, 325°C respectivamente.



**Figura 29.** Espectros NIR del xerogel con 0, 1, 2, 4 % de AmTEOS a 125°C.

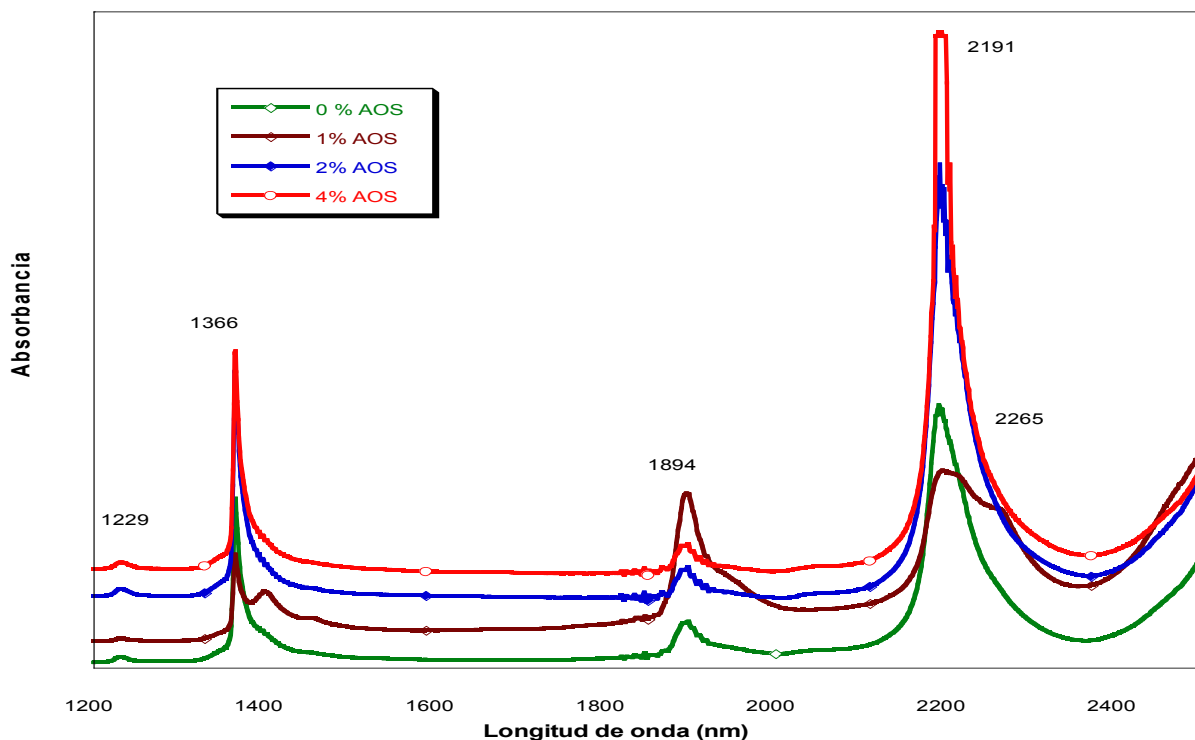


En la figura 29 observamos el espectro de NIR de los xerogeles secados a 125°C, se observan las bandas en 1364, 1891 y 2193 nm, atribuidas a los grupos Si-OH adyacentes y superficiales interaccionando con el agua, vía puentes de hidrogeno. Además observamos las señales en 2300, 2341 y 1762 que pertenecen a los grupos amilo. Cuando la temperatura es de 225°C(figura 30), observamos que la señal correspondiente a agua fisisorbida ahora en 1895 tiene menor intensidad y la señal característica de los grupos Si-OH se ha desplazado a 2192 nm. Así mismo la banda en 1759 nm se aprecia en las muestras preparadas con 2 y 4 % de AmTEOS.



**Figura 30.** Espectros NIR del xerogel con 0, 1, 2,4 % de AmTEOS a 225°C.

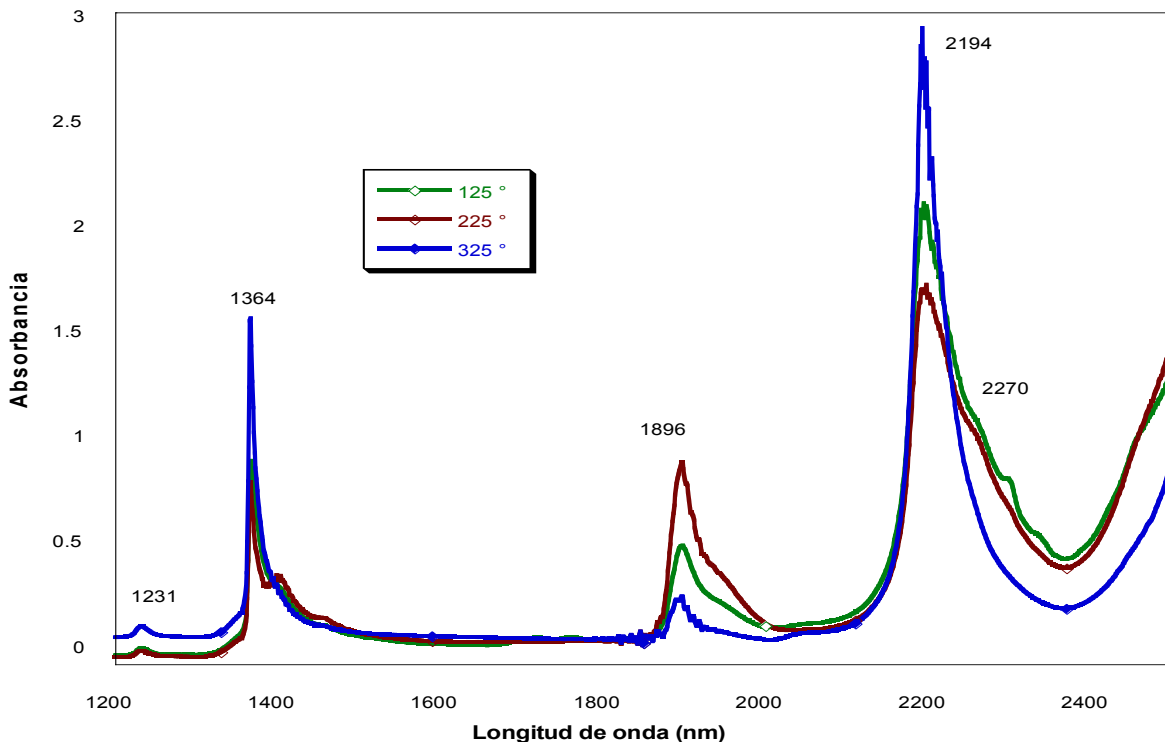
Las señales que indicaban la presencia de los grupos amilo notablemente apreciadas en las figuras 29 y 30, ya no se observan cuando el tratamiento térmico es de 325°C (figura 31). Es decir el aumento en la temperatura afecta a nuestros xerogeles, disminuyendo la intensidad de la señal de grupos Si-OH en 1894 nm y al parecer propiciando eliminación de los grupos alquil de la matriz del gel. Así mismo las bandas a 1366 y 2191 se observan más agudas debido a que los enlaces -Si-OH superficiales interaccionan con una menor cantidad de agua. Es de notar que las bandas son más agudas cuando el gel se preparó con mayor % de AmTEOS. Es decir que el AmTEOS puede estar favoreciendo la existencia de más cantidad de -Si-OH superficiales.



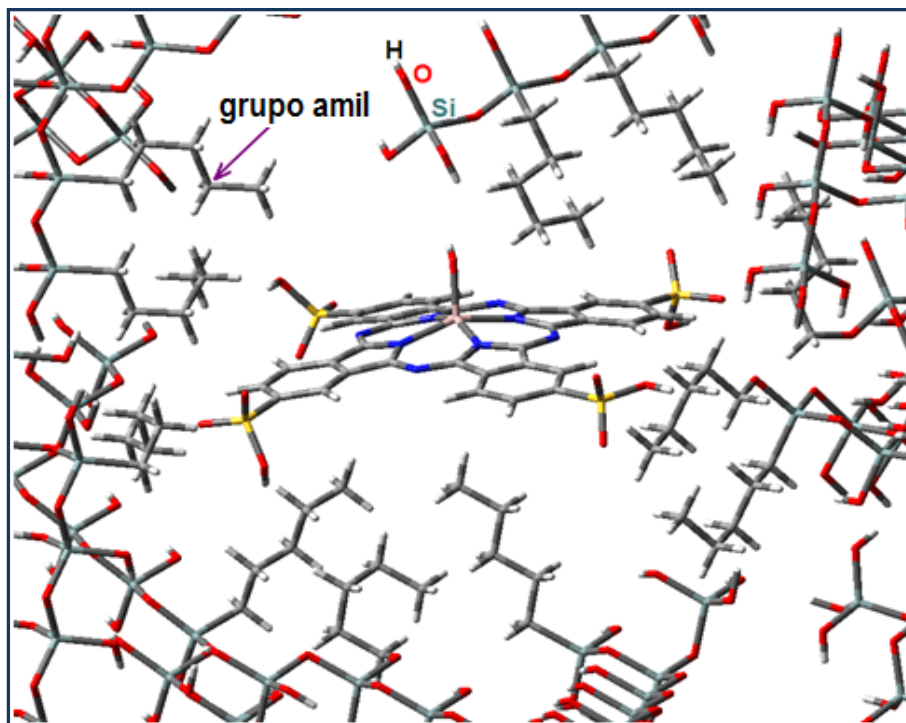
**Figura 31.** Espectros NIR del xerogel con 0, 1, 2,4 % de AmTEOS a 325°C.

### 3.2.3.2 Espectroscopia NIR del xerogel con 2 % de AmTEOS

En la figura 32 se muestra el espectro NIR del xerogel con 2 % de AmTEOS tratado térmicamente a 125°, 225°, 325°. En este espectro se observan las señales a 1364, 1896 y 2194 nm las cuales son atribuidas a los grupos Si-OH adyacente y superficiales (fig. 33). La señal en 1894 nm asignada al volumen de agua físisorbida disminuye de intensidad a medida que incrementamos la temperatura de secado de los xerogeles, indicando la disminución de cantidad de agua en el interior de los poros del gel. La presencia de pequeñas bandas en 2270 nm es observada cuando tenemos una temperatura de 125°C, conforme aumentamos la temperatura esta señal ya no se aprecia, sobre todo después del tratamiento a 325°C.



**Figura 32.** Espectros NIR del xerogel con 2 % de AmTEOS tratado térmicamente a 125°, 225°, 325°C.

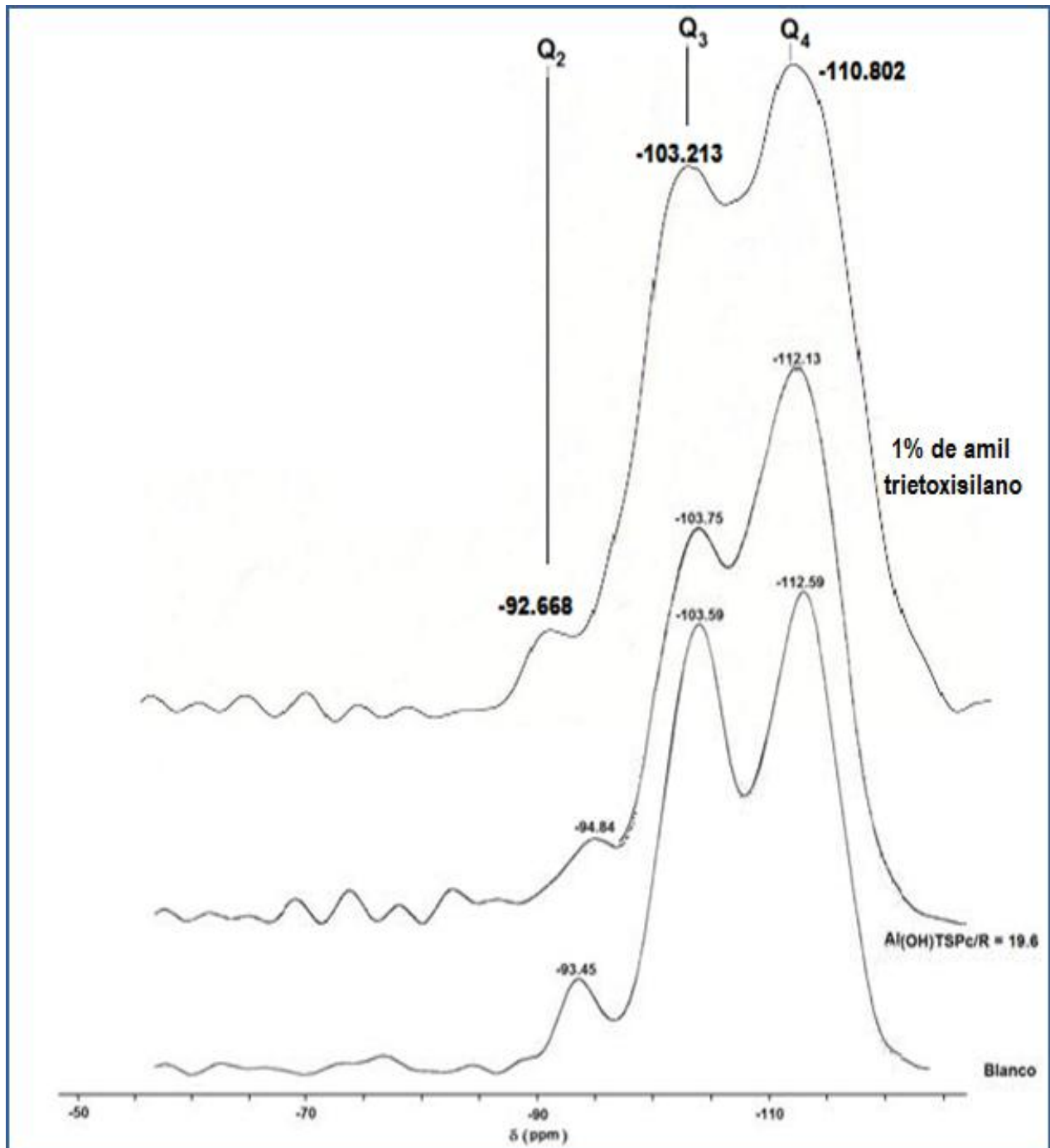


**Figura 33.** Situación hipotética de la (OH) AITSPc, atrapada en un xerogel preparado con TEOS y AmTEOS.

### 3.2.3.3 Análisis de RMN de $^{29}\text{Si}$

En la figura 34 se observa el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  del xerogel de referencia o blanco preparado con la relación  $R = 19.6\eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{TEOS}}$ . En este espectro se observan tres bandas principales a los desplazamientos químicos de -112.59, -103.59 y -93.45 ppm, las cuales se asignan a grupos siloxano-silanol de tipo  $\text{Q}_4$ ,  $\text{Q}_3$  y  $\text{Q}_2$ , respectivamente [53]. El espectro de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra blanco presenta cantidades muy similares de especies  $\text{Q}_4$  y  $\text{Q}_3$  y una pequeña fracción de especies  $\text{Q}_2$  aún después del tratamiento térmico a  $125^\circ\text{C}$ . Cuando la matriz del xerogel se obtiene a partir de una mezcla de TEOS y 1 % de AmTEOS y tratado a  $325^\circ\text{C}$ , se observa una banda  $\text{Q}_3$  a -103.213, una menor para  $\text{Q}_4$  a -110.802 y una señal de regular

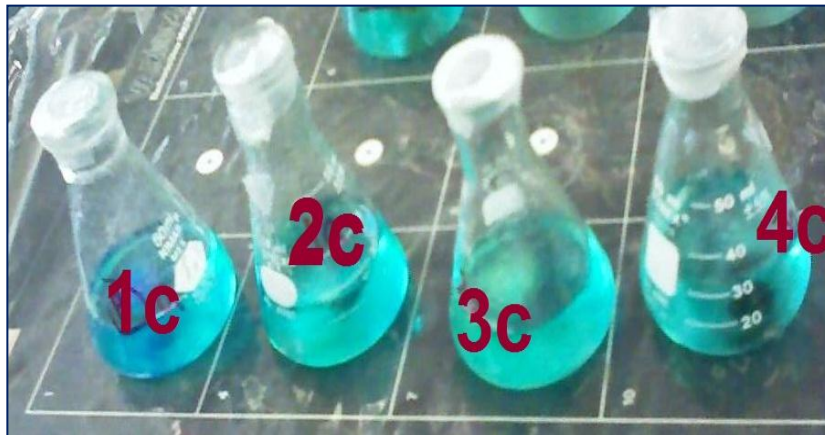
intensidad para especies  $Q_2$  a  $-92.668$ . Este patrón de señales es muy similar al del xerogel preparado con  $R=19.6$  y la especie  $(OH)AITSPc$ .



