



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Macrociclos Tetrapirrólicos Atrapados  
o Unidos a Xerogeles de Óxido de Zirconio.**

Tesis que presenta  
**Eduardo Salas Bañales**  
Para Obtener el grado de  
**Maestro en Ciencias (Química)**

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

**Jurado calificador:**

<b>Presidente:</b>	<b>Dr. Antonio Campero Celis</b>	<b>UAM-I</b>
<b>Secretario:</b>	<b>Dr. Maximiliano Joel Asomoza Palacios</b>	<b>UAM-I</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos</b>	<b>CIICAP-UAEM</b>

México, D.F. diciembre 2012

## DEDICATORIAS

**A dios, por concederme la serenidad para aceptar las cosas que no puedo cambiar, el valor para cambiar las que puedo y por la sabiduría para discernir la diferencia.**

**A mi padre Enrique Salas y mi abuela Feliciano Soriano, a quienes no les alcanzo la vida para ver el milagro de sus plegarias, por su amor y compañía, a ustedes, en donde quiera que se encuentren.**



**A mi madre Rosa Bañales, por mostrarme el camino, por su fortaleza, valor, sabiduría y humildad, a ti ma.**

**A mi hermosa compañera y esposa, Guadalupe Mendoza, que con su amor y paciencia impulsa y acompaña mi caminar, a ti, que sabes lo que implican estas páginas.**



**A mis hijos Omar y Alejandro Salas, por alegrar todos los días de mi vida, por sus amor y respeto.**

**A mi hermana, Rosalba Salas y sus hijos Dana y Edson , por su apoyo y alegrías , a ti carnala por todo tu amor y compañía cuando niños.**

**A mi hermano Omar Salas, por que aun no pierdo la esperanza del milagro, a ti carnal, por tu amor y cariño cuando pequeños.**

**A mi tío Hector Bañales, por su amor y cuidados cuando niño, a ti tío, por toda tu ayuda y ejemplo.**

**A mi entrañable amigo, Rolando Sánchez, por creer en mí cuando ya casi nadie, a ti y a tu adorable familia.**

---

## **AGRADECIMIENTOS:**

Al Dr. Miguel Ángel García Sánchez por todo su apoyo, por guiar esta investigación y por sus valiosas aportaciones a la misma.

A mis profesores Dr. Fernando Rojas González , Dr. Isaac Kornhauser Straus, ,Dr. Armando Domínguez Ortiz, Dr. Alberto Rojas Hernández, Dr. Rodolfo O. Esquivel Olea, Dra. Annik Vivier Jegoux, Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy.

A mis compañeros y amigos de la UAM-I

A mis compañeros y Amigos del CBT N o 2. "Isaac Guzmán Valdivia, Chimalhuacán"

Al jurado

Dr. Antonio Campero Celis

Dr. Maximiliano Asomoza Palacios

Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

Por sus valiosas aportaciones a esta tesis

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca numero 312951 otorgada para la realización de este trabajo

A todos aquellos que aun conociéndome confiaron en mí GRACIAS.

---

---

---

## INDICE

**Objetivos.**

**Resumen.**

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

1.1	Macrociclos tetrapirrólicos.....	9
1.2	Propiedades y aplicaciones de macrociclos tetrapirrólicos.....	10
1.3	Agregación de los macrociclos tetrapirrólicos.....	11
1.4	Agregación de las ftalocianinas.....	12
1.5	El proceso Sol-gel.....	15
1.6	La química en solución del procedimiento Sol-gel.....	16
1.7	Polimerización por coordinación.....	17
1.8	Encapsulamiento de moléculas diversas en geles.....	20
1.9	Inserción de ftalocianinas en matrices sólidas.....	21
1.10	Modelado de poros .....	23
1.11	Geles transparentes de (ZrO <sub>2</sub> ).....	23

## CAPITULO II

### EXPERIMENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1	Reactivos.....	37
2.2	Instrumentación.....	37
2.3	Síntesis de (OH) AlTSPc.....	37

---

---

---

2.4 Determinación de la relación molar para la síntesis de xerogeles de óxido de zirconio monolítico y transparente.....	39
2.5 Síntesis de Xerogeles monolíticos usando la especie (OH)AlTSPc .....	41
2.6 Síntesis de xerogeles monolíticos y transparentes con complejos MTSPc (M = Co, Cu, Fe, Ni y Al).....	48
2.7 Síntesis y caracterización de xerogeles monolíticos y transparentes con la tetraquis-(para-carboxifenil) porfirina de cobalto, CoT(p-COOH)PP covalentemente unida .....	61

### **CAPITULO III**

#### **CONCLUSIONES, PERSPECTIVAS Y BIBLIOGRAFÍA**

Conclusiones.....	68
Perspectivas.....	69
Bibliografía.....	70

---

---

**Objetivo general:**

Desarrollar la metodología de síntesis de materiales híbridos a base de macrociclos tetrapirrólicos atrapados o unidos covalentemente a xerogel de zirconio obtenido por el método sol-gel. Lo anterior se realizará tendiente a optimizar la conservación en sistemas sólidos de las propiedades ópticas, químicas y catalíticas que compuestos como las ftalocianinas, porfirinas o naftalocianinas manifiestan en disolución.

**Objetivos particulares:**

- a) Elegir, caracterizar y usar una molécula sonda para determinar las mejores condiciones de atrapamiento físico de macrociclos tetrapirrólicos en xerogeles monolíticos transparentes y resistentes de  $ZrO_2$ .
  - b) Extender la metodología a la unión covalente de macrociclos al xerogel de  $ZrO_2$ .
  - c) Caracterizar por técnicas espectroscópicas o químicas los materiales obtenidos, enfatizando el estudio comparativo de las propiedades que los macrociclos exhiben en solución y atrapados en  $ZrO_2$ .
-

---

## Resumen

Las ftalocianinas son moléculas macrocíclicas tetrapirrólicas sintéticas cuya propiedades ópticas, catalíticas, optoelectrónicas y químicas las hacen muy interesantes y útiles en la moderna tecnología de materiales. En ocasiones, para que estas propiedades puedan ser aprovechadas más eficientemente, es necesario soportar tales especies en matrices sólidas diversas como polímeros u óxidos inorgánicos. El método sol-gel es una interesante opción para atrapar estos compuestos en una red inorgánica mediante una ruta suave y de baja temperatura.

Con base en lo anterior, se exploró la posibilidad de desarrollar adecuadas metodologías para sintetizar y caracterizar materiales transparentes de óxido de zirconio, micro o mesoporosos de mediana resistencia y obtenidos a partir de propóxido de zirconio con especies macrocíclicas, como tetrasulftalocianinas, MTSPc (M = Co, Cu, Fe, Ni, Al), atrapadas físicamente, uniéndose covalentemente a la matriz del xerogel, porfirinas como la tetraquis-(para-carboxifenil) porfirina cobalto, CoT(p-COOH)PP.

La base de la caracterización de los materiales obtenidos es la espectroscopía UV-Vis, ya que las ftalocianinas y porfirinas son compuestos que manifiestan intensas absorciones en la región del UV y Visible y son muy sensibles al ambiente químico en el que se encuentran inmersos. Los xerogeles obtenidos se caracterizan por espectroscopía UV-Vis, FTIR, NIR, Difracción de rayos X de polvos y microscopía de barrido de alta resolución (HRSE) así como análisis de electrones dispersos (EDS).

La presente tesis representa los primeros avances para la optimización de la metodología de síntesis de nuevos materiales a base de macrociclos tetrapirrólicos atrapados o covalentemente unidos a xerogel de óxido de zirconio, monolítico, transparente y de calidad suficiente para aplicaciones en óptica, catálisis, sensores y medicina.

---

# UAM-I



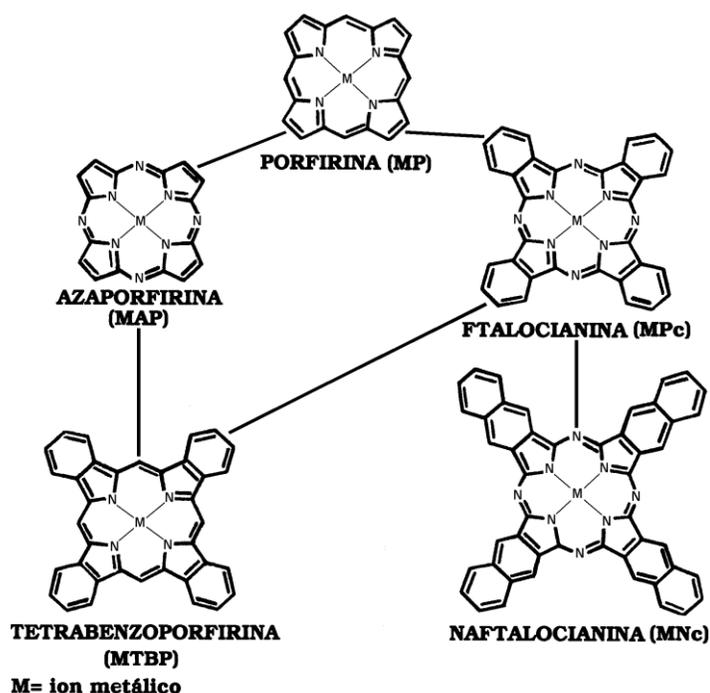
## CAPITULO I

Introducción.

# Introducción.

## 1.1 Macrociclos Tetrapirrólicos.

Los macrociclos tetrapirrólicos (Fig. 1.1) son un grupo de moléculas ligantes tetradentadas, planas y con un sistema de electrones  $\pi$  conjugados que les confieren importantes propiedades fisicoquímicas. Son miembros destacados de este grupo las *porfirinas* ( $H_2P$ ), *ftalocianinas* ( $H_2Pc$ ), *naftalocianinas* ( $H_2NPc$ ), *azoporfirinas* ( $H_2AP$ ) y *tetrabenzoporfirinas* ( $H_2TBP$ ). Las ftalocianinas metálicas son moléculas macrocíclicas que poseen una gran variedad de propiedades debido a su estructura, ya que ésta les confiere una gran estabilidad química. La primera ftalocianina fue obtenida por accidente en 1907 por Braun y Tcherniac, pero no se prestó mucha atención a ello hasta que en 1927 Diesbach y Von der Weid obtuvieron un complejo similar muy estable a altas temperaturas, de color azul y con cobre íntimamente ligado [1-3]. En 1928, un compuesto de color azul oscuro se encontró en los recipientes de hierro que la *Scottish Dyes Ltd* (Escocia) usaba para la síntesis de ftalamida. En la década de los 30 Linstead [4,5] inició el estudio sistemático de estos compuestos a los que llamó *ftalocianina*, según las raíces griegas *nafta* (aceite de roca) y *cianuro* (azul oscuro) y descubrió que su estructura consta de cuatro unidades de *isoindol* en un sistema altamente conjugado.



**Figura 1.1** Estructura y acrónimos de los principales macrociclos tetrapirrólicos [6]

## 1.2 Propiedades y aplicaciones de macrociclos tetrapirrólicos

En primera instancia, las ftalocianinas sirvieron como pigmentos estables y resistentes (el *azul ftalo* es ftalocianina de cobre), posteriormente fueron los primeros semiconductores orgánicos [7] y más tarde se les descubrieron propiedades de luminiscencia [8]. Debido a que la estructura de las ftalocianinas es muy parecida a la de las porfirinas, que además son más sensibles a la unión axial [9] (complejos  $\mu$ -oxo), oligomerización y solvatación, se les utiliza como modelos para estudiar procesos como el transporte de  $O_2$  en la hemoglobina (reacciones *redox*), de otros gases como NO,  $NO_2$ , CO,  $CO_2$ , etc., catálisis enzimática, fotosíntesis y metabolismo. Weber y Busch [10, 11] informaron que la ftalocianinas tetrasulfonadas de hierro (II), Fe(II)TSPc disueltas en agua y ácido sulfúrico fumante, pueden acarrear oxígeno fijándolo a su estructura. Así mismo, la ftalocianina tetrasulfonada de Co(II), CoTSPc, al ser soportada en un electrodo de grafito en medio alcalino, puede reducir al oxígeno al aplicársele voltaje [12].

Las ftalocianinas son estructuras planas que pueden formar compuestos unidimensionales, por lo cual son candidatos muy atractivos para ser donadores en superconducción y forman parte de una serie de compuestos que por sus notables características se nombran metales moleculares. Por la naturaleza y simetría del ligante macrocíclico de ftalocianina se pueden formar complejos que contienen dos, tres o más unidades de él. El primer compuesto de este tipo fue un complejo de estaño (IV) con dos unidades de ftalocianina que obtuvieron Barret y Linstead [13] en 1936. En 1965, Kirin y Moskalev [14] informaron haber obtenido las primeras *bis*-ftalocianinas lantanoides,  $LnPc_2$ , quienes además obtuvieron en 1971 [15] la primera *tris*-ftalocianina de dineodimio,  $Nd_2Pc_3$ . Estos investigadores afirman que este tipo de complejos se forman solo con iones *tri* o *tetra*valente y con radio covalente mayor al radio de la "ventana" del macrociclo de ftalocianina (1.35 Å), como ocurre con el itrio cuyo radio covalente es 1.69 Å.

Los macrociclos derivados de ftalocianinas presentan importantes aplicaciones como agentes fototerapéuticos de enfermedades neoplásicas. La terapia fotodinámica (PDT) de tumores se basa en la administración de un fotosensibilizador, el cual es retenido selectivamente por los tejidos neoplásicos. La posterior iluminación del área afectada, utilizando longitud de onda adecuada, conduce a la muerte del tumor [16]. Los fotosensibilizadores adecuados para un tratamiento eficiente deben reunir propiedades químicas y biológicas específicas.

---

Las ftalocianinas pueden ser sintetizadas mediante la reacción de ciclotetramerización [17] a partir *de* ftalonitrilos. Esta reacción es conveniente para la formación de ftalocianinas simétricas (ftalocianinas A<sub>4</sub>), pero este procedimiento es laborioso y con bajos rendimientos para simetrías A<sub>3</sub>B (tres grupos A y un B en la estructura del macrociclo). Por otro lado, las subftalocianinas (A<sub>3</sub>) pueden ser utilizadas como intermediarios en la formación de ftalocianinas sustituidas asimétricamente en el macrociclo. Este proceso tiene lugar mediante la reacción de expansión del anillo de subftalocianinas sustituidas por tres grupos A con un derivado de ftalonitrilo conteniendo el grupo B. Los derivados de ftalocianinas con adamantano [18] constituyen una clase significativa de agentes farmacológicos importantes que exhiben una variedad de actividades terapéuticas, tales como antiviral, antibacterial, tripanocidal, anticáncer y anti-Parkinson. El aumento en la hidrofobicidad mediante la incorporación de una unidad de adamantano abre nuevas posibilidades en el diseño de drogas relacionadas con la actividad biológica.

### **1.3 Agregación de los macrociclos tetrapirrólicos**

Los agregados de moléculas cuyos monómeros absorben a longitud de onda larga, han recibido mucha atención en óptica no lineal, en fotografía y como fotosensitizadores [19]. Las ftalocianinas que son muy usadas en la industria [20, 21] tienden fácilmente a agregarse en disolución [22]. El fenómeno de agregación de complejos macrocíclicos depende de factores como la identidad del catión, su número de coordinación, la presencia y posición de sustituyentes periféricos, la baja solubilidad y naturaleza de los disolventes empleados, el pH o fuerza iónica de la disolución. Las porfirinas y ftalocianinas se agregan principalmente por interacciones tipo van der Waals entre sus nubes de electrones  $\pi$ , que por la pequeña distancia entre macrociclos, se traducen en acoplamientos electrónicos  $\pi$ - $\pi$  que modifican, en ocasiones, drásticamente sus espectros de absorción y emisión. Es por métodos espectroscópicos que se detectan desviaciones de la ley de Beer lo que conduce a deducir la formación de agregados.

## 1.4 Agregación de las ftalocianinas

La fuerte tendencia de muchas metaloftalocianinas, MPc, para formar agregados [23-25], se observa en sus espectros electrónicos que reflejan las fuertes interacciones electrónicas entre los macrociclos, las que pueden describirse en términos del traslape de sus nubes de electrones  $\pi$ . Pero se sabe que algunos disolventes pueden estabilizar la forma monomérica o dimérica de las ftalocianinas, por ejemplo, algunas tetrasulfoftalocianinas, MTSPc (M = Cu, Ni y Co), son monoméricas en dimetil sulfóxido DMSO [26], y diméricas en agua [24]. Lo anterior se debe a que el equilibrio de dimerización (Eq. 1), cuya constante es  $K_d$ , depende de variables del ambiente químico como la identidad del disolvente o la temperatura (tabla 1.1) [24,26].

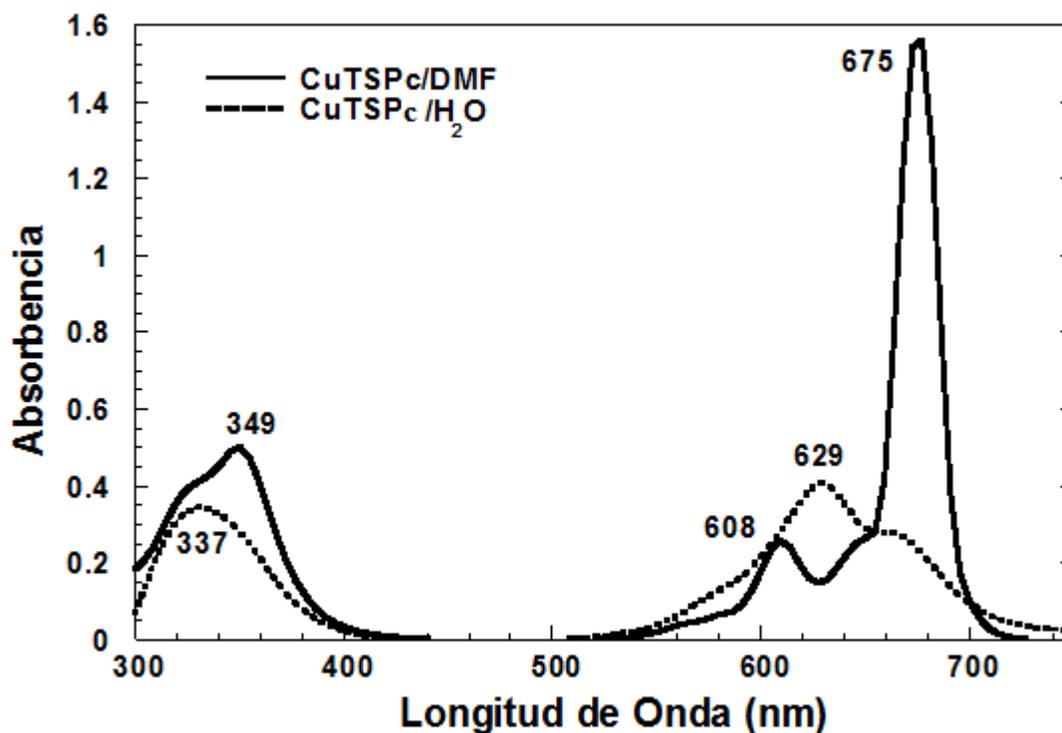


Tabla 1.1. Constantes de dimerización,  $K_d$ , de algunas tetrasulfoftalocianinas. [27]

MTSPc	Log $K_d$	Condiciones
H <sub>2</sub> TSPc	7	H <sub>2</sub> O (6.2°C)
CoTSPc	5.6	H <sub>2</sub> O (20°C)
	4.2	25 % de metanol en H <sub>2</sub> O (20°C)
	2.8	50 % de metanol en H <sub>2</sub> O (20°C)
CuPc	4.2	Benceno (20°C)
	2.2	THF (20°C)
CuTSPc	7.2	H <sub>2</sub> O (61°C)
	6.0	20 % de etanol en NaCl 10 <sup>-2</sup> M (25°C)
ZnTSPc	5.5	20 % de metanol en H <sub>2</sub> O (25°C)
	6	H <sub>2</sub> O (58°C)

\* THF = Tetrahidrofurano.