**Figura 34.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de los xerogel preparados con la relación  $R=19.6 \eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{TEOS}}$  sin molécula alguna atrapada (blanco), con la especie  $(OH)AITSPc$  atrapada y de la muestra m2b preparada con 1 % AmTEOS.

### 3.3 XEROGELES PREPARADOS CON VINIL TRIETOXISILANO (VyTEOS)

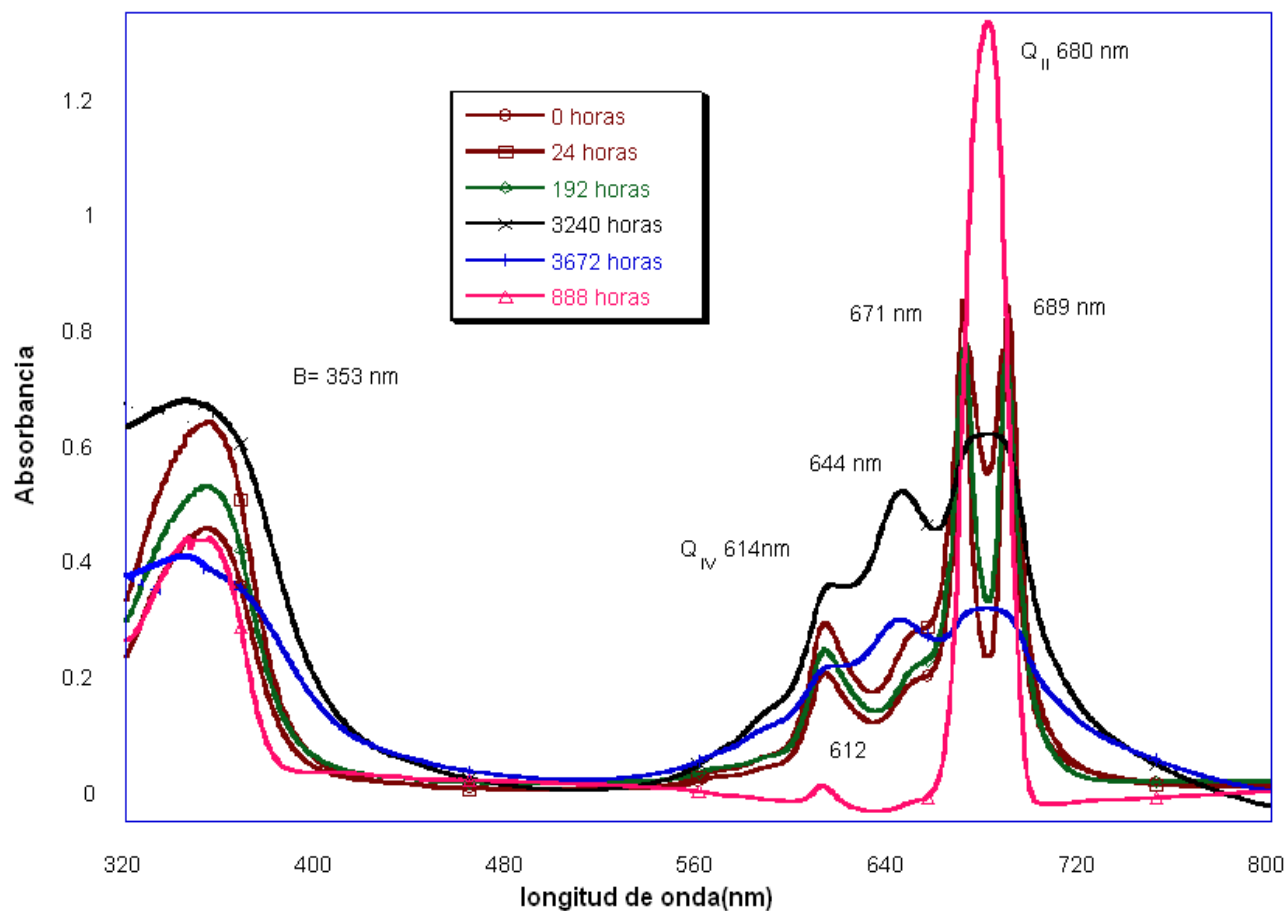
El proceso de homogenizar las soluciones preparadas con vinil trietoxisilano (VyTEOS) fue lento comparado con las mezclas preparadas con otros alcoxidos, el aspecto final de las soluciones es el color azul como se observa en la imagen de la figura 35.



*Figura 35. Fotografía de las mezclas gelificantes utilizando vinil trietoxisilano*

#### 3.3.1 Gel con 2% de VyTEOS

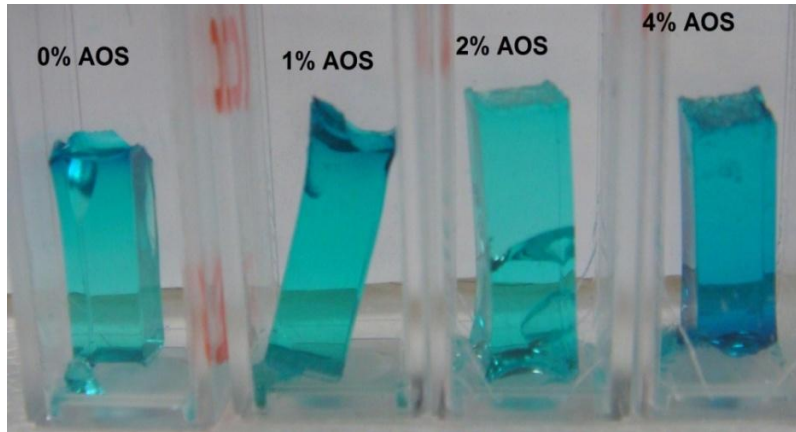
Los espectros del seguimiento UV-Vis de la muestra con 2% de VyTEOS (m3.c), se observan dos señales en 686 y 671 nm en la fig. 36, lo que sugiere una polaridad como la que se presenta entre dimetilformamida y metanol, sin embargo en el transcurso de la gelación son sustituidos por la banda característica, de la (OH)AITSPc monomérica, es decir la banda  $Q_{II}$  con un máximo de absorción en 679 nm, como si estuviera en disolución de metanol o de agua. Al transcurrir el proceso de gelificación se observa la banda a 680 nm disminuida y una señal a 644 y 614 nm, más prominentes y características de dímeros o dímeros  $\mu$ -oxo. Es decir en este caso la presencia del grupo vinil parece favorecer la dimerización de (OH)AITSPc.



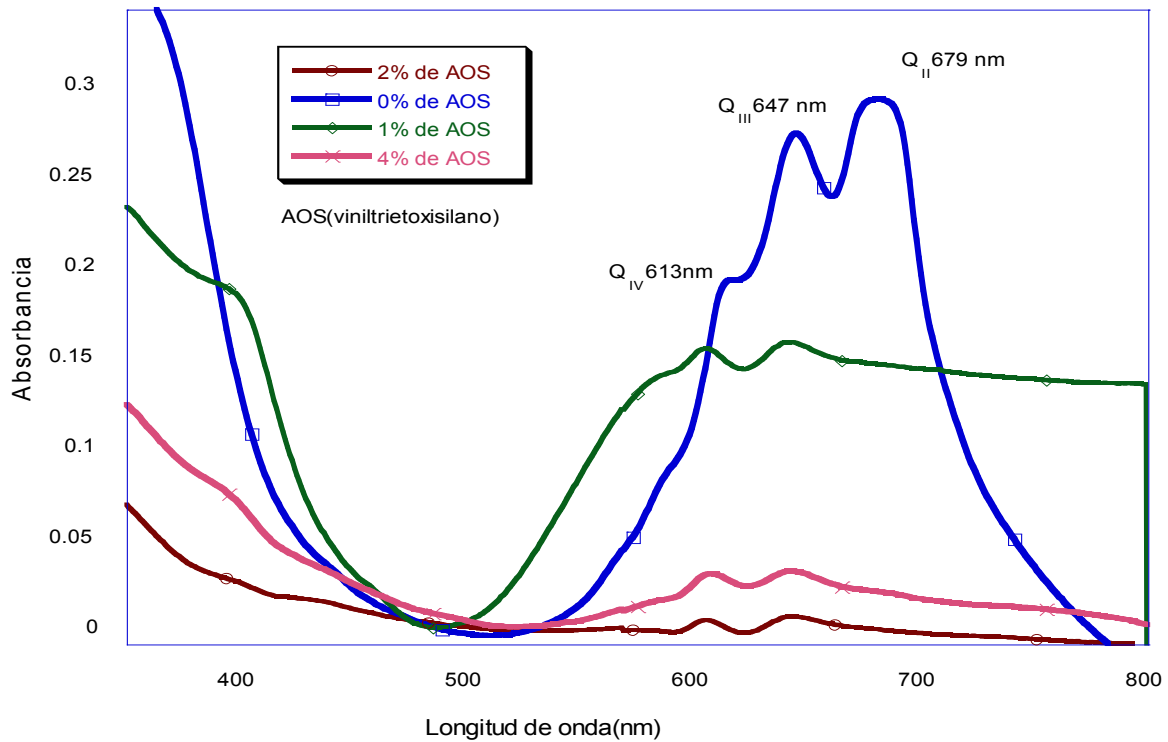
**Figura 36.** Seguimiento de los espectros UV-Vis del gel obtenido con porcentaje de 2% de VyTEOS.

### 3.3.2 Xerogeles con VyTEOS en la etapa final

En los xerogeles con VyTEOS es interesante la apariencia final pues no hay cambio de color, a diferencia cuando se usan otros alcóxidos organosustituidos. También se observa que los xerogeles con porcentajes de 2 y 4 % de VyTEOS presentan fracturas al final de la gelificación. En el transcurso de la gelificación de cada muestra, destaca el hecho de que hay una disminución en las absorbancia, cuando hay mayor porcentaje de VyTEOS en el xerogel (figura 37).



**Figura 37.** Fotografía de las xerogeles utilizando VyTEOS como AOS.



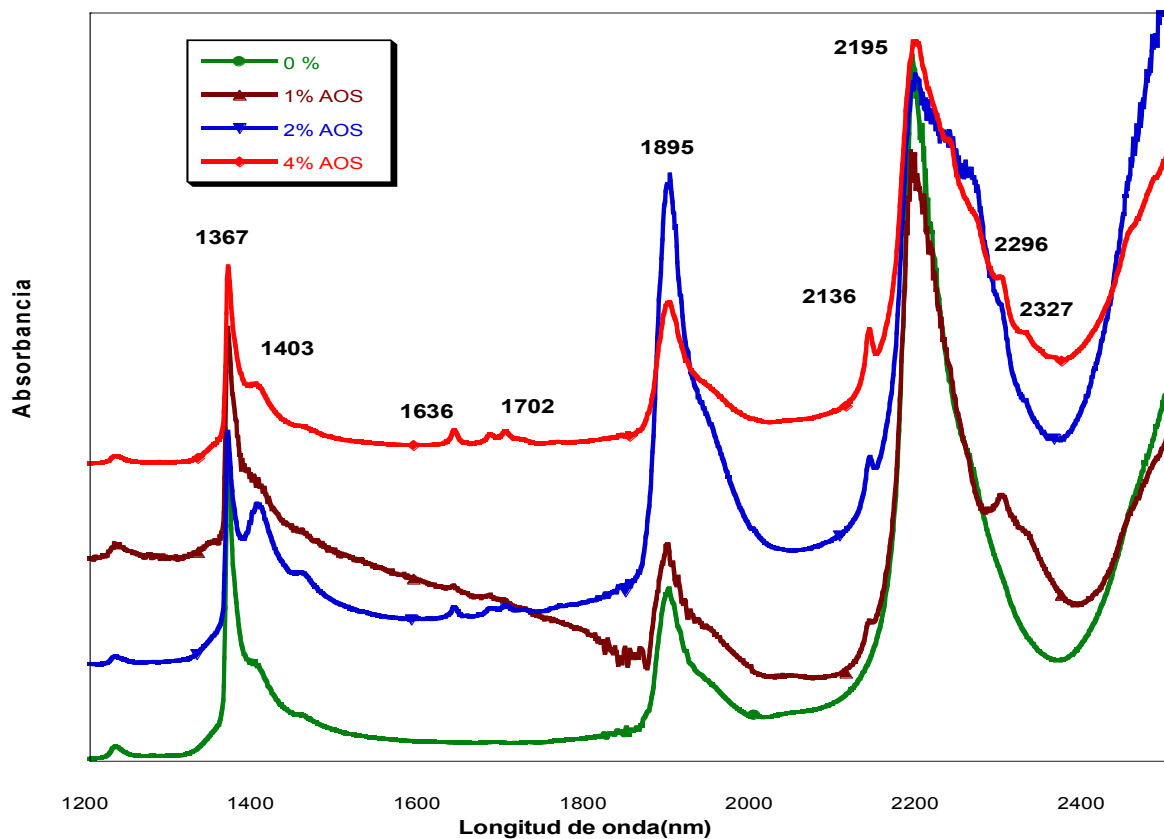
**Figura 38.** Espectros UV-Vis de los xerogeles finalmente obtenidos y preparados con 0, 1, 2, 4 % de VyTEOS

En la figura 38 observamos los espectros de todos los xerogeles con vinil trietoxisilano. En ella se observan señales características (OH)AITSPc, la señal con absorbancia 679 nm sugiere que la molécula se encuentra inmersa en un ambiente



de polaridad similar al metanol. Además se observa la presencia de señales en 613 y 647nm. Parece ser que el uso del VyTEOS favorece la formación de dímero  $\mu$ -oxo de (OH)AITSPc. Con base a estos espectros podemos afirmar que la presencia de los grupos vinil en la superficie del gel favorece la formación de dímeros  $\mu$ -oxo y la descomposición del macrociclo siendo más evidente esto a mayor concentración de AOS.