Los espectros UV-Vis de las metaloftalocianinas, MPc, se atribuyen a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  del sistema de electrones  $\pi$  conjugados del macrociclo [2, 3]. El espectro de la forma monomérica de una especie MPc (Figura 1.2), presenta la banda de Soret (banda B) cercana a los 350 nm y asignada a la transición  $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  y la banda de mayor intensidad, Q<sub>II</sub>, cercana a los 670 nm, asignada a la transición  $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  [3] y la pequeña banda satélite Q<sub>IV</sub>, cercana a los 610 nm, atribuida a los niveles vibracionales superiores del estado electrónico principal [1, 3]. Cuando la ftalocianina forma agregados en su espectro UV-Vis se observa la banda de Soret cercana a 340 nm y la banda Q<sub>III</sub> cerca de los 630 nm, que como demostró Gruen [28] para la especie CuTSPc, se debe a la formación de dímeros.

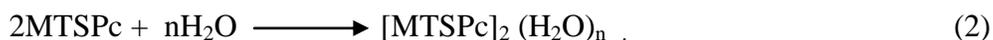


**Figura 1.2.** Espectros UV-vis de las forma monomérica (–) y dimérica (---) de CuTSPc en DMF y en agua, respectivamente. [29]

En el caso de ftalocianinas sustituidas, la interacción entre moléculas es el factor principal que gobierna su agregación en disolución, pero parece que existe una competencia entre las fuerzas de dispersión de London, o de Van der Waals entre los sistemas  $\pi$  y las interacciones de atracción y repulsión debidas a los grupos solubilizantes del macrociclo. El segundo factor importante es la interacción del complejo con el disolvente que produce diferentes efectos, como prevenir la interacción entre macrociclos que los mantiene en forma monomérica o bien propiciarla [30].

Monahan *et al.* [31] demostraron que las *tetraoctadecilsulfonamido*- ftalocianinas de cobre tienden menos a agregarse en aquellos disolventes que la solubilizan grandemente, pero menos en los disolventes que favorecen las interacciones entre macrociclos más que favorecen la solubilización. Un disolvente de baja constante dieléctrica que interacciona menos con los macrociclos favorece las interacciones entre ellos, propiciando la dimerización y agregación de orden superior. Abel *et al.* [32] afirman que la dimerización ocurre por incorporación del agua en su estructura, la cual juega el específico de mantener cercanas dos moléculas de MTSPc mediante enlaces puente de hidrógeno, según la ecuación 2, en la que

aproximadamente 12 moléculas de agua (n) se incorporan a la estructura del dímero.



Por otro lado, Yang *et al* [33] encontraron que las interacciones electrostáticas de los grupos sulfonato son cruciales para la formación del dímero, lo mismo que el agua, aunque esta se libera al formarse el dímero. En base al valor de  $K_d$ , Monahan *et al.* [30] afirman que en presencia de un disolvente cuyas moléculas interactúan fuertemente, la forma monomérica de especie ZnTSPc es más estable que la de CuTSPc, pero no explican por qué un disolvente polar excluye más a ésta. Balgrove *et al.* [34] informaron que no es posible obtener el espectro de CuTSPc en agua y a temperaturas cercanas a 100°C, pero sí en mezcla alcohol/agua. En disolución acuosa y concentraciones inferiores a  $10^{-5}$  M de CuTSPc, la  $K_d$  a temperatura ambiente tiene un valor de 25 l/mol [31]. Balgrove *et al.* Comprobaron también que la adición de hasta 20 % de etanol a la disolución acuosa de CuTSPc hace predominar su forma monomérica, pero la adición de NaCl, hasta en  $10^{-2}$  M, favorece la dimerización, como lo revela el cambio de la  $K_d$  de 0.061 l/mol a 1.01 l/mol. En los espectros UV-Vis de disoluciones  $10^{-5}$  M de CuTSPc y concentraciones crecientes de NaCl (0.01 M a 1.0 M) la absorbencia de la banda  $Q_{II}$  a 666 nm disminuye mientras la banda  $Q_{III}$  a 638 nm, atribuida a los dímeros, aumenta. Así mismo, el aumento de concentración de ácido favorece la protonación de los nitrógenos de la ftalocianina, propiciando las interacciones entre de cargas opuestas y favoreciendo la dimerización.

Experimentalmente se ha encontrado que la estabilidad de los monómeros incrementa según la serie CoTSPc > (VO)TSPc > FeTSPc > H<sub>2</sub>TSPc > CuTSPc [35] y que puede inhibirse usando disolventes como dimetilformamida (DMF), piridina (py), dimetilsulfóxido (DMSO), etanol, etc. [33]. Así, la adición de cantidades crecientes de DMF a la disolución acuosa de CuTSPc, permite pasar de su forma dimérica a la monomérica.

## 1.5 El proceso Sol-gel

El proceso sol-gel es un método de preparación de diversos tipos de materiales (cerámicos, semiconductores, vidrios, entre otros). Por medio de este proceso pueden producirse a bajas temperaturas, óxidos inorgánicos homogéneos con propiedades deseables de resistencia, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad diseñada y resistencia térmica, en contraste con las elevadas temperaturas de fusión requeridas en la producción de vidrios inorgánicos convencionales. Muchas aplicaciones de estos materiales incluyen, películas protectoras y porosas, capas ópticas, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores, semiconductores, refuerzo de fibras, biomateriales y catalizadores. Por este método, se pueden obtener nuevos materiales que por otros métodos de fabricación son muy difíciles de lograr, como por ejemplo, óxidos mixtos ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , etc.); además de poder introducir impurezas con iones de cualquier elemento de la tabla periódica. El método sol-gel es un método donde uno o varios precursores o alcóxidos, generalmente forman soles y/o geles para posteriormente dar lugar a la formación de un sólido aparente. Los materiales finalmente obtenidos por este método pueden ser microporosos, mesoporosos o macroporosos. La IUPAQ (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) ha recomendado la siguiente clasificación de poros de acuerdo a la amplitud de diámetro del hueco en cuestión; esta clasificación está basada en análisis de tamaño de poros procedentes de estudios de adsorción de  $\text{N}_2$  a su temperatura normal de ebullición (77K) y al grosor de las capas de moléculas de  $\text{N}_2$  adsorbidas en las paredes de los distintos poros.

**Microporos**  $d < 2\text{nm}$ ; son los que más área proporcionan. Son útiles para adsorber moléculas muy pequeñas; generalmente los gases son adsorbidos. Los microporos a su vez presentan dos subgrupos llamados *ultramicroporos*  $d < 0.7\text{nm}$  y *supermicroporos*  $0.7 < d < 2\text{nm}$ .

**Mesoporos**  $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$

**Macroporos**  $d > 50\text{nm}$ , casi no contribuyen al área total pero su importancia radica en que actúan como vías de acceso a los poros medios y microporos, afectando la velocidad de difusión de las impurezas. [36]

Los precursores empleados en el proceso sol-gel son de dos tipos:

- a) Compuestos inorgánicos en soluciones acuosas.
- b) Compuestos organometálicos del tipo de los alcóxidos metálicos (tabla 1.2)

Tabla 1.2. Alcóxidos más importantes en el proceso Sol-Gel

Nombre	Formula
Tetraetóxidosilano (TEOS)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
Trimetóxiborato	B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Trietóxido de aluminio	Al(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
Tetraisopróxido de titanio	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>
Tetraisopróxido de zirconio	Zr(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>

## 1.6 La química en solución del procedimiento Sol-gel

### 1. Reacciones de hidrólisis-condensación en los alcóxidos metálicos.

Representaremos un alcóxido metálico por M-OR, en donde M representa un átomo metálico y OR es un grupo alcoxi en el cual O, es un átomo de oxígeno y R es un grupo alquílico.

#### Hidrólisis.

Los grupos alcoxi son activados previamente por una reacción de hidrólisis que genera grupos hidroxilos en la esfera de coordinación del metal, Considerando uno solo de los grupos -OR alrededor del metal M, tenemos la reacción



Que es una sustitución nucleofílica del ligante -OR del alcóxido por un ligando OH, que procede por adición-eliminación, al ser transferido el protón del agua hacia el grupo alcoxi. En esta etapa de hidrólisis se consume una molécula de agua y se libera una molécula de alcohol, modificándose el entorno del átomo metálico central, conservándose el número de coordinación.

#### Condensación

En una segunda etapa, se tiene una reacción de policondensación, pues los grupos M-OH generados por la hidrólisis son buenos nucleófilos y permiten la condensación, pudiendo esta ser de tipo:

a) alcoxlación, en la cual se establece un puente M-O-M entre dos precursores, uno de los cuales ha sido ya hidrolizado, eliminándose una molécula de alcohol (eq. 4):



b) O bien por oxolación, en la cual las dos especies que condensan ya están previamente hidrolizadas, eliminándose de esta manera una molécula de agua (eq. 5).



En ambos casos, la formación del puente oxo sólo consume una molécula de agua; para la oxolación, aunque la hidrólisis de los dos precursores hace necesarias dos moléculas de agua, se regenera una al ocurrir la condensación.