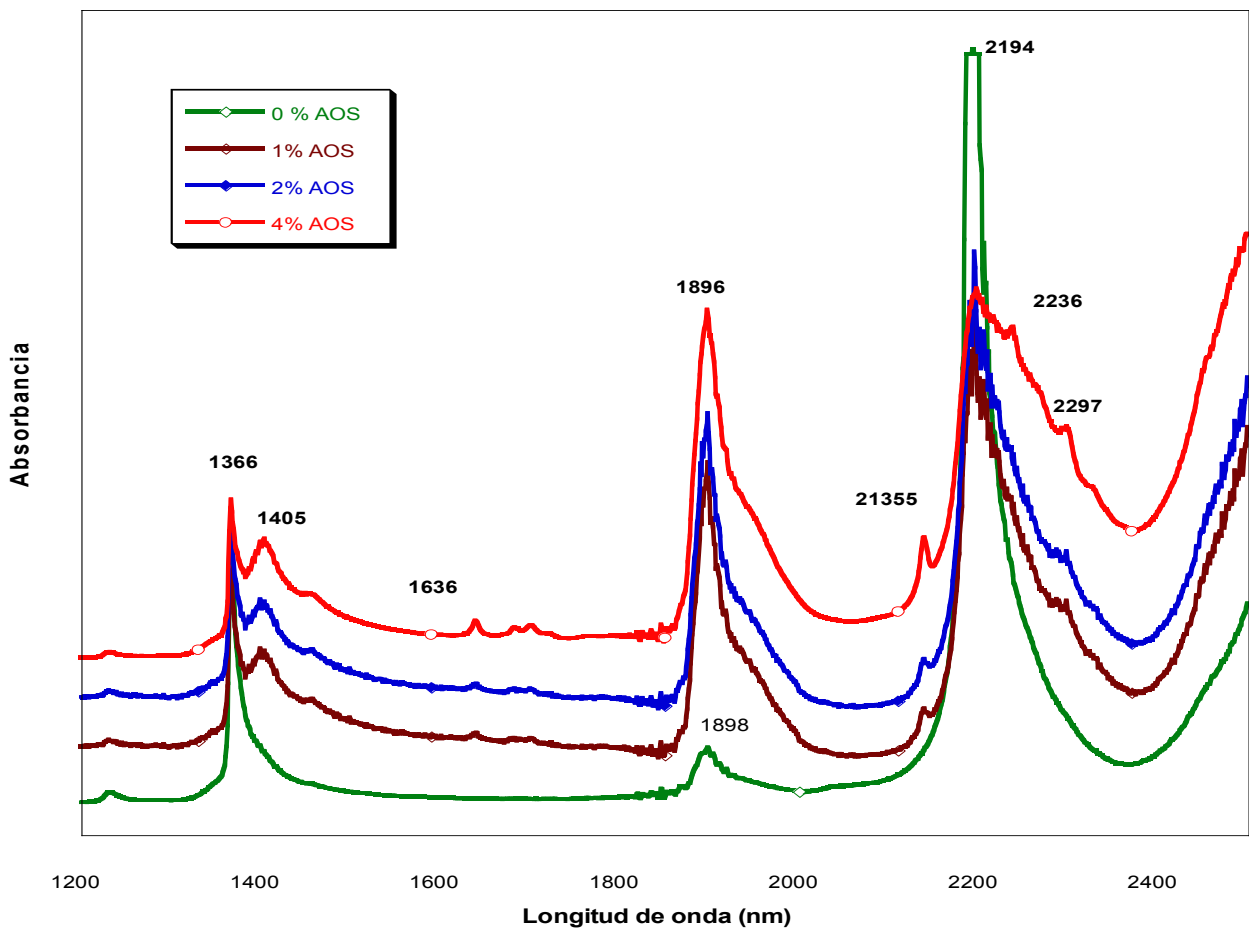
### 3.3.2.1 Caracterización de los xerogeles con VyTEOS por espectroscopia NIR.



**Figura 39.** Espectros NIR de los xerogeles con 0, 1, 2, 4 % de VyTEOS tratados a 125°C.

El tratamiento térmico nos permite caracterizar ahora los xerogeles que fueron preparados con VyTEOS. En la figura 39 observamos el espectro de infrarrojo cercano cuando el xerogel es secado a 125°C. Las señales en 1895 y 2195 nm, son

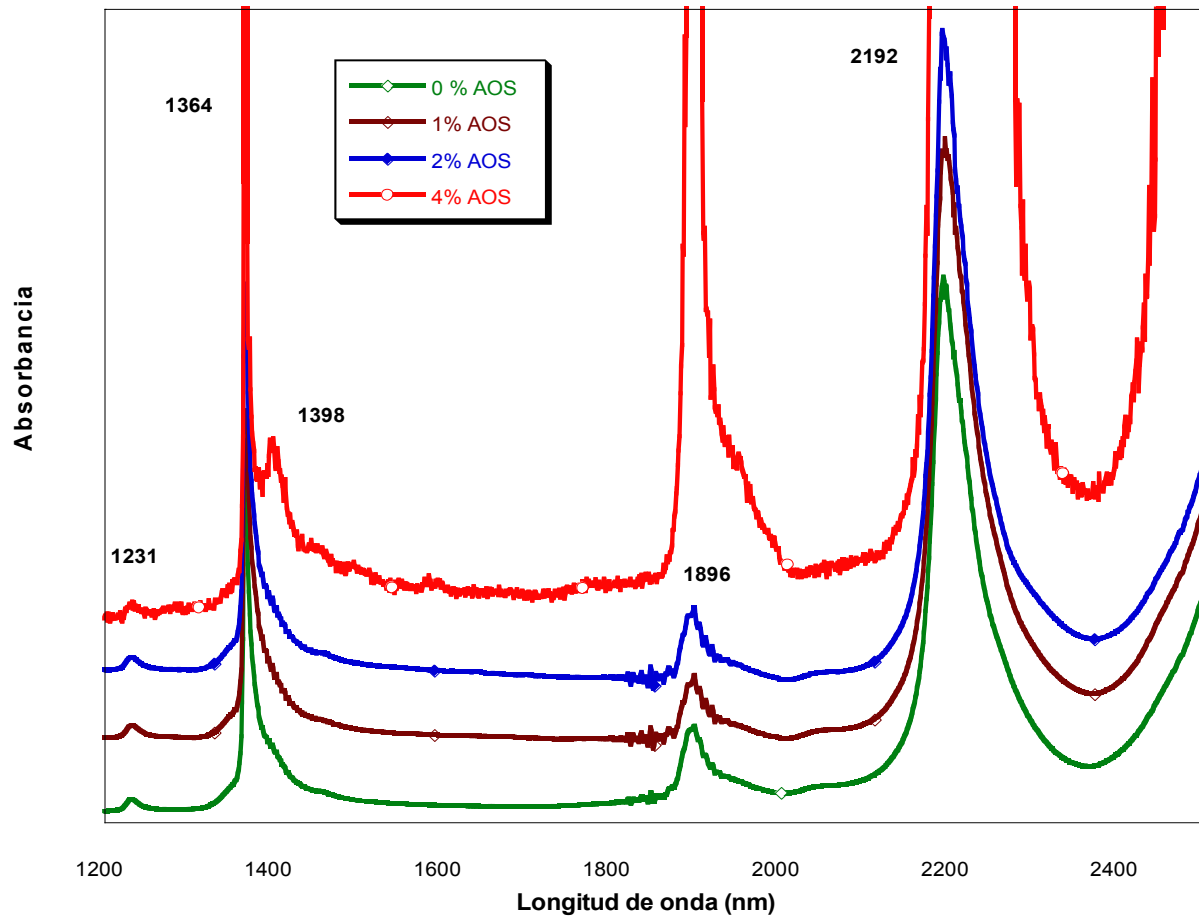
atribuidas a los grupos Si-OH superficiales y las señales en 2327, 2296, 2136, 1702 y 1636 se asignan al grupo vinilo del VyTEOS. Los xerogeles se tratan térmicamente a 225°C (figura 40), el incremento en temperatura propicia cambios en la señal correspondiente a agua fisisorbida que se localiza en 1896 nm con menor intensidad. Se observan bandas mejor definidas a 1405 nm y las bandas a 2194 nm son más agudas.



**Figura 40.** Espectros NIR de los xerogeles con 0, 1, 2,4 % de VyTEOS tratados a 225°C.

En el espectro de infrarrojo cercano de la figura 41, se puede observar que el aumento en la temperatura afecta a nuestros xerogeles, y se hace notorio la disminución de la señal de grupos Si-OH en 1896 nm y la desaparición de las señales

a 1636, 2297, 2236 y 2135 nm., lo que indica la remoción de los grupos vinilo por el tratamiento a 325°C. Así mismo, las señales a 1364 y 2192 nm., se observan más intensas y agudas.

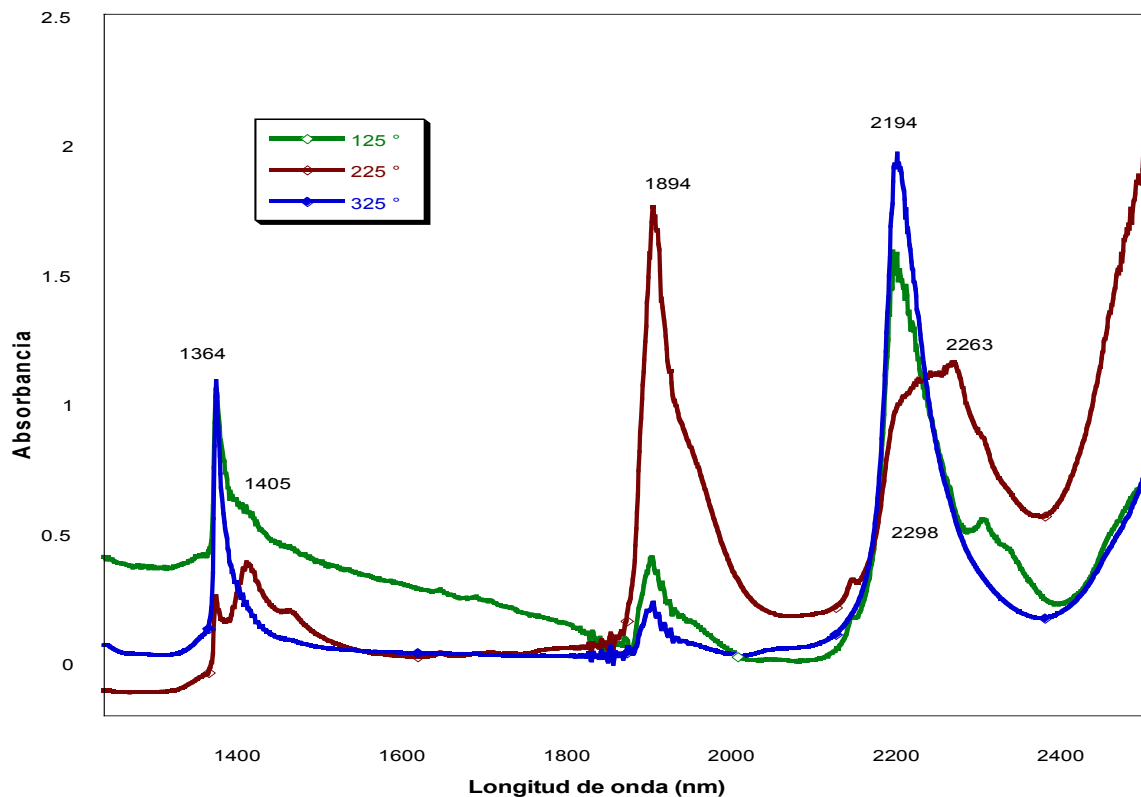


**Figura 41.** Espectros NIR de los xerogeles con 0, 1, 2,4 % de VyTEOS tratados a 325°C.

### 3.3.2.2 Espectroscopia NIR del xerogel con 1 % de vinil trietoxisilano

En la figura 42 se muestra el espectro NIR del xerogel con 1 % de vinil trietoxisilano tratado térmicamente a 125°,225°,325°. En este espectro se observan las señales a 1364, 1894 y 2194 nm características de los grupos Si-OH adyacentes

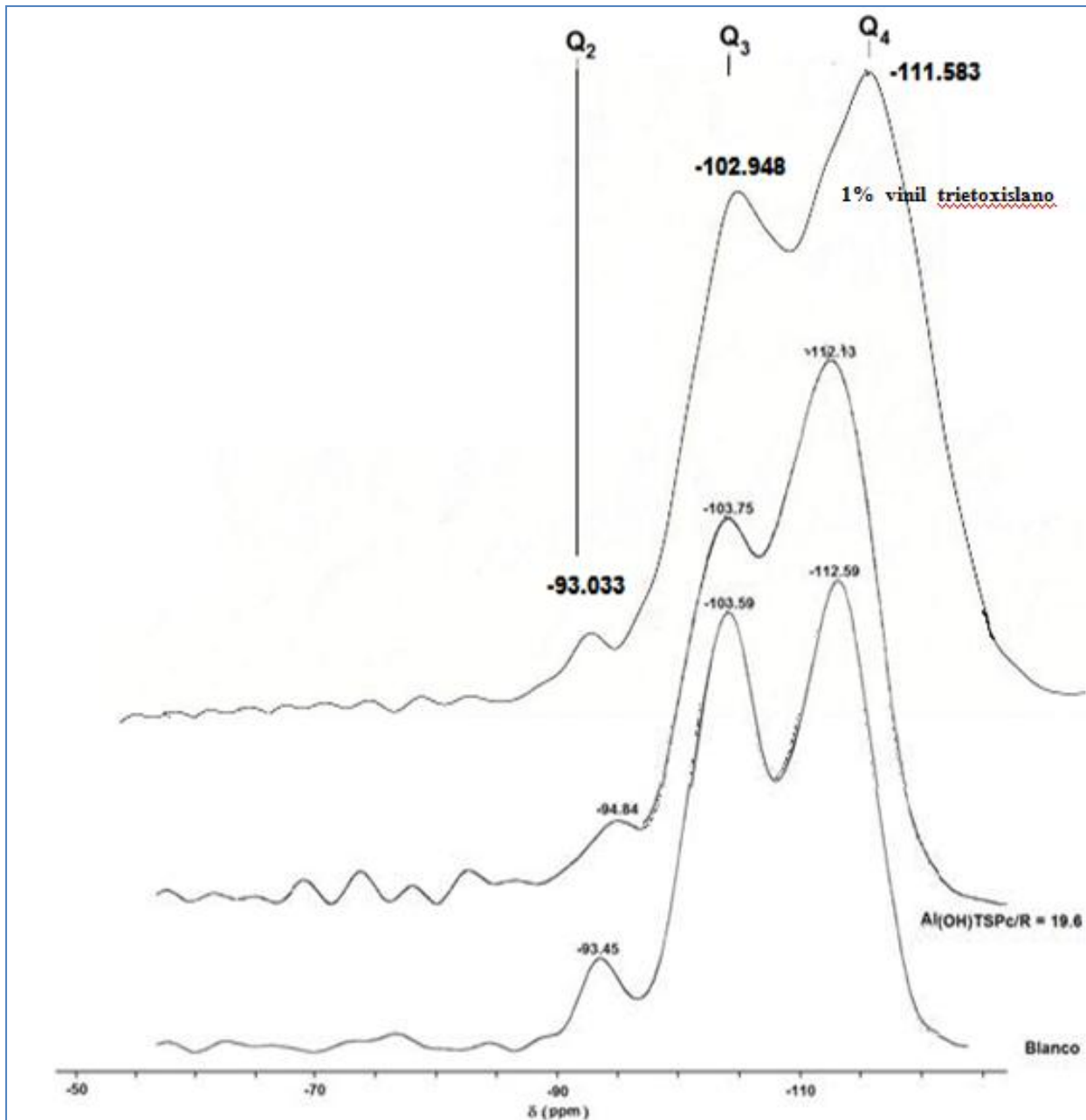
y superficiales. La señal en 1894, asignada al volumen de agua físisorbida disminuye de intensidad a medida que incrementamos la temperatura de secado de los xerogeles, indicando la disminución de cantidad de agua en el interior de los poros del gel. La presencia de las señales en 1636, 1702, 2298 y 2263 nm, no se observan cuando el xerogel se calcina a 325°C indicando que a esta temperatura se modifica la estructura del xerogel, posiblemente por eliminación de los grupos vinilo.



**Figura 42.** Espectros NIR de los xerogeles con 1 % de VyTEOS.

### 3.3.2.3 Análisis de RMN de $^{29}\text{Si}$

En la figura 43 se observa el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra preparada con 1% de VyTEOS (m2c).



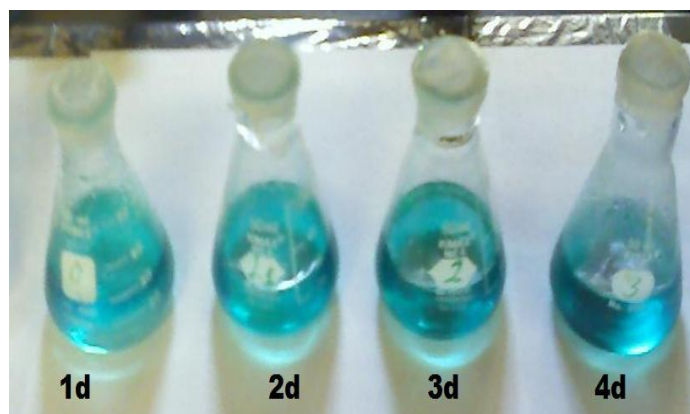
**Figura 43.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de los xerogeles preparados con la relación  $R=19.6\eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{TEOS}}$  sin molécula alguna atrapada (blanco), con la especie (OH)AITSPc atrapada y de la muestra preparada con 1 % de VyTEOS.

En el espectro de referencia (blanco) preparado con la relación  $R=19.6\eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{TEOS}}$  se observan tres bandas principales a los desplazamientos químicos en, -112.59, -103.59 y -93.45 ppm, asignadas respectivamente a grupos siloxano-silanol de tipo Q<sub>4</sub>,

$Q_3$  y  $Q_2$ , el xerogel obtenido a partir de una mezcla de TEOS y 1 % de vinil trietoxisilano (m2c) y calcinado a  $325^\circ\text{C}$ , se observa una banda más intensa para especies  $Q_3$  a  $-102.984$ , una menor para  $Q_4$  a  $-111.583$  y una pequeña para especies  $Q_2$  a  $-93.033$ . Es decir que, al parecer la presencia de los grupos vinil no afectan grandemente la estructura de la matriz del gel, lo cual no es muy diferente del efecto que provoca por sí sola la molécula sonda, (OH)AITSPc.

### 3.4 XEROGELES DE SILICE CON ETIL TRIETOXISILANO (EtTEOS)

Las mezclas gelificantes, resultado de las combinaciones de TEOS y EtTEOS se observa en la figura 44, en esta fotografía tenemos las cuatro mezclas obtenidas y podemos observar que a medida que se aumenta el porcentaje de EtTEOS, la mezcla adquiere un color azul más intenso.

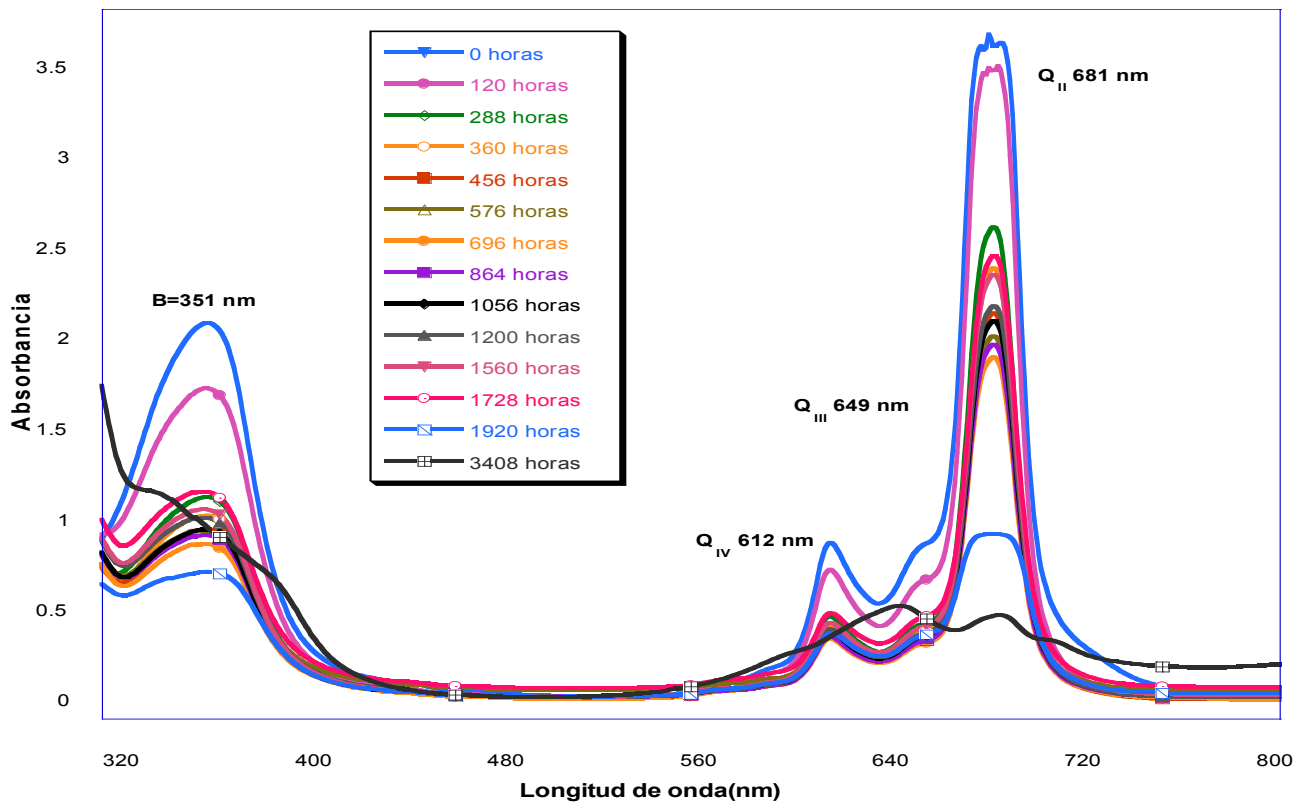


**Figura 44.** Fotografía de las mezclas gelificantes utilizando EtTEOS

Sobre los resultados obtenidos de las cuatro muestras preparadas con porcentajes de 0 a 4% de EtTEOS (figura 44), comentaremos a continuación.

### 3.4.1 Gel con 1 % de etil trietoxisilano.

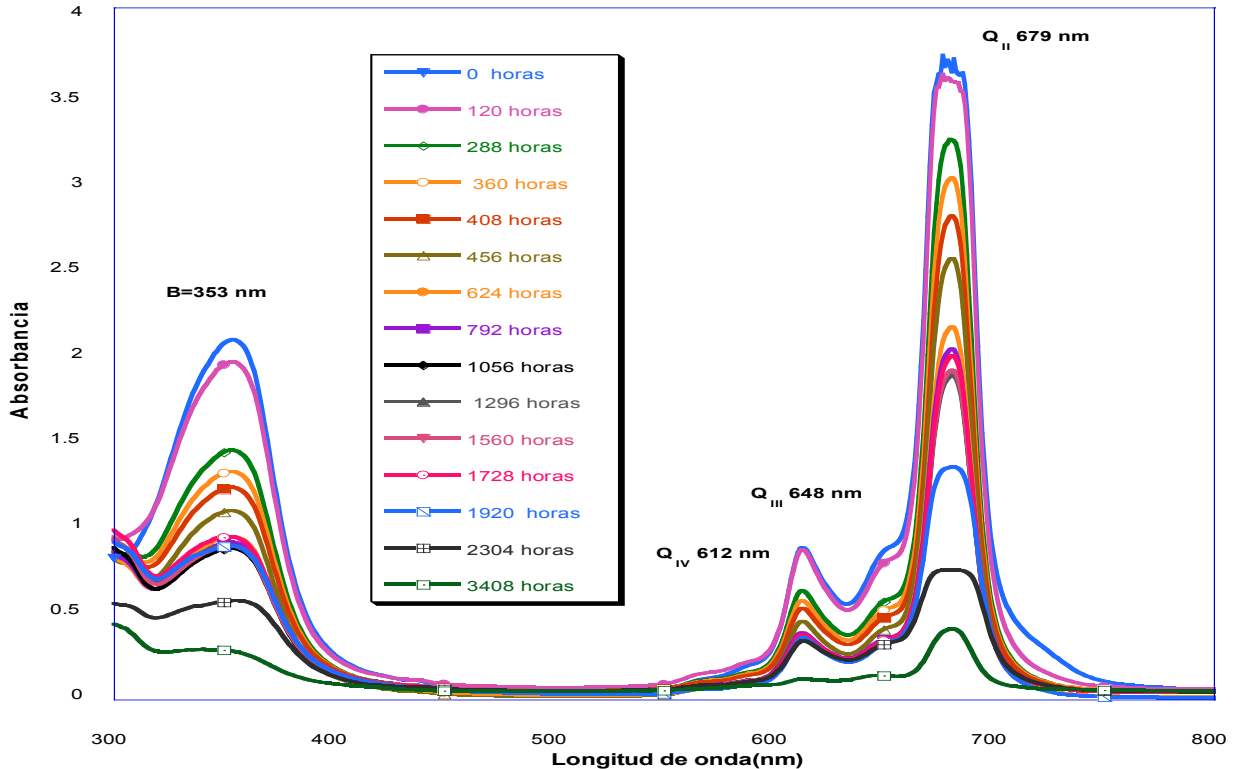
En la figura 45, se observan los espectros UV-Vis del seguimiento de la muestra preparada con 1 % de EtTEOS (m2d). En estas grafica no se presenta las señales que se mencionan en las muestras anteriores. Se aprecia la señal correspondiente a la banda  $Q_{II}$  con un máximo de absorción en 681 nm, tal como si estuviera en etanol. También se observa la señal en 612 nm y la señal que se localiza en 350 nm que corresponden a la banda de Soret de la especie (OH)AITSPc monomérica. Además se observa que el espectro disminuye de intensidad durante el transcurso del proceso de gelificación, al final se obtiene un espectro con una banda principal en 649 nm y otra en 681 nm, sugiriendo que la especie (OH)AITSPc ha formado agregados.



**Figura 45.** Seguimiento de los espectros UV-Vis del gel obtenido en la m2d con 1 % de EtTEOS

### 3.4.2 Gel con 2 % de EtTEOS.

En el espectro UV-Vis de la figura 46 se observan el seguimiento de la muestra que contiene un 2 % de EtTEOS (m3d), se aprecia la señal correspondiente a la banda  $Q_{II}$  con un máximo de absorción en 679 nm, como si la molécula sonda se encontrara inmersa en un ambiente con polaridad a metanol o agua. Además de la presencia de la señal en 613 nm., hay una señal que se localiza en 353 nm (banda de Soret) de la especie (OH)AITSPc. Durante el seguimiento se observa la disminución en la absorbancia de las señales  $Q_{III}$  648 y  $Q_{IV}$  612 nm. Al final del proceso y después de 3408 horas el espectro tiene dos máximos a 680 y 649 nm que corresponden a agregados de (OH)AITSPc. Ello posiblemente causado por la contracción del gel durante el sinterizado del mismo.

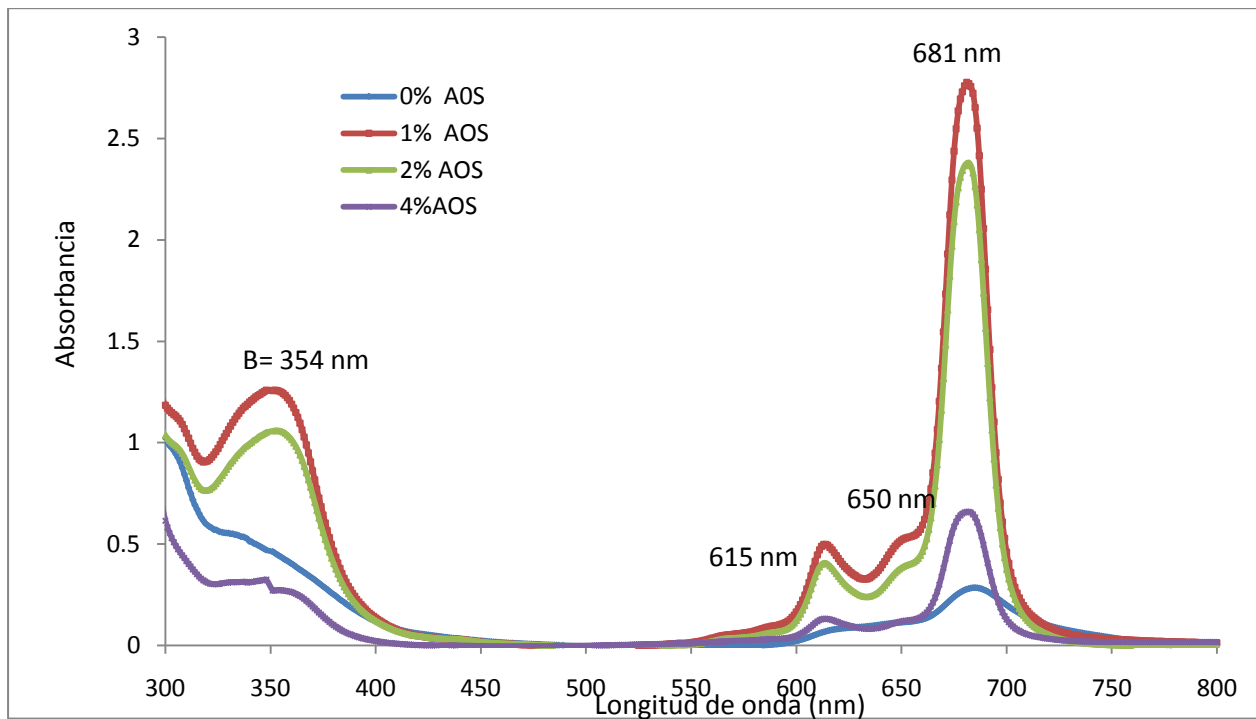


**Figura 46.** Seguimiento de los espectros UV-Vis del gel obtenido con 2 % de EtTEOS.



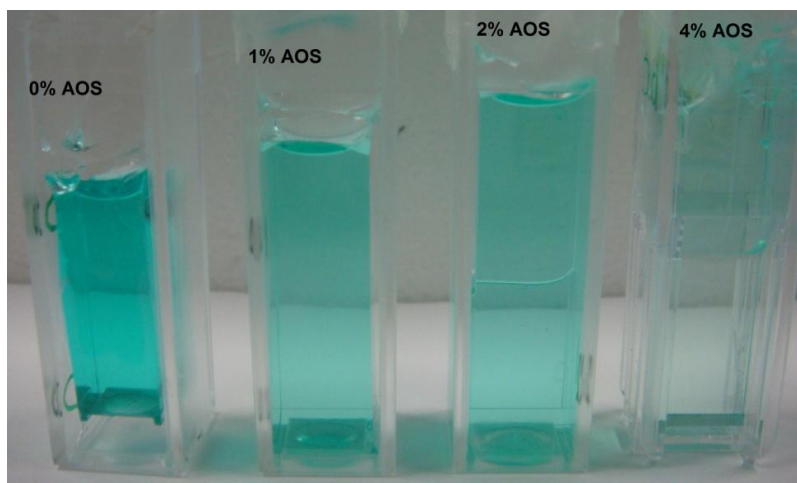
### 3.4.3 Xerogeles con EtTEOS en la etapa final

Cuando los geles se separan de las paredes de la celda y se seca a temperatura ambiente a celda abierta por tres semanas obtenemos el espectro UV-Vis (fig. 47) de los xerogeles preparados con etil trietoxisilano de porcentajes desde 0 hasta 4% AOS. Los espectros UV-Vis de los xerogeles finales muestra una señal a 650 nm, atribuida a la formación de dímeros  $\mu$ -oxo, la señal de 615 nm y una banda de Soret en 354 nm señales características de la molécula sonda (OH)AITSPc en forma monomérica, atrapada en la matriz del xerogel. También se observa la señal de 681 nm correspondiente a  $Q_{II}$ , es relevante que la muestra preparada con 1% de EtTEOS tiene un patrón diferente, que revela la formación de agregados. La banda de máxima absorbancia en 681 nm ( $Q_{II}$ ) cambia de intensidad, a mayor porcentaje en volumen de AOS.



**Figura 47.** Espectros UV-Vis de los xerogeles finalmente obtenidos y preparados con 0, 1, 2, 4 % de EtTEOS

Solo al final del proceso ocurre una gran contracción del gel, como se observa en la figura 48. Sin embargo los espectros UV-Vis no revelan descomposición (decoloración) o formación de agregados, salvo en el caso de la muestra preparada con 1% de EtTEOS.