El establecimiento de más enlaces O-M-O genera el surgimiento de un polímero tridimensional y que aumenta en rigidez y tamaño al progresar la policondensación. En primera instancia, cuando tal matriz polimérica alcanza un tamaño micrométrico se dice que ha formado un sol. Sin embargo, dado que las reacciones de hidrólisis y condensación prosiguen, las partículas del sol o bien, fragmentos separados de polímero se unen, aumentando continuamente el tamaño de las partículas promedio, su peso molecular, su rigidez y por tanto, la viscosidad de la mezcla gelificante. Cuando la matriz polimérica se vuelve demasiado rígida como para permitir su crecimiento ulterior ocurre la gelificación, redundando en la formación de una red tridimensional intrincada y compleja en la que la mezcla líquida remanente queda atrapada en las cavidades de tal matriz. Así se forma un gel a partir de cadenas poliméricas cuyo monómero es un óxido, que a su vez conducirá a la formación de un sólido.

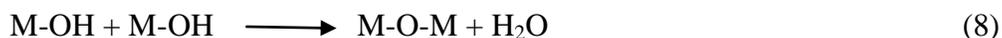
### 1.7 Polimerización por coordinación

Cuando la coordinación (Número de coordinación  $N$ ) del metal no está satisfecha y no existe impedimento estérico de los ligandos hacia el centro metálico, se puede observar el caso de la polimerización por coordinación. Así, conforme progresa la condensación, se presentan dos casos: a) alcoholación, cuando la distancia entre los centros metálicos se reduce y los grupos -OR de tipo Terminal, ligados a un solo átomo central, pueden compartirse. Así mismo, los grupos OH generados, durante la hidrólisis se incorporan a la esfera de coordinación no saturada de un centro metálico vecino.

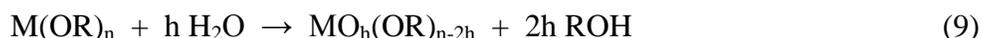


Aunque en la mayoría de los casos  $M = M'$ , puede ocurrir que sean el mismo núcleo metálico, por ejemplo, en los óxidos mixtos obtenidos por sol-gel. Estas reacciones de coordinación se producen sólo en los casos en los que la coordinación del metal ( $N$ ) no está satisfecha y no existe impedimento estérico de los ligandos hacia el centro metálico.

b) Olación: cuando para un núcleo metálico  $M$ , ocurre que  $N-Z > 0$ , donde  $N$  es el número de coordinación y  $Z$  la carga de ion metálico. El proceso se describe bajo el siguiente mecanismo de reacción.



Ahora bien si las reacciones fueran totales, tendríamos



Si  $h = n/2$ , se espera que se obtenga de modo preferente el obtendría el óxido  $MO_{n/2}$ .

Sin embargo, se debe considerar que mediante la sola adición de agua a un alcóxido, no es posible obtener el óxido a temperatura ambiente, pues en general el agua agregada no es consumida en su totalidad y los grupos OH generados no son condensados completamente. En efecto, los grupos OH y OR residuales que encuentran en la superficie externa de agregados cuyo interior tiene una composición cercana a la del óxido y así, no pueden condensar a temperatura ambiente. La condensación y reorganización del sólido de forma que se logre la obtención de éste hace que sea necesaria la difusión de los átomos a través del óxido formado lo que se logra sólo a través de un tratamiento térmico a temperaturas apropiadas.

Una de las principales complicaciones que se presentan al utilizar alcóxidos para generar monolitos transparentes y resistentes mediante el proceso sol- gel es que en general suelen ser muy reactivos, lo cual hace muy complicado su manejo, por ejemplo, para los fines que en lo particular pretendemos. El modelo de cargas parciales (MCP) permite hacer comparaciones aproximadas de la reactividad de especies, describir reacciones químicas involucradas en el proceso sol-gel y provee una guía útil para describir reacciones de polimerización inorgánica.

Para un análisis cuantitativo del modelo se considera que en las reacciones de sustitución nucleofílica ( $S_N$ ) el sustituyente con la carga parcial negativa más grande  $\delta(-)$  es el nucleófilo, y el sustituyente con la carga parcial positiva más grande,  $\delta(+)$  es el electrófilo. Las reacciones nucleofílicas proceden de tal forma

que el nucleófilo más fuerte se une al, o los núcleos, más deficientes en electrones (con  $\delta(+)$  mayor) y el producto resultante presenta cargas parciales menos grandes. El proceso concluye cuando el nucleófilo se vuelve deficiente en electrones o bien con carga parcial igual a cero,  $\delta \geq 0$  [16].

Los alcóxidos de los metales de transición son mucho más reactivos que los de silicio y reaccionan más violenta y rápidamente con el agua (Tabla 1.3). Así por ejemplo, la carga parcial calculada para los etóxidos de varios alcóxidos metálicos permite prever su reactividad y compararla con aquella observada para el tetraetóxido de silicio (TEOS). Para disminuir la reactividad de muchos alcóxidos, se recurre a diferentes métodos de atenuación de la misma, como intercambio de grupo alcóxido, intercambio de solvente, uso de agentes acomplejantes y el uso de diversos aditivos. Por ejemplo, las cargas parciales calculadas para el silicio y los grupos *metóxi* del TMOS permiten deducir que sustancias como la formamida reducen la reactividad del núcleo metálico [37].

Debido a que los metales de transición son más electropositivos que el silicio, en sus respectivos alcóxidos las cargas parciales suelen ser mayores que las del TEOS (Tabla 1.3). En consecuencia la hidrólisis de alcóxidos de metales de transición ocurre más fácil y rápidamente que la de los alcóxidos de silicio [33]. Por ejemplo, las constantes de velocidad de hidrólisis y de condensación del  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  a pH 7 son  $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente, mientras que para el TEOS valen  $5 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivamente [38]. Por eso el  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , como muchos alcóxidos de metales de transición es inestables en presencia de agua [39-42] y reacciona rápida y exotérmicamente con ella, lo que obliga a manipularlo en ambiente controlado y libre de humedad. Esto se debe a que la mayoría de los metales de transición pueden aumentar su número de coordinación a diferencia del silicio que lo mantiene en 4. Es por ello que este tipo de alcóxidos deben usarse con cuidado y de ser necesario atenuar su reactividad, esto será analizado con detalle más adelante en el apartado dedicado a los alcóxido.

Tabla 1.3. Cargas parciales sobre los núcleos metálicos de algunos etóxidos. [45]

<b>Alcóxido</b>	<b><math>\delta\text{M}</math></b>	<b>Alcóxido</b>	<b><math>\delta\text{M}</math></b>
Zr(OEt) <sub>4</sub>	+ 0.65	VO(OEt) <sub>3</sub>	+ 0.46
Ti(OEt) <sub>4</sub>	+ 0.63	W(OEt) <sub>5</sub>	+ 0.43
Nb(OEt) <sub>4</sub>	+ 0.53	Si(OEt) <sub>4</sub>	+ 0.32
Ta(OEt) <sub>4</sub>	+ 0.49		

## 1.8 Encapsulamiento de moléculas diversas en geles.

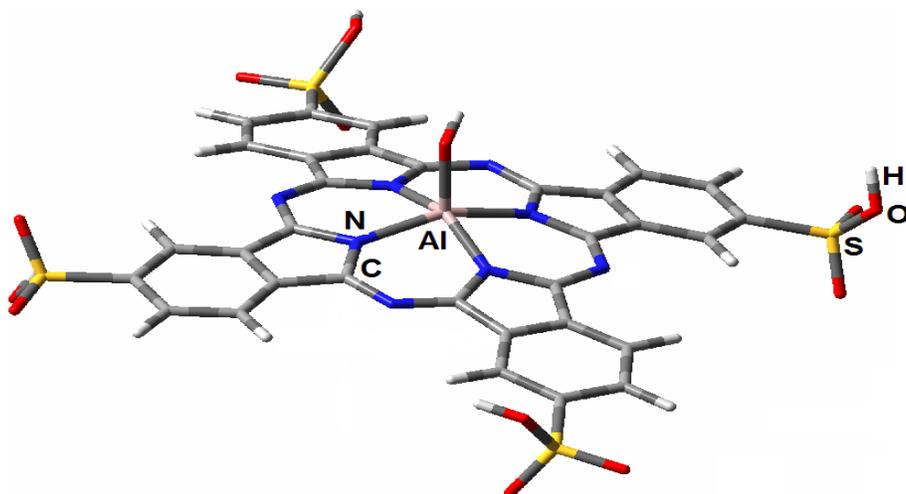
El método sol-gel ha permitido atrapar diversas moléculas con importantes propiedades con el objeto de obtener materiales mixtos con propiedades especiales. Estas moléculas generalmente se adicionan desde el inicio o cuando la mezcla gelificante se encuentra en la etapa de sol. La influencia de la proximidad de las paredes de los poros sobre las propiedades del material mixto es la principal interferencia a considerar, ya que las moléculas disueltas en el líquido contenido en el interior de los poros pueden interaccionar fuertemente con las paredes del sólido. Estas interacciones incluyen las 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 pueden encontrarse más ordenadas. Si el poro se seca parcialmente, la molécula puede encontrarse en fase gaseosa, o adherida a las paredes y si la molécula está en la región constreñida del poro, se encontrará rodeada de un ambiente más rígido o bien auténticamente atrapada en fase sólida. El método sol-gel ha permitido atrapar especies químicas diversas que van desde iones de metales, no metales, compuestos orgánicos, organometálicos, proteínas y enzimas [44], células vivas y anticuerpos en matrices sólidas amorfas de óxidos metálicos, lo cual no es posible de lograr por difusión térmica o por los métodos tradicionales de impregnación que producen sistemas poco homogéneos y con baja concentración de especie atrapada. El éxito del método sol-gel se debe a que parte de precursores, generalmente organometálicos, como los alcóxidos, cuya hidrólisis y condensación inicia en fase líquida y transcurre generalmente a baja temperatura, lo que ofrece ventajas como:

- Libre difusión del sustrato o nutrientes al sitio activo o molécula atrapada y fácil liberación de productos o desechos a través de la matriz porosa.
- Cuando no se establecen enlaces covalentes entre molécula atrapada y la matriz del gel se evitan modificaciones estructurales que alteran sus propiedades fisicoquímicas.