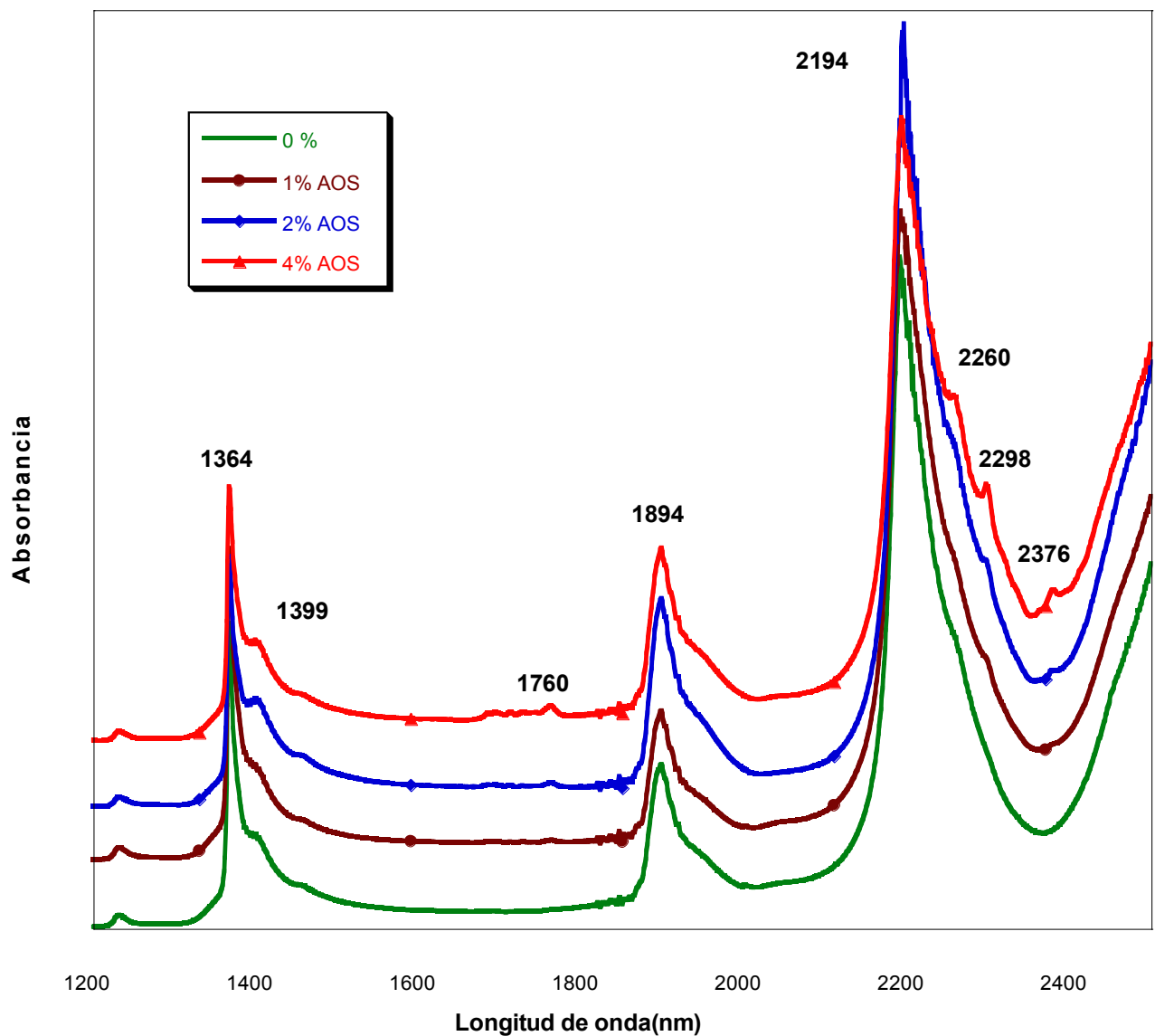


**Figura 48.** Fotografía de las mezclas gelificantes utilizando EtTEOS

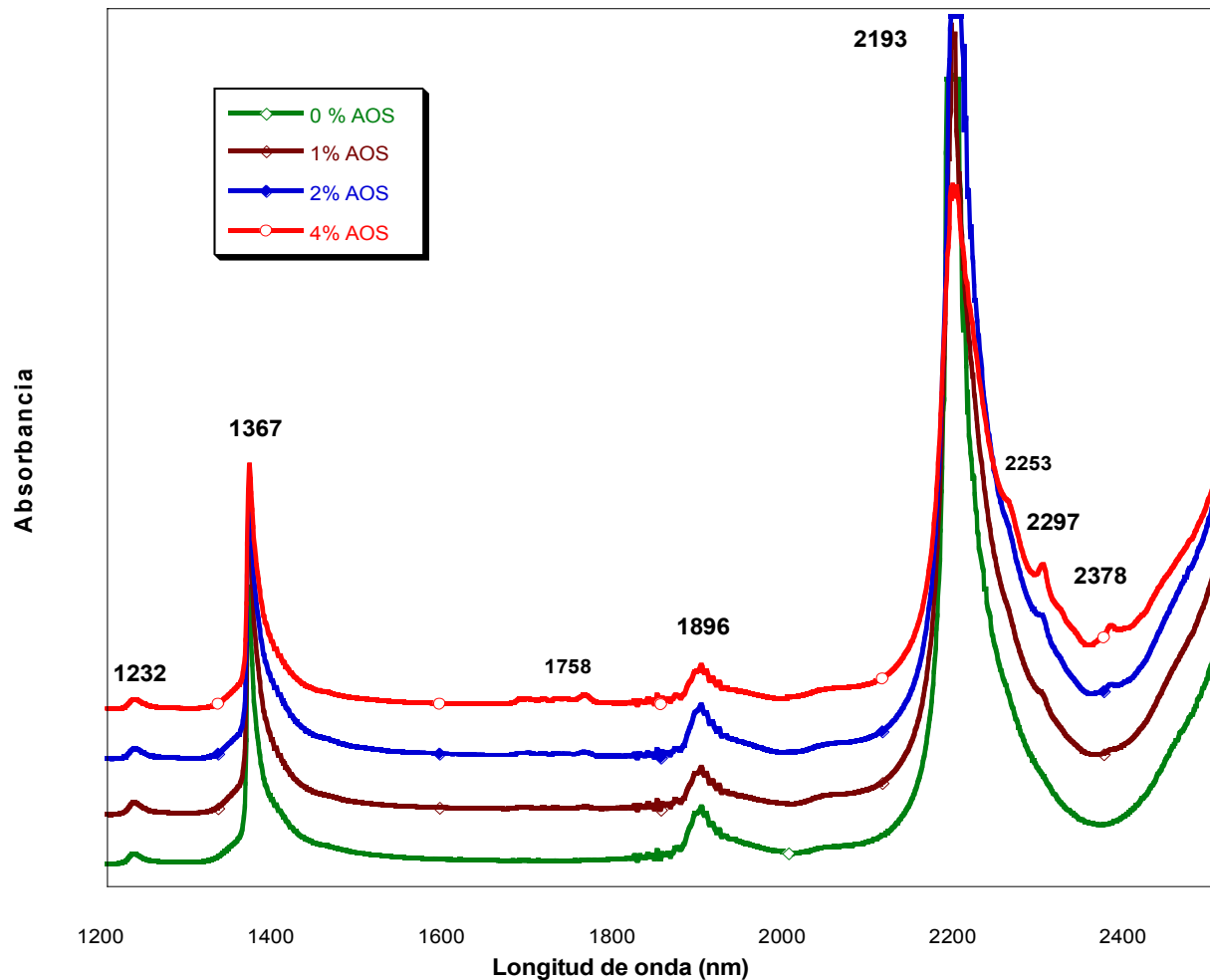
### **3.4.3.1 Caracterización por espectroscopia NIR de los xerogeles preparados con EtTEOS.**

La caracterización mediante espectroscopia en la región del infrarrojo cercano (NIR) permite analizar los xerogeles con los varios porcentajes de EtTEOS. En la figura 49 de los xerogeles secados a 125°C resulta evidente la diferencia en forma e intensidad de las bandas a 1760, 2298 y 2376 nm, atribuidas a los grupos *alquil* presentes en la estructura de la matriz, principalmente, en el caso de la muestra preparada con 4% de EtTEOS. En la figura 50 observamos el espectro de toda la serie de xerogeles preparados con diferente % v/v de etil trietoxisilano y secados a 225°C. En este espectro se observan las señales a 1362, 1885 y 2193 nm atribuidas

a los grupos Si-OH adyacentes y superficiales que interactúan con el agua mediante enlaces puente de hidrógeno. La señal en 1896 asignada al volumen de agua físisorbida es poco intensa. Después del tratamiento aun se observan las señales a 1758, 2298 y 2378 nm asignadas a los grupos etilo. Además las señales a 1367 y 2193 nm debidas a los grupos Si-OH se observan más agudas.



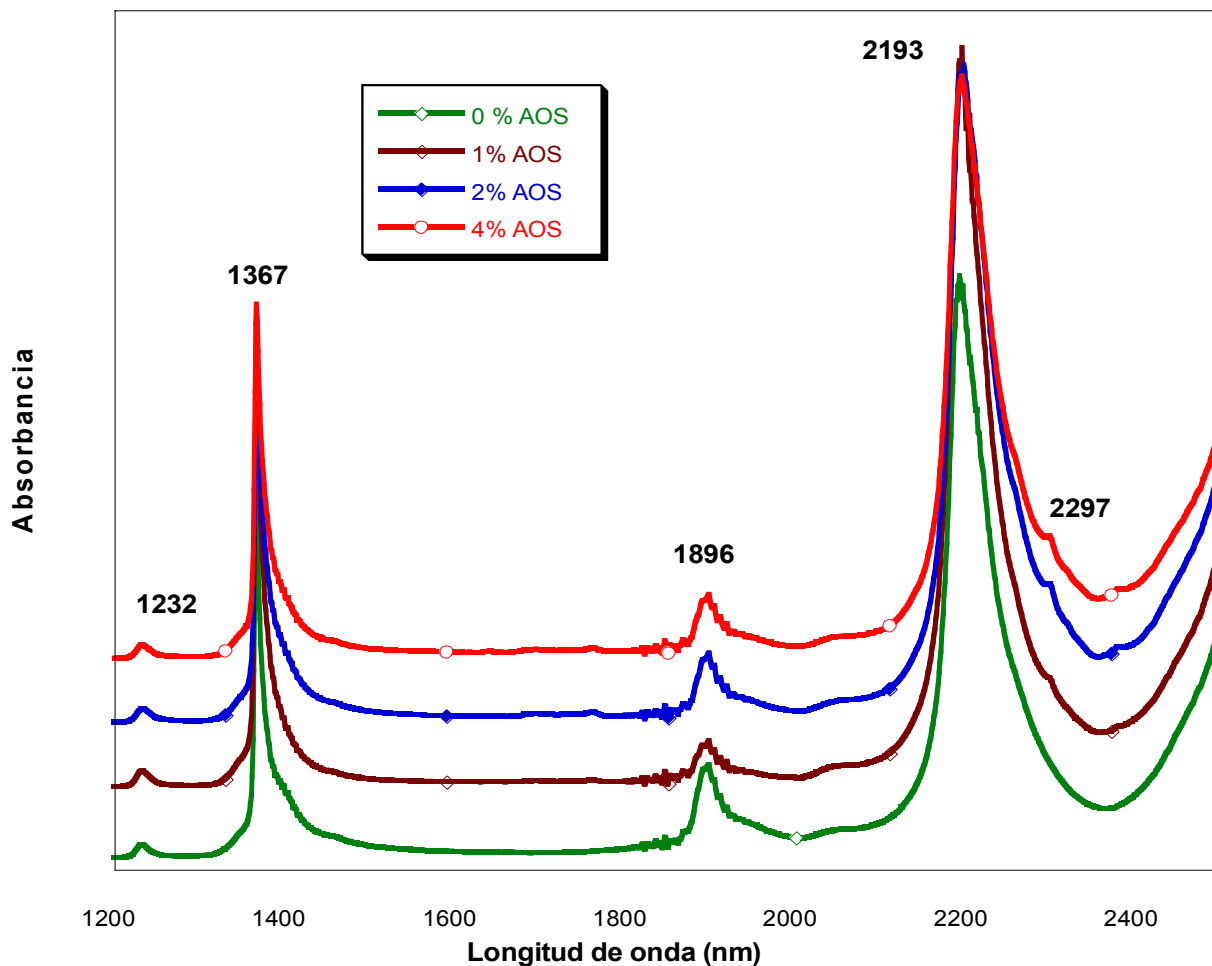
**Figura 49.** Espectros NIR de los xerogels con 0, 1, 2,4 % de EtTEOS tratado térmicamente a 125°C.



**Figura 50.** Espectros NIR de los xerogeles con 0, 1, 2,4 % de EtTEOS tratado térmicamente a 225°C.

Algo relevante es que al aumentar la temperatura de secado estas señales disminuyen en intensidad, por ejemplo al secar a 325°C (fig. 51) las señales 2253 y 2378 nm han desaparecido. Es decir que el tratamiento térmico elimina estos grupos de la matriz del gel, dando origen a otro tipo de estructuras, posiblemente en enlace Si=O. Además las bandas a 2193 y 1367 nm se observan más agudas e intensas debido a que tales absorciones son más permitidas al disminuir la cantidad de agua. Siendo más intensas cuando el porcentaje (v/v) de alcóxido organosustituido es mayor. Es decir la

presencia de los grupos etilo parece favorecer la existencia de una mayor cantidad de grupos Si-OH superficiales.

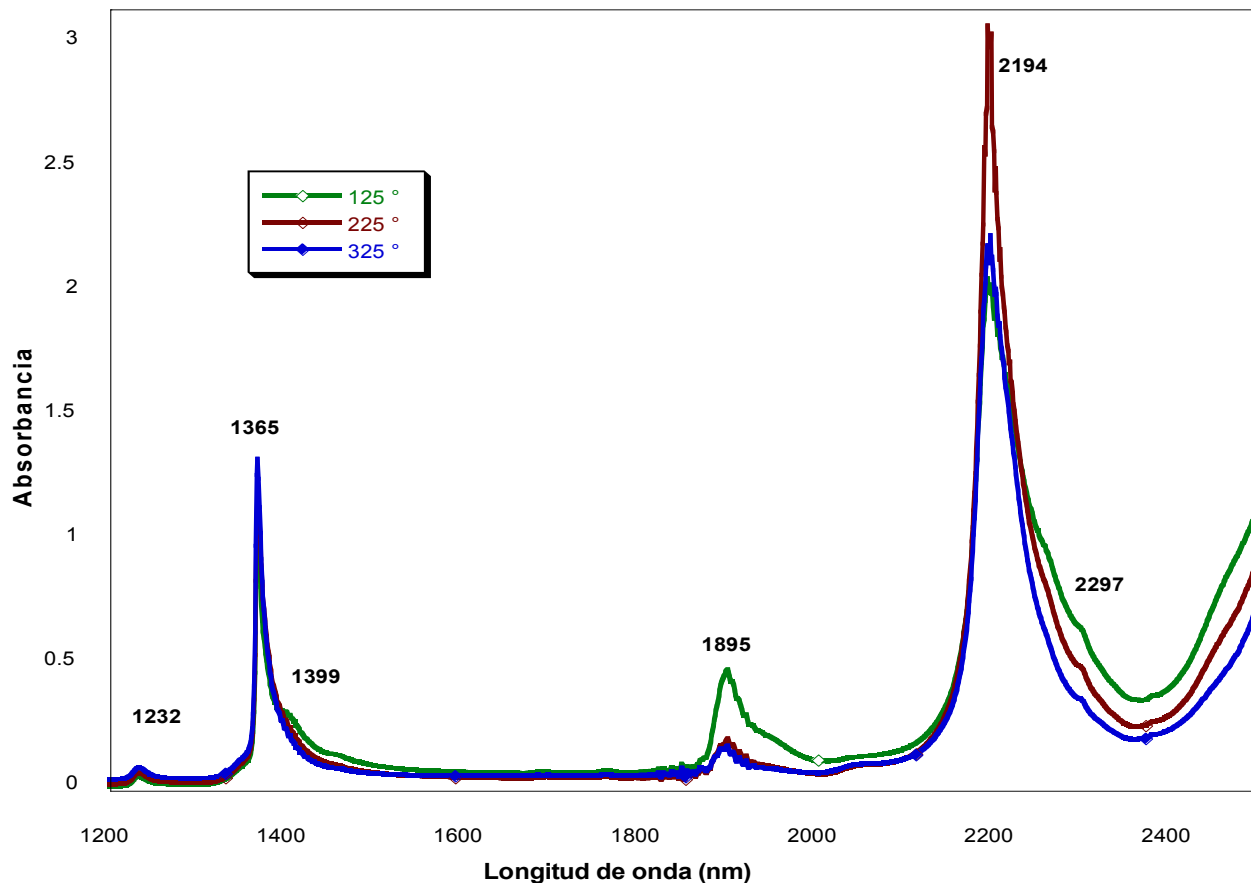


**Figura 51.** Espectros NIR de los xerogeles con 0, 1, 2,4 % de EtTEOS tratado térmicamente a 325°C.

### 3.4.3.2 Espectroscopia NIR del xerogel con 1 % de EtTEOS

En la figura 52 se observa el espectro NIR, cuando el xerogel se ha preparado con 1% de EtTEOS, secado a las temperaturas de 125°,225°,325. En estos espectros se observan las señales a 1365, 1895 y 2194 nm atribuidas a los grupos Si-OH

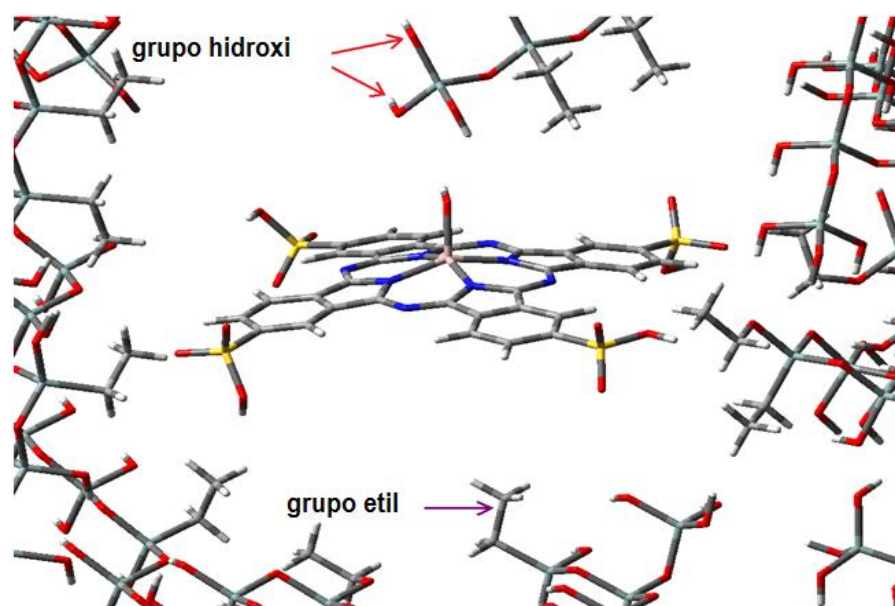
superficiales y adyacentes. La señal en 1895, característica del volumen de agua físisorbida disminuye en intensidad conforme incrementamos la temperatura de secado de los xerogeles, lo que sugiere una cantidad menor de agua en el interior de los poros del gel.



**Figura 52.** Espectros NIR de los xerogeles con 1 % de EtTEOS

Las señales en 2297 nm atribuidas a los grupos etilo, se aprecia mejor en una temperatura de 225°C y observadas en el caso de los xerogeles preparados con 2 y 4% AOS. Aunque en menor intensidad, indican la presencia de grupos *alquil* en la estructura del gel. La señal en 1365 nm se observa más intensa, cuando incrementamos la temperatura hasta 325°C. Este aumento de intensidad se debe a que los grupos Si-OH ya

no interaccionan con el agua o bien que se ha favorecido la eliminación de Si-OH vecinos vía condensación. Es decir el tratamiento térmico favorece la condensación y refuerza la estructura de la matriz del gel. Este importante resultado nos revela que la eliminación del volumen de agua fisisorbida del interior de los poros del gel permite que los movimientos de alargamiento de los enlaces Si-OH. Sugiriendo que la especie (OH)AITSPC se mantiene rodeada por la presencia de los grupos etilo del alcóxido organosustituido, *EtTEOS* el interior de los poros de la xerogeles (figura 53).

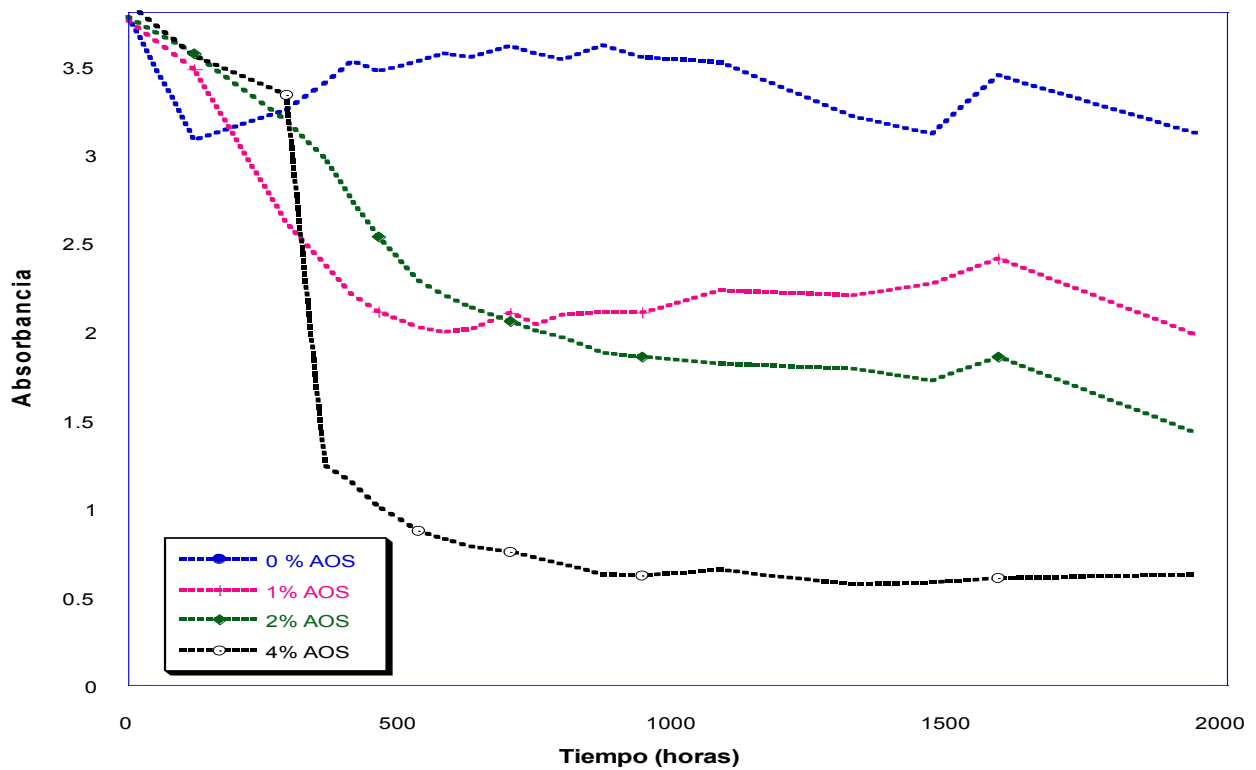


**Figura 53.** Situación hipotética de la (OH)AITSPc, atrapada en un xerogel preparado con TEOS y *EtTEOS*

### 3.4.3.3 Gráfica de absorbancia vs tiempo de gelificación

En la gráfica de la figura 54 se observa la evolución de la absorbancia de la banda Q<sub>II</sub> contra el tiempo (en horas) de aquellas muestras preparadas con *EtTEOS* y hasta que los geles se separan de las paredes de la celda. En esta gráfica es interesante que las muestras preparadas con 4% de *EtTEOS*, la banda Q<sub>II</sub> disminuye drásticamente en intensidad, en un tiempo de 290 horas, y después se mantiene

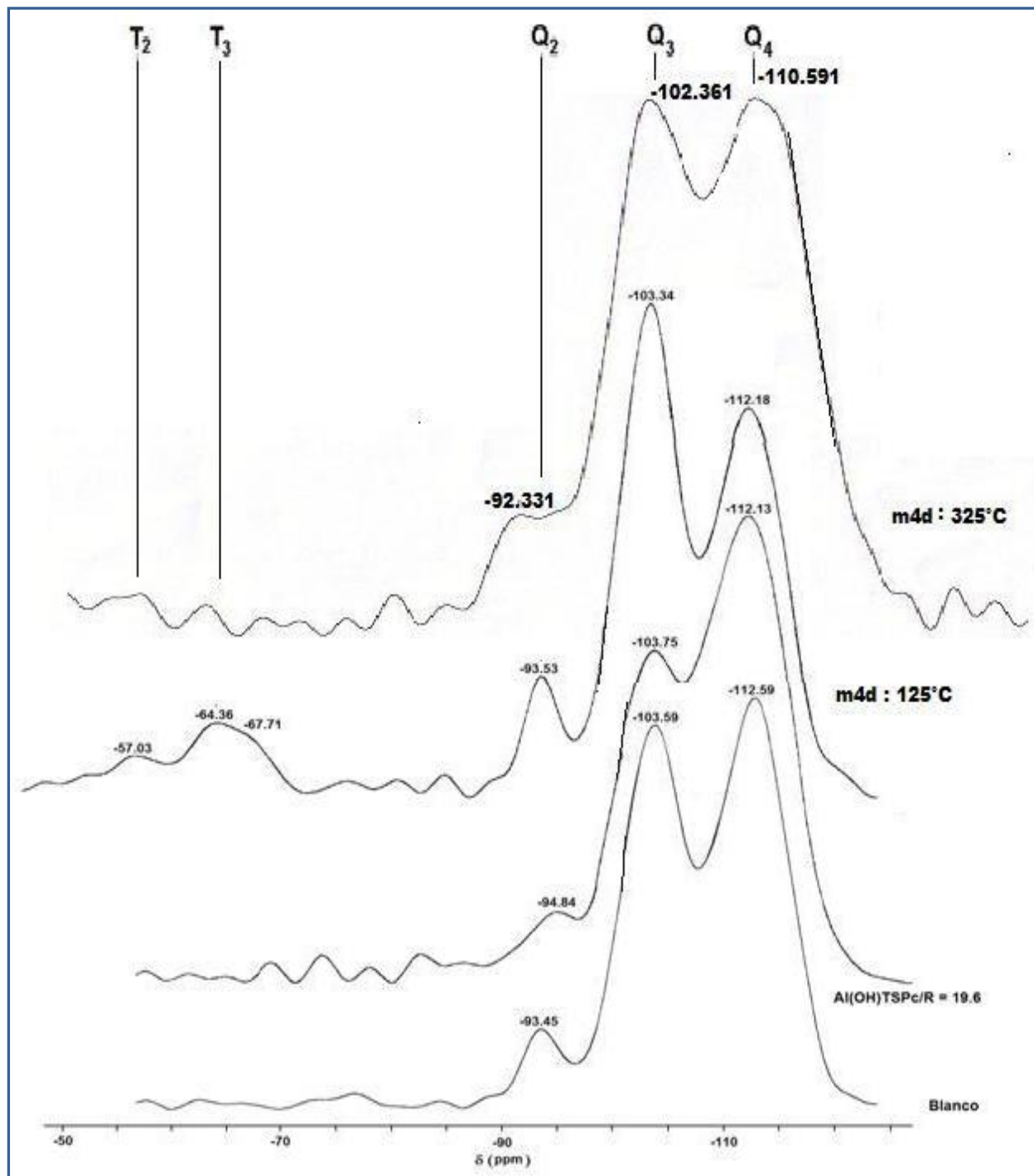
constante hasta el final de la gelificación. Sin embargo, para las muestras preparadas con 1 y 2 % de AOS al inicio disminuye la absorbancia, pero en 1588 horas la absorbancia  $Q_{II}$  aumenta ligeramente, probablemente por el inicio de la sinéresis. Posteriormente empieza a disminuir. El decaimiento de la absorbancia en las muestras anteriores nos indica la pérdida del color azul característico de la molécula sonda (OH)AITSPc atrapada en los xerogeles, en un proceso de destrucción oxidativa del macrociclo que es relacionado con la generación de oxígeno singulete en la terapia fotodinámica (TFD).



**Figura 54.** Gráfica de la absorbancia de la banda  $Q_{II}$  contra tiempo (en horas) de los xerogeles con 0, 1, 2, 4% de EtTEOS



### 3.4.3.4 Análisis de RMN de $^{29}\text{Si}$



**Figura 55.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de los xerogeles preparados con la relación  $R = 19.6$   $\eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{TEOS}}$  sin molécula alguna atrapada (blanco), con la especie (OH)AITSPc atrapada y de la muestra m4d preparada con 4% EtTEOS

En la figura 55 se observa el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  del xerogel de referencia (blanco), preparado con la relación  $R = 19.6\eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{TEOS}}$ . En este espectro se observan tres bandas principales a los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de -112.59, -103.59 y -93.45 ppm, asignadas a grupos siloxano-silanol de tipo  $Q_4$ ,  $Q_3$  y  $Q_2$ . El espectro de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra blanco presenta cantidades muy similares de especies  $Q_4$  y  $Q_3$  y una pequeña fracción de especies  $Q_2$  aún después del tratamiento térmico a  $125^\circ\text{C}$ . En el espectro de  $^{29}\text{Si}$  del xerogel preparado con la misma relación  $R = 19.6$  pero atrapando la especie (OH)AITSPc se observa que en tal caso existe una mayor población de especies  $Q_4$  (-112.13) que de  $Q_3$  (-113.75) y una mínima cantidad de  $Q_2$  (-94.85). Cuando la matriz del xerogel se obtiene a partir de una mezcla de TEOS y 4 % de EtTEOS y secado a  $125^\circ\text{C}$ , lo que se observa es una banda más intensa para especies  $Q_3$  a -103.34, una menor para  $Q_4$  a -112.18 y una señal de regular intensidad para especies  $Q_2$  a -93.53. Además, en el anterior espectro se observan otras señales de menor tamaño en -57.03, -64.36 y un hombro en -67.71 que pueden asociarse a las señales  $T_2$  y  $T_3$ , que corresponden a núcleos de silicio con un grupo orgánico, dos hidroxilo y un siloxano  $((\text{OH})_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SiO}-))$  y núcleos de silicio con un grupo orgánico, un hidroxilo y dos grupos siloxano  $((\text{OH})\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SiO}-)_2)$  respectivamente. La forma del espectro de  $^{29}\text{Si}$  de esta muestra revela que en ella permanecen los grupos etilo ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) unidos a la matriz de del gel y que hay una población apreciable de grupos hidroxilo remanentes. Parece ser que el prepararse xerogeles en presencia de alcóxidos organosustituidos afecta la policondensación, provocando que un mayor número de grupos silanol ( $-\text{SiOH}$ ) permanezcan en el xerogel final. Pero si por ejemplo el xerogel preparados con 4% de EtTEOS es tratado a  $325^\circ\text{C}$  la población de grupos  $Q_3$  -102.361 ppm disminuye porque se

favorece la condensación vía la temperatura. Así mismo se observa la desaparición de las señales  $T_2$  y  $T_3$  confirmando nuevamente que el tratamiento térmico a esa temperatura elimina los grupos alquilo y afecta la estructura de los xerogeles, posiblemente por la formación de grupos Si=O, Si-O-Si vía eliminación de grupos alquilo. El anterior análisis nos revela también la presencia de los grupos alquilo como parte de la matriz del xerogel solo cuando es tratado térmicamente a una temperatura de 125°C y además que, en efecto, la naturaleza de los precursores utilizados y la presencia de molécula embebida o atrapada realmente afectan la estructura de la matriz del xerogel de sílice obtenido.