## 1.9 Inserción de ftalocianinas en matrices sólidas

Las ftalocianinas, tetrafenilporfirinas y azoporfirinas libres, sustituidas y poliméricas (de Fe (II) y Co(II)), atrapadas en carbón activado, sirven para reducir el oxígeno en celdas de combustible [45] o para oxidar *tioles* en el tratamiento del petróleo. Las ftalocianinas incorporadas por impregnación en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> pueden servir como catalizadores de la oxidación de tioles, quimisorción de oxígeno y adsorción de amoníaco. También se han realizado estudios de estos macrociclos incorporados en sólidos inorgánicos como CdS y ZnO. Una ruta interesante es la síntesis de ftalocianinas metálicas a partir de ftalonitrilo y en presencia de zeolitas (*faujasita*) que proporcionan el ión central. La investigación del atrapamiento de ftalocianinas libres o metálicas en geles de óxidos metálicos, y los problemas que implica, ha sido poca e inconstante. Por ejemplo, se ha intentado inhibir la agregación de la tetrasulfoftalocianina de cobre atrapada en aluminosilicato mediante el control del pH de la mezcla gelificante, o atrapadas en xerogel de sílice. En 1998 M.A. García y A. Campero [46] reportan un estudio sobre el encapsulamiento de tetrasulfoftalocianinas metálicas (MTSPc) en geles monolíticos transparentes por medio del método sol-gel con el objeto de aprovechar sus propiedades ópticas para el diseño de sensores. Posteriormente en el año 2000 estos mismos en su artículo [47] “*Aggregation properties of metallic tetrasulphophthalocyanines embedded in sol-gel silica*” muestran las condiciones óptimas para el encapsulamiento de varias *tetrasulfoftalocianinas metálicas* en óxidos de silicio por el método sol-gel.

El punto clave en estos dos trabajos fue el uso de *la hidroxí-tetrasulfoftalocianina de aluminio*, (OH)AITSPc (Figura 1.3) como una sonda para determinar las condiciones óptimas requeridas para la síntesis de xerogeles monolíticos y transparentes de sílice por el método sol-gel. Esta misma especie ha sido usada recientemente para determinar las condiciones de inserción de moléculas macrocíclicas en matrices de sílice órgano sustituidas [47].



**Figura 1.3.** Estructura de la  $\mu$ -hidroxio-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AlTSPc, usada como molécula sonda atrapada en xerogel de  $ZrO_2$ .

La especie (OH)AlTSPc se eligió como sonda debido a sus notables propiedades espectroscópicas y a su baja tendencia a formar agregados. A diferencia de otras tetrasulfoftalocianinas, la de aluminio, presenta una baja tendencia a la agregación debido a la presencia del grupo hidroxilo unido al aluminio de forma axial, lo cual inhibe la posibilidad de acercamiento e interacción en el plano del macrociclo. Sin embargo a altas concentraciones puede ocurrir la formación de dímeros cofaciales.

Por otro lado, la disolución acuosa de la especie (OH)AlTSPc exhibe una fuerte emisión fluorescente roja al ser irradiada con luz UV ( $\lambda_c = 370$  nm), la cual, al igual que las principales bandas en el espectro UV-Vis, son detectables a concentraciones muy bajas y resultan muy sensibles a los cambios de polaridad del medio ambiente químico circundante. Finalmente, la especie (OH)AlTSPc se eligió como sonda en este tipo de trabajos debido a su notable estabilidad química y térmica, ya que al igual que la mayoría de las ftalocianinas, solo se degrada en condiciones extremas de acidez ( $H_2SO_4$  16 M) o térmicas (por arriba de los  $450$  °C). Cabe mencionar que García-Sánchez y A. Campero. [46, 47] informaron la formación de dímeros vía puente oxo (TSPc-Al-O-AlTSPc) por la acción de la piridina (py) sobre los grupos hidroxilo de la especie (OH)AlTSPc atrapada en xerogeles de sílice. Sin embargo con la adición de dimetilformamida (DMF) como agente inhibidor de la agregación, logra conservar la especie (OH)AlTSPc y otras similares, en forma monomérica [46, 47].

Con base en los trabajos de García-Sánchez y A. Campero, sobre el atrapamiento de especies macrocíclicas como ftalocianinas y porfirinas, en los que se uso de la especie (OH)AlTSPc, como sonda

para determinar las condiciones de síntesis de xerogeles de sílice transparente, normal u órgano-modificada, en el presente proyecto de investigación planteamos la posibilidad de usar esta misma especie, pero ahora con objeto de determinar, las condiciones de síntesis de xerogeles, monolíticos y transparentes de óxido de zirconio con diversas especies macrocíclicas unidas o atrapadas en la matriz del gel.

## 1.10 Modelado de poros

La llamada ingeniería de la porosidad [48] es un campo muy activo de la investigación en materiales, que busca la obtención de poros de tamaño y forma determinada para aplicaciones en el reconocimiento molecular, los sensores químicos, la catálisis y adsorción selectivas. Uno de los primeros informes al respecto, indica que tras eliminar con metanol el anaranjado de metilo previamente atrapado en xerogel, éste reabsorbe preferentemente anaranjado de metilo, y no anaranjado de etil, *n-propil* ó *n-butilo* [49]. Estos resultados sobre obtención de sólidos con poros moldeados antecedieron a la preparación de sílice nanoporosa [48]. Los estudios con moléculas grandes, como el citocromo c (cyt c), que poseen una superficie cargada y/o varios sitios enlazables vía puentes de hidrógeno, revelan que sus interacciones con el gel en formación son capaces de modelar la forma del poro [50]. Aunque este trabajo no presenta la intención de modelar poros con MTSPc es importante señalar que es una posibilidad que podrá ser explorada.

## 1.11 Geles transparentes de (ZrO<sub>2</sub>)

### a) Características y propiedades de óxido de zirconio

El óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>) es un material cerámico que presenta gran dureza y alto punto de fusión. En estado natural, el óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>) tiene una estructura cristalina monoclinica (Figura 1.4 a) que se conserva desde temperatura ambiente hasta 1150°C, conocida como (ZrO<sub>2</sub>) no estabilizado. A esta temperatura se presenta una transformación a una estructura tetragonal. Por encima de 2370°C, el óxido presenta una estructura cristalina cúbica estable hasta su fusión a 2650°C; el óxido de zirconio también puede presentar una estructura ortorrómbica a altas presiones. Estas tres formas cristalinas del ZrO<sub>2</sub> mantienen una estrecha relación con la estructura fluorita. Debido a sus propiedades físicas y químicas, entre las que se destacan la resistencia química, refractancia y baja absorción de neutrones, el óxido de zirconio se utiliza como material para recubrimientos en motores de reactores nucleares, por resistir las elevadas temperaturas que se producen en el interior del mismo, y para recubrir materiales que trabajen en medios ácidos o alcalinos. Puede formar aleaciones con otros materiales, por ejemplo alúmina,

aumentándole su tenacidad, dureza y resistencia al desgaste. También se añade al vidrio y a los barnices para aumentar la resistencia de estos productos a las soluciones alcalinas y en cantidades mayores sirve como pigmento.

Debido a que el  $ZrO_2$  es un material *biocompatible*, desde hace varios años se viene utilizando para fabricar prótesis de rodilla y cadera dada su alta resistencia al desgaste. Dada la conductividad iónica que puede presentar, se utiliza para sensores de oxígeno y como electrodo en las pilas de combustión. Debido a la importancia tecnológica del  $ZrO_2$  y a los requerimientos de las nuevas tecnologías, se están desarrollando métodos alternativos de síntesis con el fin de controlar el tamaño y la morfología de las partículas. Los métodos que más se utilizan son: el método hidrotérmico a partir de soles de cloruros metálicos y urea, soluciones acuosas de cloruro de zirconilo a diferentes concentraciones en condiciones hidrotérmicas, o sometiendo la solución a la acción de las microondas, el método con alcóxidos, reacciones en fase gaseosa, síntesis con kerosén caliente utilizando peróxidos y aquel en el cual el agua en el que se encuentra el hidróxido precipitado se reemplaza por acetona antes del secado, entre otros [51].