### **3.5 CARACTERIZACION POR SORCION DE N<sub>2</sub>**

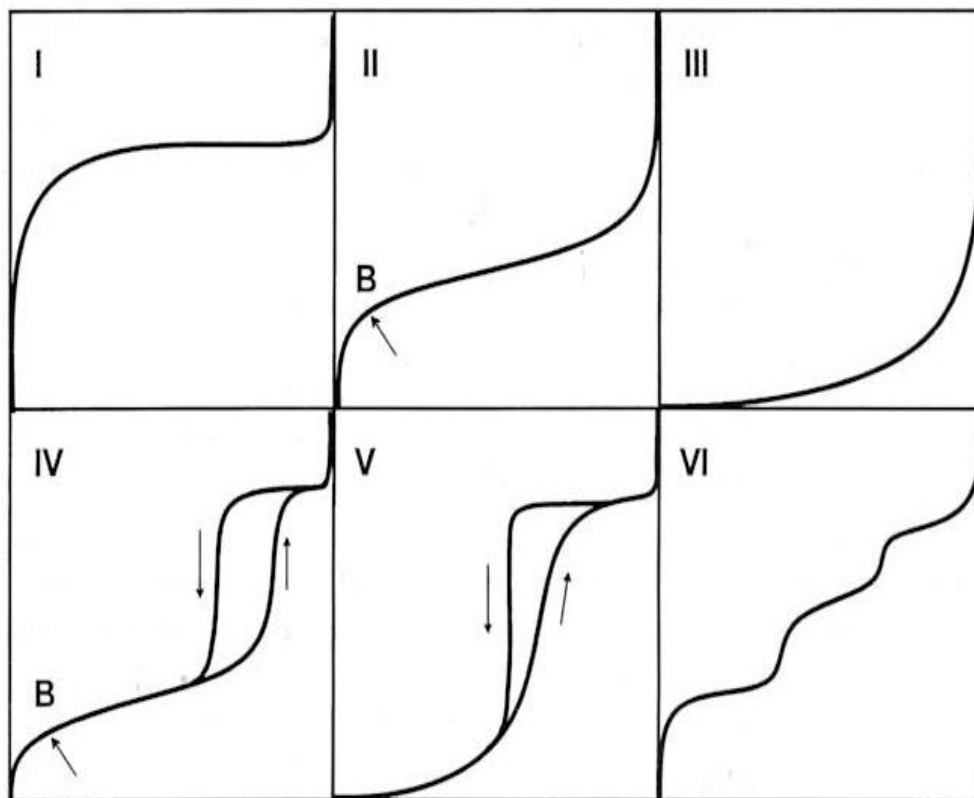
Para conocer el área superficial y la porosidad de los xerogeles obtenidos se realiza su análisis por la adsorción de N<sub>2</sub>, con el clásico método BET (Brunnauer, Emmett y Teller). La adsorción ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (es decir, adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciado (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interface. En 1909 McBain, [54] propuso el término *sorción* para abarcar tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la *condensación capilar* que ocurre en el interior de los poros.

El método BET es ampliamente conocido y en términos generales la adsorción ocurre porque el gas y la superficie del sólido no están en equilibrio; el equilibrio se alcanza por la acumulación de moléculas en la superficie del sólido. Como resultado de la adsorción, se forma una capa de gas adsorbido sobre el sólido. Este proceso continua hasta que la capa esta en equilibrio termodinámico con el gas de dicha capa.

Todos los gases por debajo de sus temperaturas críticas tienden a absorberse por fuerzas de van der Waals entre las moléculas de gas y la superficie del sólido. La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la *fisisorción* y a la *quimisorción* respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan o son enlaces químicos.

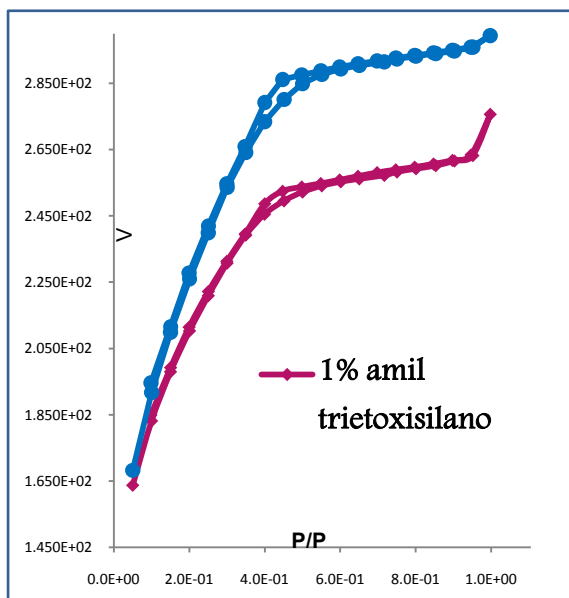
En la literatura hay una clasificación de isotermas de adsorción determinadas para sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, que son los resultados de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) y sus formas típicas se muestran en la figura 56.

Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E., se le conoce como la clasificación BDDT [55], también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero interesante desde el punto de vista teórico.

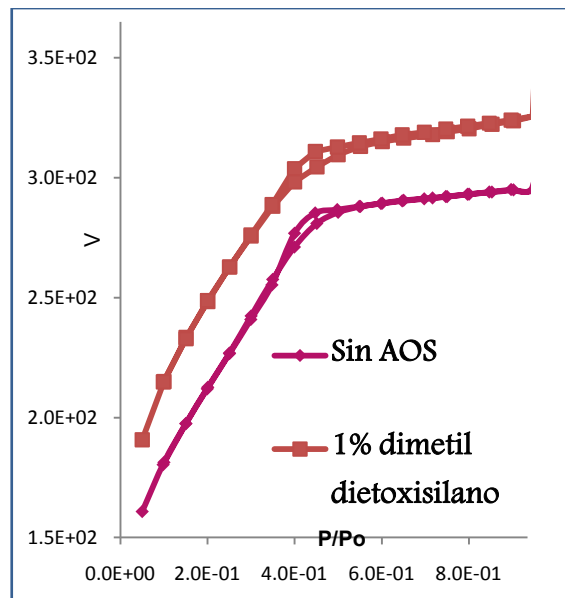


**Figura 56.** Clasificación de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

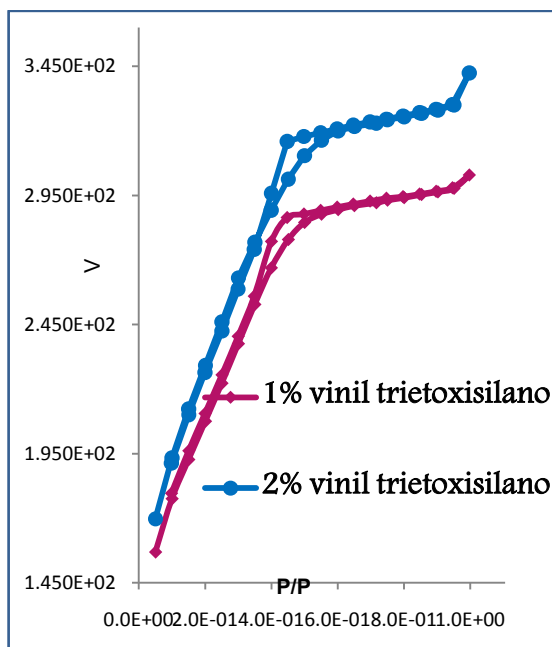
Las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre los xerogeles preparados con los distintos alcóxidos organosustituídos se observan en las figuras 57, 58, 59, 60 y se utilizan para obtener información acerca de la porosidad. En todos los casos, las isothermas son de tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. La isoterma tipo IV, es una isoterma muy conocida, pues la presentan los sólidos más utilizados en catálisis heterogénea. A bajas presiones se comportan como de Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis, siendo característica de los sólidos mesoporosos.



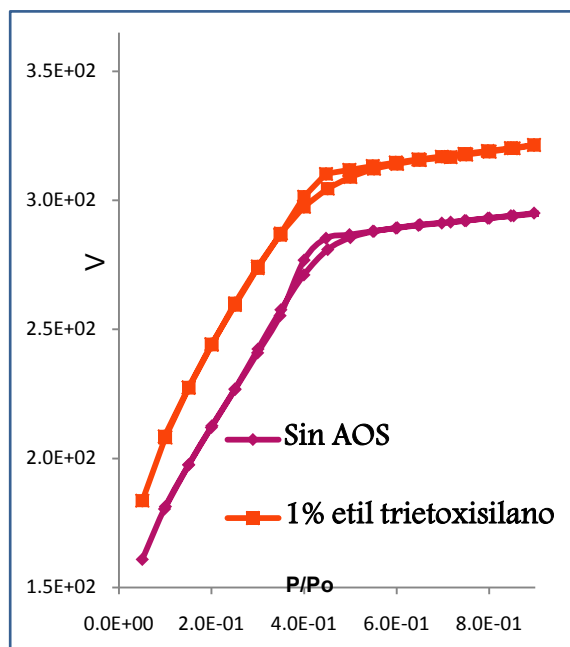
**Figura 57.** *Isotermas de adsorción de los xerogels preparados con AmTEOS*



**Figura 58.** *Isotermas de adsorción de los xerogels preparados con dMeTEOS.*



**Figura 59.** *Isotermas de adsorción de los xerogels preparados con VyTEOS*



**Figura 60.** *Isotermas de adsorción de los xerogels preparados con EtTEOS*

La IUPAC establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos.

**Tabla 5. Clasificación de tamaño de poros**

- Microporos: Poros con diámetros medios inferiores a 2nm [20 Å]
- Mesoporos: Poros con diámetros medios comprendidos entre 2 a 50nm [20-500 Å]
- Macroporos: Poros con diámetros medios superiores a 50 nm [500 Å]

La caracterización de los xerogeles se reportan en la tabla 6, en la cual se indican el área superficial, tamaño y volumen de poro, para cada una de las muestras analizadas.

**Tabla 6. Datos de la caracterización por adsorción de N<sub>2</sub>**

Muestra	% AOS	$\phi_{\text{poro}}$ (Å)	Área (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
1		34.02	729.00	0.1392
2a	1% dMeTEOS	30.56	841.10	0.4302
2b	1% AmTEOS	16.89	688.00	0.2688
3b	2% AmTEOS	16.85	766.20	0.3287
2c	1% VyTEOS	30.49	729.40	0.3672
3c	2% VyTEOS	30.50	821.80	0.4323
2d	1% EtTEOS	16.94	818.60	0.3908

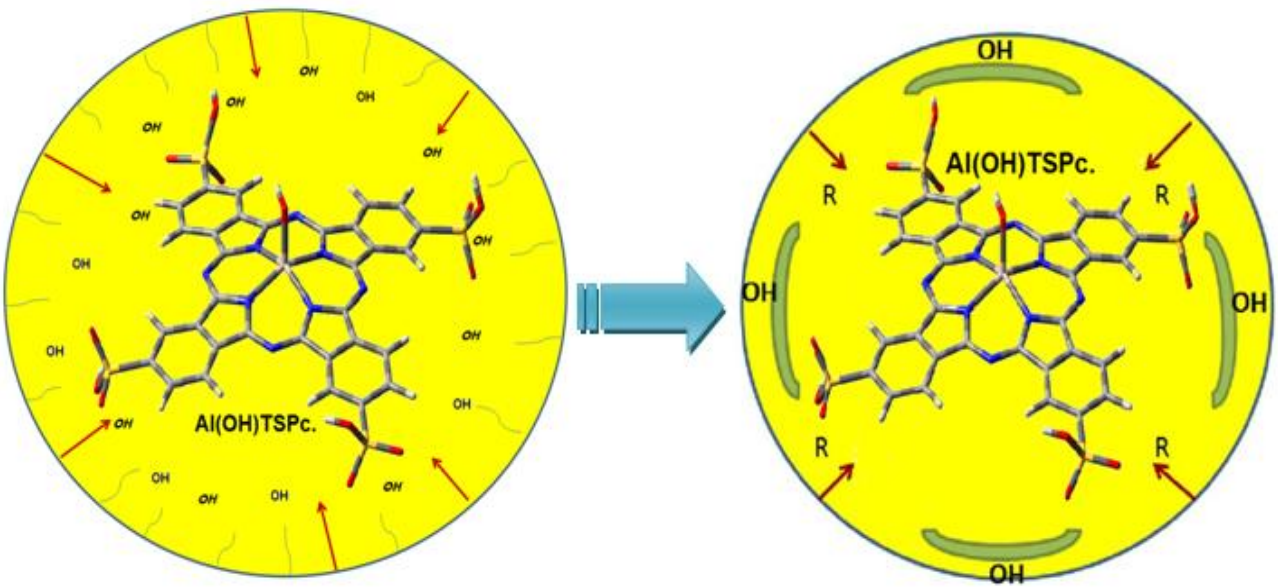
Las determinaciones de adsorción de nitrógeno muestran el área superficial de los xerogeles se encuentra en el intervalo de los 688.0 a los 841.10 m<sup>2</sup>/g. Comparado

con los valores obtenidos por García-Sánchez que se encuentran en el intervalo de 540 a 632 m<sup>2</sup>/g [2], los anteriores resultados representan un gran aumento en el área superficial específica como consecuencia de la presencia de grupos *alquil* en la matriz del gel, con las consecuentes implicaciones para futuras aplicaciones de estos sistemas en catálisis. La distribución del tamaño de poro se determina a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) [56], el cual está basado en la ecuación de Kelvin. Con base a la clasificación de la tabla 5 observamos con los xerogeles preparados con diferente alcóxido organosustituido corresponde a xerogeles mesoporosos justo como indican sus isothermas, aunque para aquellos que fueron preparados con 1% AmTEOS, 1% EtTEOS, 2% AmTEOS, tienen diámetros respectivos son 16.89, 16.94 y 16.85Å, clasificándose como microporos. Curiosamente son estas muestras las que presentan los espectros UV-Vis de la especie (OH)AITSPc más nítidos y sin deformaciones sugiriendo que en presencia de tales grupos alquilo la sonda se encuentra mejor disuelta. Cuando se forman las paredes del gel, los grupos *alquil* del alcóxido organosustituido se encuentran más próximos al macrociclo, en consecuencia el poro formado a su alrededor es más pequeño y seguramente su forma más similar a la de la molécula disuelta. En cambio los poros más grandes obtenidos en presencia de grupos *vinil* o *metil* sugieren repulsión entre estos y el macrociclo, o bien entre estos grupos y la capa del disolvente que lo rodea, compuesta seguramente por agua y etanol proveniente de los grupos *alcóxi*, liberado durante las reacciones de hidrólisis y condensación.

Cuando la especie (OH)AITSPc es atrapada en la matriz de sílice preparada a partir solo de TEOS (fig. 61) el gel se forme en torno a molécula solvatada debido a



interacciones entre el ligante hidroxilo sobre el núcleo de aluminio y los grupos sulfo, -SO<sub>3</sub>H de la ftalocianina y los grupos Si-OH del gel en formación. Cuando la matriz del gel formado proviene de la hidrólisis y condensación de TEOS y alcóxido órgano-sustituido, existirá una competencia de interacciones entre distintas zonas de la matriz del gel y del macrociclo; los grupos Si-OH existentes en las paredes de los poros del gel interaccionan preferentemente con los grupos -SO<sub>3</sub>H y -OH del macrociclo, pero los grupos alqui interaccionaran con las zonas hidrofóbicas del macrociclo de ftalocianina. (fig. 62).