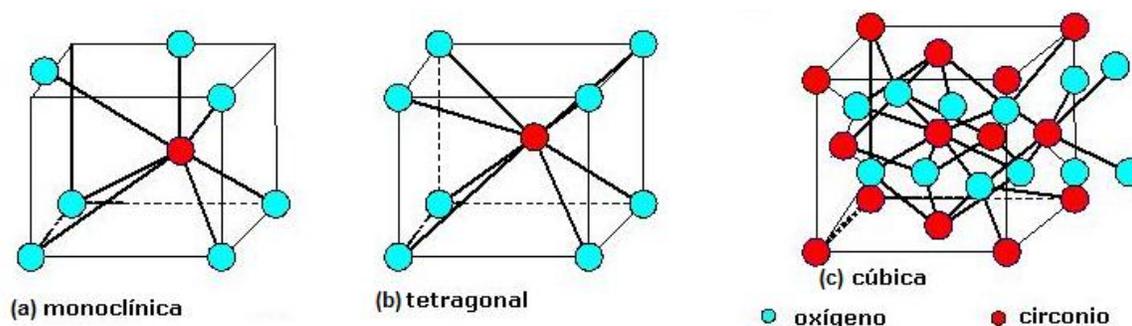


Figura 1.4: Representación gráfica de los polimorfismos del óxido de zirconio, (a) fase monoclinica, (b) fase tetragonal y (c) fase cúbica [52]

## b) Los alcóxidos

Los parámetros de las reacciones de hidrólisis- condensación, válidos para todo tipo de alcóxido, son la electronegatividad y la insaturación de la coordinación del metal central (N-Z). En lo que se refiere a los alcóxidos de silicio, sus reacciones de hidrólisis y condensación han sido ya descritas, mas esto es diferente para los alcóxidos de elementos de transición y, en general estos presentan una reactividad mucho más elevada, la que a menudo provoca la precipitación en su etapa de hidrólisis. Esto es debido a dos factores principalmente: la baja electronegatividad y la insaturación de la coordinación del metal central en el

precursor. Los metales de transición tienen una electronegatividad más débil que la del silicio y son ácidos de Lewis fuertes, lo cual explica parcialmente su alta reactividad en las reacciones de hidrólisis-condensación, comparadas con las del silicio. Sin embargo, el caso del estaño muestra que además, otro factor debe contribuir a las reactividades observadas, pues mientras que este presenta una electronegatividad superior a la del silicio, la reactividad de los alcóxidos del primero es bastante más elevada que las de este último. La insaturación de coordinación más alta del estaño es seguramente la causante de la alta reactividad de los alcóxidos de estaño, así como las de numerosos otros alcóxidos de elementos de transición.

El número de coordinación máximo que posee un elemento de transición es aquel que presenta en su óxido correspondiente y, para el caso del zirconio monoclinico es de 7. Para un alcóxido  $M(OR)_Z$  y siendo  $Z$  el estado de oxidación del metal, si llamamos  $N_m$  su coordinación en el óxido y  $N_p$  su coordinación en el precursor, la diferencia  $(N_m - N_p)$  representa la insaturación de coordinación e indica la posibilidad de expansión de la esfera de coordinación del metal, la que da cualitativamente la reactividad del alcóxido.

Sin embargo,  $N_p$  no se conoce a priori: y conviene no considerar la fórmula química del precursor  $M(OR)_Z$  del alcóxido, la que nos indica el número  $Z$  del metal, pero que no nos da ninguna información acerca de la coordinación del metal en el precursor. Para esto es necesario recurrir a un estudio estructural de los alcóxidos de los metales de transición. Sin olvidar que la fuerza motriz de las reacciones de hidrólisis y de condensación es la electronegatividad y la insaturación de coordinación del metal, debemos abordar la consideración de otros parámetros, tales como la cinética de las reacciones y la estructura de los policondensados.

Estas consideraciones más finas nos llevarían a un estudio bastante más complejo que el que nos hemos propuesto en este panorama general de tan importante problema. Baste considerar las ideas al respecto dadas por Bradley [68] quien en 1958, Propuso una teoría estructural acerca de la complejidad molecular de los alcóxidos, la que se basa en la aidez mostrada por el metal para satisfacer su coordinación máxima. Los alcóxidos metálicos se podrán entonces considerar como oligómeros cuya complejidad molecular se determina por la facilidad con la que se forman puentes  $\mu_2$ -alcoxo de  $M-(OR)-M$  o  $\mu_3$ -alcoxo. Esta facilidad del radio atómico del metal y por el impedimento estérico provocado por los grupos alifáticos R, pues se necesita espacio en la esfera de coordinación para agregar un ligando.

La complejidad molecular  $C_M$  aumenta con el radio atómico en el sentido



Además, para un metal dado,  $C_M$  disminuye cuando el impedimento estérico de la cadena alquílica  $R$  aumenta: los grupos etóxido, *n*-butóxido y *n*-propóxido del titanio son oligómeros en los cuales el titanio está en coordinación 5. Por el contrario, el isopropóxido y el teramilóxido son monómeros en los cuales el  $NC = 4$ .

Para establecer el carácter equilibrado de la reacción de hidrólisis es útil considerar el parámetro llamado tasa de hidrólisis aparente,  $H$ , como el cociente del número de moles de agua agregadas con respecto al número de moles de metal  $M$ :

$$H = \frac{\text{número de moles de agua introducidas}}{\text{número de moles de metal } M} \quad (10)$$

En general, se observan tres regímenes, según el valor de  $H$ ;

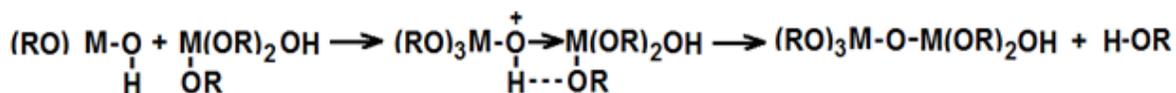
- 1)  $H < 1$ . La funcionalidad media es débil por lo que el grado de condensación está limitado. Se obtienen cúmulos moleculares en los cuales están contenidos entre cuatro y veinte átomos metálicos.
- 2)  $1 < H < n$  (en donde  $n$  es el número de oxidación del metal en el alcóxido  $M(OR)_n$ ). La funcionalidad media es igual a, o algo superior, a 2. Se obtienen policondensados poco ramificados, adaptados a la formación de fibras, de soles para la deposición de películas y de geles poliméricos.
- 3)  $H > n$ . La funcionalidad de los precursores es muy grande, los policondensados obtenidos son muy ramificados y el grado de polimerización es infinito: son geles particulares o precipitados.

### c) Alcóxidos de zirconio

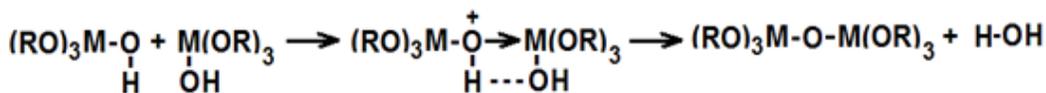
Existen muy pocos datos sobre la síntesis de alcóxidos de zirconio, sin embargo se encuentra información de algunos otros que nos permitirá comparar entre sí y llegar a conclusiones acerca de las características que permitan un mejor manejo del alcóxido de zirconio el cual nos interesa de manera particular.

Por ejemplo, para los alcóxidos de titanio,  $Ti(OR)_4$  [53] el mínimo valor de  $k_h = 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$  a  $pH = 7$  [54] es 5 órdenes de magnitud mayor que el de  $Si(OR)_4$ . Como se mencionó antes de manera general, especies del tipo  $M(OR)_3OH$  ( $M = Si, Ti$ ) pueden condensarse vía dos procesos :

**Alcoxolación**

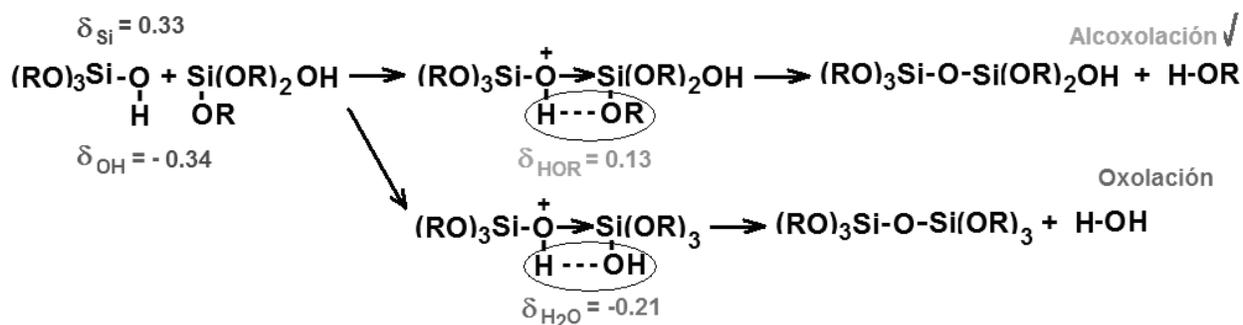


**Oxolación**

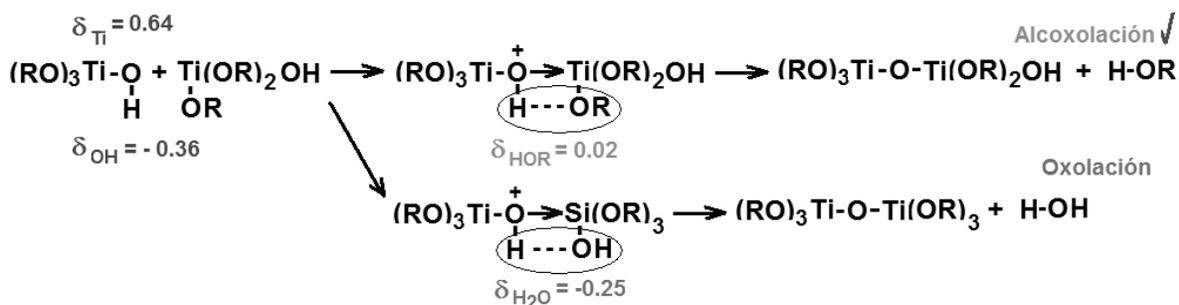


La distribución de cargas, calculadas mediante el uso del modelo de cargas parciales (MCP) entre los estados de transición para las especies  $M_2(OR)_6(OH)_2$  con Si o Ti son:

Para Si  $(OR)_3OH$ :



y para Ti  $(OR)_3OH$ :



Lo anterior indica que en ambos casos la condensación ocurre preferentemente vía alcoxolación, lo que ha sido comprobado por RMN de  $^{29}Si$  y FTIR [55,56, 57,58].

Así mismo, se ha comprobado que los metales de transición generan oxoalcóxidos aislables y cristalizables, por ejemplo



En todos estos casos el metal en los productos presenta su máxima coordinación, por ejemplo, para el tetrametóxido de zirconio, se ha probado la generación del oxoalcóxido  $\text{Zr}_{13}\text{O}_8(\text{OMe})_{36}$

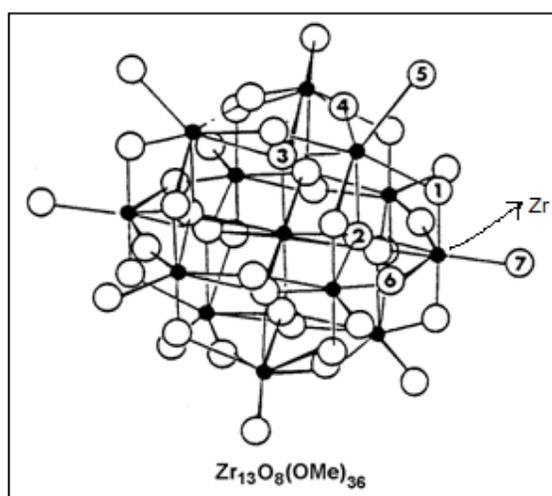


Figura 1.5. Estructura del Zr en su máxima coordinación

Una baja coordinación del núcleo metálico en el alcóxido no hidrolizado puede correlacionarse con una mayor velocidad de condensación ( $k_c$ ) [59]. Para alcóxidos de metales de transición, sin modificaciones químicas, la gelificación no ocurre en medio neutro o básico.

Por otro lado, se sabe que la condensación es fuertemente afectada por la naturaleza de la cadena alquílica del alcóxido y que el tiempo de gelificación ( $t_g$ ) aumenta con la longitud de tal cadena, [60,61] Según J. Livage y C. Sánchez, cuando los alcóxidos de  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  con  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{Pr}^n$  o  $\text{Pr}^i$ , se hidrolizan en las mismas condiciones, la precipitación no se evita, pero cuando  $\text{R} = \text{Bu}^n$  o  $\text{Am}^t$  se obtienen soles estables. Mediante ultracentrifugación se determinó que el peso molecular alcanzado en estos sistemas es del orden de 5,600 g/mol para los precipitados y de 3,800 g/mol para los polímeros lineales, lo que representa varias decenas de núcleos de titanio.

Entonces; a mayor tamaño de R, menor tamaño del polímero obtenido. Igualmente, el tamaño de partículas, área superficial, morfología, fase, etc, dependen del tamaño del grupo R, por ejemplo:

- la relación rutilo/anatasa de  $\text{TiO}_2$  dependen del peso molecular del precursor metalorgánico [62, 63]
- la relación de fases monoclinica/tetragonal de  $\text{ZrO}_2$  también depende del precursor metalorgánico[66].

Lo anterior es expuesto con la intención de exponer lo complejo que resulta la manipulación de alcóxidos de zirconio, al intentar sintetizar monolitos transparentes y resistentes.

Los alcóxidos de zirconio son utilizados en la síntesis de materiales cerámicos como el zirconato titanato de plomo (PZT), Materiales basados en PZT pueden encontrarse en una gran cantidad de aplicaciones, incluidos transductores ultrasónicos, hidrófonos, bocinas , sensores y actuadores se utilizan en botones para sistemas electrónicos, teclados y también como parte de los cartuchos de inyección de tinta entre otras aplicaciones.[65]

También son usados para la síntesis de películas delgadas con diferentes concentraciones de partículas, utilizadas como recubrimientos híbridos-orgánico-inorgánicos resistentes a la corrosión, oxidación y desgaste, utilizando el hechos de que la incorporación de las partículas permite el aumento de la resistencia al desgaste y de la resistencia a la oxidación en medios gaseosos a alta temperatura, y a la corrosión en medios líquidos ácidos, básicos o salinos. [66]

Otra aplicación de estos, es la síntesis de catalizadores de oxido de zirconio puro y dopado con La, Mn y Fe para estudiar el efecto de estos, en la fase cristalina de zirconio al ser aplicados a la combustión catalítica, que como es sabido es una tecnología de control efectiva para la degradación de COVs y corrientes gaseosas toxicas. [67]

#### **d) Estructura Molecular de los Alcóxidos**

Para la mayoría de los alcóxidos en donde  $N > Z$ , estos tienden a aumentar su coordinación aceptando pares de electrones de heteroátomos de ligantes nucleofílicos. En disolventes no polares este proceso ocurre vía la formación de puentes *alcóxi* que produce oligómeros en los que cada metal incrementa su número de coordinación, por un proceso que se asemeja a una alcolación (Figura 1.6). El grado de asociación depende de la naturaleza del núcleo metálico. En un grupo de la tabla periódica la complejidad de estas estructuras

aumenta al aumentar el radio atómico. Según Bradley [78] los alcóxidos suelen adoptar la unidad estructural mínima donde los cationes utilizan la máxima coordinación. La insolubilidad de alcóxidos metálicos de elementos como Cu, Fe, Ni, Co y Mn se atribuye a su naturaleza oligomérica. [69]



Figura 1.6. Dímero de  $M(OMe)_4$  en Alcohol

La complejidad molecular también es dependiente del grupo R del alcóxido y aumenta según su tamaño y ramificación (tabla 1.5).

Tabla 1.5. Grado de oligomerización de algunos alcóxidos en función del átomo metálico.

Compuesto	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Hf(OEt) <sub>4</sub>	Th(OEt) <sub>4</sub>
Radio (Å)	1.32	1.45	1.44	1.55
Complejidad molecular	2.9	3.6	3.6	6.0

La complejidad molecular se estima, usualmente en base a la MM en solución o mediante espectrometría de masas [70] o como se ha hecho para especies Ti (OR)<sub>4</sub>, mediante difracción de rayos X [71, 72]. De esta forma se ha descubierto que:

a)  $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$  y  $\text{Ti}(\text{Oam}^t)_4$  son monómeros tetracoordinados.

b)  $\text{Ti}(\text{Oet})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{Obu}^n)_4$  y  $\text{Ti}(\text{Opr}^n)_4$  son pentacoordinados.

° Los alcóxidos suelen disolverse en sustancias con las que no reaccionan, generalmente el alcohol similar al grupo alcóxido, lo que evita la formación de agregados. Bradley observó que  $\text{Ti}(\text{Oet})_4$  permanece trimérico en benceno, más no en etanol, debido a que el alcohol disocia y solvata al oligómero (Figura 1.7).

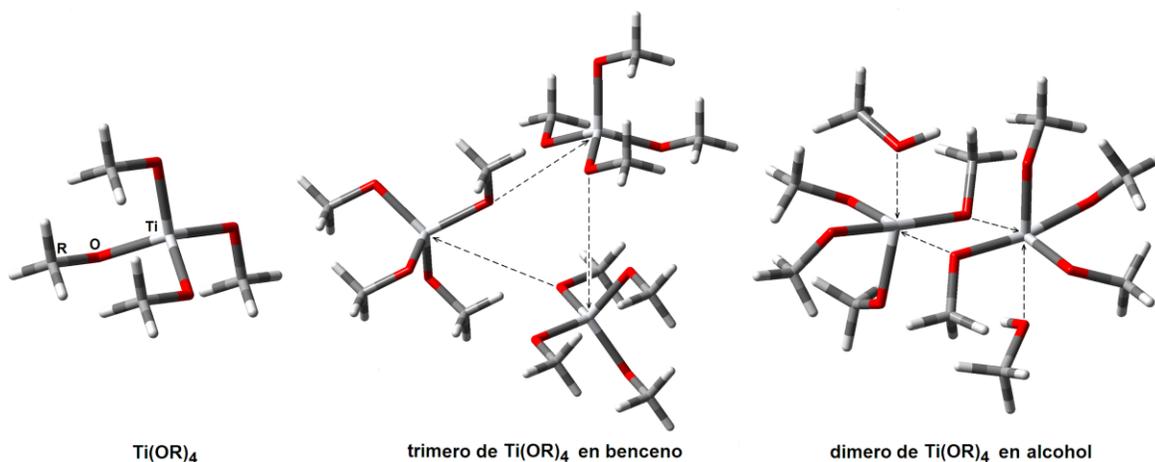
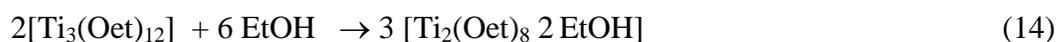


Figura 1.7. Dímero y trímero de  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ .

Entonces la adición de moléculas de solvente es una ruta alterna para aumentar la coordinación, sobre todo si el solvente es de carácter donador (base de Lewis), entonces depende de su naturaleza. Así, el  $\text{Zr}(\text{OR})_4$  tiene una estructura menos compleja al disolverse en el alcohol similar (ROH) o en un disolvente inerte, ya que el Zr tiende a expandir su nube de coordinación. Así la estabilidad de tales grupos aumenta al aumentar la carga del metal. Por ejemplo, se han aislado los solvatos estables de los siguientes alcóxidos:

a)  $\text{Zr}(\text{OPri})_4 \cdot \text{Pr}^i\text{OH}$  y en tales especies  $\delta_{\text{Zr}} = 0.64$  y  $N - Z = 3$  [70].

b)  $\text{Ce}(\text{OPri})_4 \cdot \text{Pr}^i\text{OH}$  y en tales especies  $\delta_{\text{Ce}} = 0.75$  y  $N - Z = 4$  [71].

Sin embargo,

c) La especie  $\text{Ti}(\text{OEt})_4 \cdot \text{EtOH}$  solo se observa en solución y baja temperatura; para ella  $\delta_{\text{Ti}} = 0.63$  y  $N - Z = 2$  [72].

d) Para el alcóxido  $\text{Si}(\text{OEt})_4 \text{Pr}^i\text{OH}$  no se ha caracterizado solvato alguno. Para este alcóxido  $\delta_{\text{Si}} = 0.32$ .