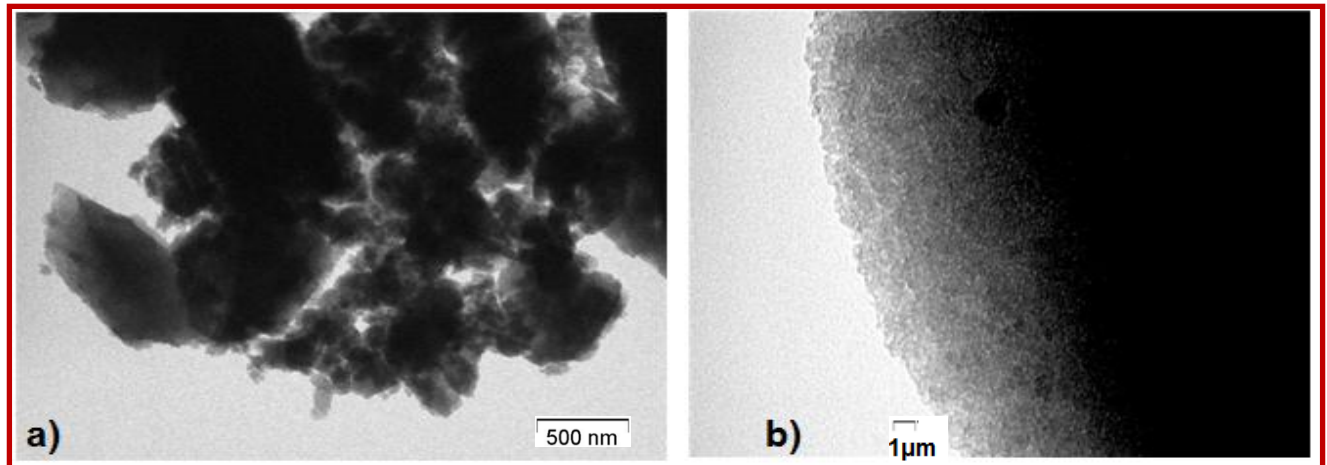


**Figura 61.** Xerogel Sin AOS.

**Figura 62.** Xerogel Preparado con AOS donde R es un grupo metil, etil, vinil o amil.

### 3.6 CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

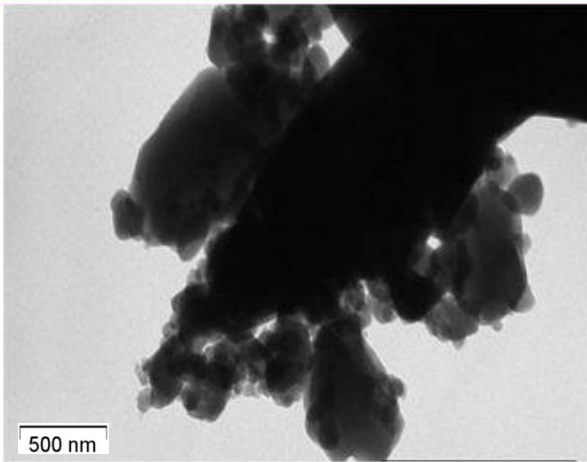
En las imágenes de Microscopía electrónica de transmisión (TEM) en las figuras 63, 64 y 65 podemos apreciar la morfología y textura de los xerogel preparados con diferente AOS. La imagen del xerogel preparado con 1% dMeTEOS y el xerogel preparado con 1% de AmTEOS, presentan zonas con diferente morfología (figura 63). Debido a la presencia de los mesoporos del xerogel con 1% de dMeTEOS, este material tiene un área específica grande de  $841.10 \text{ m}^2/\text{g}$ ; esta propiedad hace que el material obtenido sea interesante para ser usado como soporte para catalizadores heterogéneos [57].



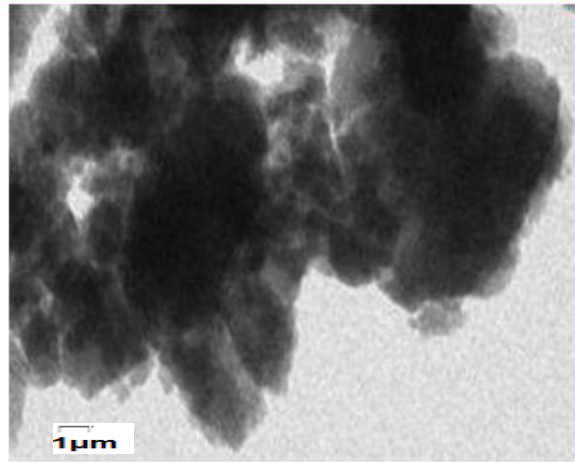
**Figura 63.** Imágenes de Microscopía electrónica de transmisión de xerogel preparado con: a) 1% dMeTEOS y b) AmTEOS.

En la figura 64 se puede apreciar la morfología para el xerogel preparado con 2% de VyTEOS el cual presenta poros con tamaño promedio de  $30.50 \text{ \AA}$ , también es un material con mesoporos. En la figura 65 tenemos la imagen de TEM de un xerogel preparado con 1% de EtTEOS con una superficie específica de  $818.60 \text{ m}^2/\text{g}$ , sin embargo con microporos de tamaño  $16.94 \text{ \AA}$ , en ambos casos los materiales

obtenidos permiten el acceso a las moléculas medianas [58] y así se pueden eliminar los problemas de difusión que frecuentemente se encuentran en algunos materiales microporosos.



**Figura 64.** Imagen de TEM de un xerogel preparado con 2% vinil trietoxisilano



**Figura 65.** Imagen de TEM de un xerogel preparado con 1% etil trietoxisilano.

# CAPITULO 4

## CONCLUSIONES

### 4.1 CONCLUSIONES

Se encontraron las combinaciones adecuadas de TEOS y cierto % v/v de algunos alcóxidos organosustituídos, que permiten obtener xerogeles transparente, resistentes y con la molécula sonda atrapada. Sin embargo, en algunas muestras el aumento del % de AOS, provoca la disminución de las absorbancias durante el proceso de gelificación. A mayor % de AOS en la mezcla gelificante mayor decoloración observada en los xerogeles preparados con dMeTEOS, AmTEOS y lo mismo se observa, aunque en menor grado, en aquellas muestras preparadas con EtTEOS, mientras que el color se conserva para los geles preparados con VyTEOS.

La caracterización de lo xerogeles de sílice mediante espectroscopia UV-Vis durante el proceso de gelificación, permite observar la presencia de grupos *alquil* (R) como, amil, etil y parecen favorecer la solvatación de la especie (OH)AITSPc atrapada en los poros del gel. Sin embargo, los grupo metil y vinil parecen favorecer la formación de dímeros  $\mu$ -oxo de (OH)AITSPc, su agregación y posiblemente su degradación.

La presencia de dos bandas en 691 y 671 nm, al inicio de algunas preparaciones se atribuye a ambientes químicos diferentes causados por la presencia del alcóxido órgano sustituido y por el orden fue mezclado que fue  $V_{\text{TEOS}} + V_{\text{HCl}}(10^{-3}\text{M})$ , y no el sugerido por García- Sánchez [8]. Esta diferencia en el orden de mezclado parece

favorecer la formación de una mezcla heterogénea y entonces la especie Al(OH)TSPc parece encontrarse en dos ambientes químicos diferentes.

Se comprobó mediante espectroscopias NIR y RMN de  $^{29}\text{Si}$  la presencia de los grupos *alquilo* como parte de la estructura de la matriz de sílice. Sin embargo cuando los xerogeles son tratados a  $325^\circ\text{C}$  se provoca la eliminación de los mismos, generando posiblemente grupos Si=O o Si-O-Si.

Utilizando la especie (OH)AITSPc como sonda, mediante espectroscopia UV-Vis se comprobó que la presencia de los sustituyentes *alquil* afecta la polaridad en el interior de los poros del gel, ya que las bandas  $Q_{II}$  en los espectros UV-Vis de aquella especie atrapada se observan desplazadas a la derecha, como si se encontrara inmersa en un ambiente de menor polaridad. Los AOS que mejor resultado arrojan son aquellas preparadas con AmTEOS y EtTEOS cuyos espectros UV-Vis se parecen más al observado en solución. En ambos casos el análisis de adsorción de  $\text{N}_2$  nos indica que los xerogeles presentan tamaños de poros que están en el límite entre regiones microporosas y mesoporosas, además de que se obtienen superficies específicas mayores a las de muestras preparadas a partir solo de TEOS.

Como se deduce de la posición de las bandas  $Q_{II}$  de los espectros UV-Vis de los monolitos preparados con distintos alcóxidos organosustituido, los grupos orgánicos si afectan la polaridad del medio interno de los poros del gel en que se encuentra inmersa la especie (OH)AITSPc, como lo demuestran los espectros UV-vis, las pruebas de adsorción de nitrógeno (BET), la determinación del tamaño de poros y su área superficial. Entonces, la metodología aquí desarrollada bien puede aplicarse al atrapamiento de moléculas medianas y que no necesariamente sean solubles en disolventes polares.

## 4.2 PERSPECTIVAS

El uso del proceso sol-gel ha permitido obtener xerogeles transparentes preparados con diferentes composiciones de TEOS/AOS y la inmovilización del macrociclo (OH)AITSPc. Debido a la modificación en la matriz con grupos orgánicos, la caracterización del ambiente interno de los xerogeles revela la importancia de los precursores orgánicos en las propiedades finales en el interior de los poros del material y su efecto sobre la polaridad en el líquido que contienen. Por eso, sugerimos que a continuación se realice el atrapamiento de indicadores ácido-base diversos para caracterizar mejor el pH y polaridad del líquido contenido en poros que en sus paredes presentan los grupos *alquil* utilizados en esta investigación.

La anterior experimentación es una metodología viable para atrapar/inmovilizar otras moléculas con importantes propiedades y posibles aplicaciones prácticas que van desde catalizadores a sensores químicos y ópticos. Por eso, sugerimos usarla para diversificar el tipo de moléculas atrapadas y diseñar sistemas útiles en óptica, catálisis, sensores y medicina.

La morfología mesoporosa de las matrices híbridas orgánicas-inorgánicas obtenidas en esta investigación, resulta adecuado para el diseño de sensores. La caracterización del entorno interno de la matriz de los xerogeles nos indica el atrapamiento de moléculas medianas, por lo que las condiciones encontradas es una ruta óptima, ahora bien podría ser aplicada con moléculas más grandes, como las usadas en sensores bioquímicos. Siendo así posible contribuir al problema que se presenta en el estudio de sensores.

## REFERENCIAS

- 1- Gupta R; Chaudhury N K *Biosensors & bioelectronics* **2007**; 22(11):2387-99.
- 2- García Sánchez M.A. Tesis de Doctorado, UAM-I **2007**
- 3- B. C. Dave, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink, *ACS Symp. Ser.* **1996**, 622, 351.
- 4- J. M. Miller, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink, *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 202, 279.
- 5- N. K. Rama, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1684.
- 6- F. H. Dickey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1949**, 35, 227.
- 7- B. E. Yoldas, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **1975**, 54, 286.
- 8- B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63,145.
- 9- R. Campostrini, G. Carturan, R. Caniato, A. Piovan, R. Filippini, G. Innocenti, E. M., *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* **1996**, 7, 87.
- 10- R. Campostini, G. Carturan, M. Ferrari, M. Montagna, O. Pilla, *J. Mater. Res*, **1992**, 7, 745.
- 11- J. C. Pouxviel, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2134.
- 12- P. D. Fuqua, K. Manssur, D. Alvares, S. R. Marder, J. W. Perry, B. Dunn, *SPIE, Sol-Gel Optics II*, Editado por J. D. Mackenzie; Bellingham, WA; **1992**, vol.1758.
- 13 - H. Inoue, T. Iwamoto, A. Makishima, M. Ikemoto, K. Horie, *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, 9(5), 816
- 14- B. D. Berezin, *Russ. J. of Inorg. Chem.* **1962**, 11, 7
- 15- A. B. P. Lever, *Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **1965**, 7, 27;
- 16- B. D. Berezin, *Russ. J. of Inorg. Chem.* **1962**, 11, 7
- 17- F. H. Moser, A. L. Thomas, *The Phthalocyanines*, CRC, press Inc., Boca Ratón Florida, **1983**, 1:127.
- 18 - D.D. Eley, *Nature*, **1948**, 20, 4125.
- 19- P.E. Fielding, A.G. MacKay, *Aust. J. Chem.*, **1964**, 17, 750.
- 20- a) T. Hara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56:2267-2271, b) 56:2965-2968, **1983**, c) 57:587-588, **1984**. d) 57:3009-3010, 1984, e) 58:1299-1303, **1985**.
- 21- D. Mew, *J. Immunol.* **1983**, 130(3):1473 y b) D. Mew, *Cancer Research* **1985**, 45, 4380.
- 22- I. Rosenthal, *Radiat. Res.* **1986**, 107:136.

- 23- J. R. Darwent, *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1982**, 2, 78:347.
- 24 - E. Ben-Hur, *Int. J. Radiat. Biol.* **1987**, 51(3), 467.
- 25 - E. Ben-Hur, E., *Photochem. and Photobiol.* **1987**, 46(5), 651.
- 26 - E. Ben-Hur, I. Rosenthal, *Int. J. Radiat. Biol.* **1985**, 47(2):145.
- 27 - E. Ben-Hur, I. Rosenthal, *Photochem. and Photobiol.* **1985**, 42(2),129.
- 28 - E. Ben-Hur, I. Rosenthal, *Radiat. Res.* **1985**, 103, 403.
- 29 - E. Ben-Hur, E, I. Rosenthal, *Photochem. and Photobiol.* **1986**, 43(6), 615.
- 30 - J. D. Spikes, J. C. Bommer, *Int. J. Radiat. Biol.* **1986**, 50(1), 41.
- 31 - J. D. Spikes, *Photochem. and Photobiol.* **1986**, 43(6), 691.
- 32 - N. Brasseur, *Photochem. and Photobiol.* **1985**, 42(5), 515.
- 33 - N. Brasseur, *Photochem. and Photobiol.* **1987**, 46(5), 739.
- 34 - R. Langlois, *Photochem. and Photobiol.* **1986**, 44(2):117.
- 35 - E. Ben-Hur, I. Rosenthal, *Lasers in the Life Sciences* **1986**, I(1), 79.
- 36 - W-S. Chan, *Br. J. of Cancer* **1986**, 53:255.
- 37 - S. H. Selman, *J. Urology* **1986**, 136:141.
- 38 - C. J. Tralau, *Photochem. and Photobiol.* **1987**, 46(5), 777.
- 39 - W-S. Chan, *Photochem. and Photobiol.* **1987**, 46(5), 867
- 40 - U.S. Pat. No. 4, 816, 386.
- 41 - Hara, T., *Chemical Abstracts* **1983**, 99:320, Abstract 172173u.
- 42 - Hara, T., *Chemical Abstracts* **1985**, 103:301, Abstract 84292c.
- 43 - U.S. Pat. No. 4, 160, 645; U.S. Pat. No. 4, 193, 983; U.S. Pat. No. 4, 220, 450.
- 44 - J.H. Weber, D.H. Busch, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 469-472.
- 45 - E. W. Abel, J. M. Pratt, R. Wheland, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1976**, 54, 509.
- 46 - N. Brasseur, *Photochem. Photobiol.* **1988**, 47(5), 705.
- 47 - V. Gottardi, M. Guglielmi, *J. Non., Cryst. Solids*, **1984**, 63, 71.
- 48 - M. W. Colby, A. Osaka, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 82, 37.
- 49 - G. Orcel, L. L. Hench, I. Artaki, J. Jones, T. W. Zerda, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 105, 223.
- 50 - R. K. Iler, *Science of Ceramic Chemical Processing*; L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds.; Wiley; New York, **1986**; p 3.



- 51 - G. Orcel, R. W. Gould, L. L. Hench, *Better ceramics Through Chemistry III*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds, Materials Research Society; Pittsburgh, PA, **1986**, Vol. 73, p 277.
- 52 - G. Orcel, R. W. Gould, L. L. Hench, *Better Ceramics Through Chemistry II*; C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Eds, Materials Research Society; Pittsburgh, PA, **1986**, Vol. 73, p 289.
- 53 - A.S. Maria Chong , X.S. Zhao , Angeline T. Kustedjo , S.Z. Qiao *Microporous and Mesoporous Materials*, Australia **2004** Vol. 72 pag.33–42
- 54 - McBain J. W., *Phys Chem.* (**1909**) vol 38, pag.471
- 55 - Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **1940** 62 1723.
- 56 - Kruk M., Jaroniec M., Sayari A., *Langmuir*, **1997** vol.13 6267.
- 57 - Long R. Q. and Yang R.T., *J. Phys. Chem. B*, **1999** 103, , 2232.
- 58 - Ernst S., Selle M., *Micropor. Mesopor. Mater.*,**1999** vol. 27, 355.