Entonces, a partir de un alcóxido en particular se pueden obtener diferentes precursores y óxidos finales, dependiendo del solvente usado.

Se sabe que los alcóxidos de zirconio son utilizados para sintetizar materiales como membranas cerámicas de óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  [73] y películas delgadas de Granate de aluminio e itrio,  $\text{YAl}_5\text{O}_{12}$  (YAG) [74] para la fabricación de cerámicos y estudiar sus propiedades ópticas respectivamente, en ambos casos es utilizada la acacH como agente acomplejante y disminuir o regular la reactividad del alcóxido.

#### **e) Control de la cinética y del grado de polimerización por modificación de los precursores.**

Debido a la gran reactividad de los alcóxidos de los elementos de transición se presentan problemas prácticos. Son productos que se hidrolizan muy rápidamente y es necesario en generar manipularlos al abrigo de la humedad ambiente. Además, en condiciones razonables de concentración, (1 a 0.01 M), la más pequeña gota de agua agregada causa frecuentemente la floculación de especies poliméricas. Un medio sencillo de controlar el grado de policondensación sin reducir la tasa de condensación es el reducir la funcionalidad del precursor. Es más fácil reducir la funcionalidad de los alcóxidos de silicio que la de los alcóxidos de metales de transición. Desde hace bastante tiempo se sabe sintetizar los alcoxisilanos de fórmula  $\text{R}'_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$  ( $1 \leq x < 4$ ) [75]. Siendo el enlace Si-C estable con respecto a la hidrólisis, no se generarán más de  $4 - x$  grupos hidroxilos alrededor del silicio; la funcionalidad del alcoxisilano es reducida en 4 unidades con respecto a las del alcóxido. Para los metales de transición, la química de coordinación suministra ligandos quelatantes que pueden substituir a los grupos OR de los alcóxidos de transición. La reacción de substitución se puede escribir como:



Que es una reacción de sustitución nucleofílica.

Se puede definir la tasa de modificación R como el número de moles de ligando introducidas por mol de metal:

$$R = \frac{[L]}{[M]} \quad (16)$$

Los ligandos utilizados en general son bidentados. Debsikar [76], así como De et al [77] han utilizado la acetilacetona (acac) sobre los alcóxidos de zirconio.

El ligando bidentado será más eficaz en la reducción de la funcionalidad del precursor mientras mayor sea su poder quelatante. Es el caso del anión acetilacetonato (acac):

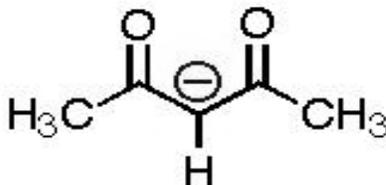


Figura 1.8 Estructura del anión Acetilacetonato (acac) [78].

La modificación de un alcóxido por medio de la acac permite evitar la floculación durante la hidrólisis aún para tasas de hidrólisis aparente elevada.

#### f) Películas de óxido de zirconio

Las películas sol-gel de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) tienen un gran interés en aplicaciones ópticas y como barreras de Protección [79]. Estas aplicaciones se basan en la interesante combinación de propiedades mecánicas, químicas y físicas que exhibe el óxido de zirconio. En efecto, su elevado coeficiente de expansión térmico ( $10^{-5} K^{-1}$ ), próximo al de muchos materiales metálicos, junto con su conductividad térmica ( $2.09 W m^{-1} s K$ ) que es dos órdenes de magnitud inferior a la de los metales, la convierte en una excelente barrera de protección térmica, el  $ZrO_2$  posee un índice de refracción elevado (2.21 con irradiación de 630 nm), un coeficiente de absorción muy bajo y una banda

---

prohibida ancha (3.8-3.2 eV), propiedades que sugieren su utilidad en aplicaciones ópticas, se utilizan como parte de sistemas multicapas para guía de onda láser. [80]

Se pueden desarrollar películas delgadas de  $ZrO_2$  anisotrópicas de rugosidad nanométrica, las cuales se pueden usar como partes activas en sensores. Existen diversas técnicas para desarrollar películas delgadas de  $ZrO_2$  dentro de las que se encuentran sol gel, evaporación por haz de electrones, deposición química de vapor (CVD) [81], entre otras. Las películas delgadas de óxido de zirconio sintetizadas por sol-gel han sido utilizadas para soportar nanopartículas de plata y monitorear su crecimiento al someterse a tratamiento térmico. [82] Son sintetizadas también con objeto de medir la conductividad de los iones óxidos, Y. W. Zhang, Y. Yang, S.[83] reportan que las mediciones de impedancia revelan que la conductividad de iones óxido de las películas delgadas nanocristalinas es 10 veces mayor que la del material a granel a temperaturas superiores a  $600^\circ C$ . Una disminución de la resistencia de límite de grano relacionada con los efectos interfaciales es en mayor grado la responsable de esta mejora de la conductividad eléctrica.

Todo lo anterior sugiere la posibilidad de sintetizar nuevos materiales a base de macrociclos tetrapirrólicos atrapados física o químicamente en los poros de xerogel de óxido de zirconio por el método sol-gel. La presente tesis presenta el avance substancial a este respecto, cuyos primeros resultados son interesantes, no solo desde un enfoque de ciencia básica, sino también indican ya, la posibilidad de sintetizar materiales con nuevas, interesantes y útiles propiedades que pueden ser aprovechables en la tecnología moderna.



## CAPITULO II

Experimentación  
y discusión de  
resultados.

## 2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados son de las marcas T.J Baker S.A de C.V.; Merck México S.A.; Aldrich Chem Company Ltd.

## 2.2 Instrumentación

Para la caracterización de los materiales sintetizados se utiliza el siguiente equipo, Espectrómetro UV-Vis-NIR Cary–Varian 500E que opera en el intervalo de los 200 a 800 nm para el UV-visible y de los 800 a 3,300 nm para el infrarrojo cercano (NIR). Los análisis de difracción de rayos X de polvos se realizaron en el difractómetro de rayos X Siemens D-500 del área de Catálisis. Los estudios de adsorción- desorción de N<sub>2</sub> y el cálculo de parámetros fueron hechos en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics del área de catálisis. Los estudios de Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM) se realizaron en los microscopios JEOL 7600F, equipado con un detector INCA EDS de Oxford Instruments. Equipos con los que cuenta la universidad.

## 2.3 Síntesis de las moléculas utilizadas como sondas

### a) $\mu$ -hidroxi-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AlTSPc

**Nota:** En este trabajo no se sintetizó ninguna molécula en cuestión, el protocolo de síntesis presentado, es el método utilizado por García Sánchez [84]

Para obtener la  $\mu$ -hidroxi-tetrasulfoftalocianina de aluminio, (OH)AlTSPc (Figura 1.3), se mezclan 21.6 g ácido sulfoftálico, 4.7g de NH<sub>4</sub>Cl, 48g de Urea, 0.68g de MoO<sub>4</sub>, 5.8g de AlCl<sub>3</sub> y 40ml de Nitrobenceno. Se coloca a reflujo toda la noche a menos de 130<sup>0</sup>C; Al siguiente día se extrae con metanol y se filtra, el proceso se repite hasta perder todo el olor del nitrobenceno. El sólido que queda se disuelve en una solución 1M de HCl se calienta a menos de 80<sup>0</sup>C por tres horas, se deja reposar toda la noche y se filtra, se obtiene un sólido de color verde oscuro el cual contiene una gran cantidad de nitrato de amonio y cristales de urea, para eliminarlos, el sólido se re-disuelve en solución 0.2N de NaOH y se calienta a menos de 80<sup>0</sup>C por menos de una hora (a mayor temperatura el NaOH degrada a las ftalocianinas) se deja que precipite y se filtra. Después se procede a lavar en Soxhlet con metanol y finalmente se sublima en dedo frío para eliminar la urea restante.



## 2.4 Determinación de la relación molar para la síntesis de xerogeles de óxido de zirconio monolítico y transparente.

En la búsqueda de las condiciones óptimas para la inserción de macrociclos en xerogeles monolíticos transparentes y resistentes de Óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), se prepararon mezclas gelificantes a partir de volúmenes diferentes de sustancias precursoras y aditivos que permitieron generar materiales de diversas características. Como se ha mencionado antes, para atenuar la reactividad de los alcóxidos de zirconio puede recurrirse al uso de agentes complejantes como acetilacetona (acac).

Así, en base en las observaciones hechas durante el proceso de gelificación de las muestras sintetizadas y las características de los xerogeles finalmente obtenidos a partir de las mezclas indicadas en la Tabla 2.1, y que se muestran en la figura 2.2, se determinó que una mayor cantidad de alcohol propílico genera xerogeles opacos o quebradizos, mientras que una cantidad grande de agua promueve la aparición de un precipitado que probablemente contiene zirconio. De las muestras preparadas, aquella etiquetada como **d** (Ver tabla 2.1), conduce a la obtención de xerogeles monolíticos y transparentes, aunque muy frágiles. También se observó que las muestras que mejor resultado dieron fueron aquellas en que primero se mezclaron el propóxido de zirconio con acetilacetona en alcohol propílico.

Con la finalidad de evitar la fractura de los sistemas, se agrega dimetilformamida (DMF) como agente controlador del secado a la mezcla gelificante, lo cual permite obtener xerogeles de mayor resistencia (gel **e**, figura 2.2). Las observaciones anteriores nos indican que la muestra **e**, sintetizada a partir de la relación molar 2: 4 : 8 : 1 de  $Zr(OPr^n)_4$  :  $H_2O$  :  $Pr^nOH$  : acac respectivamente (más 0.083 ml de DMF), es la que presenta mejores resultados para la síntesis de xerogeles de óxido de zirconio monolítico y transparente, en el cual se logra el atrapamiento en primera instancia de la especie  $(OH)AlTSPc$  en forma estable y monomérica.

El uso de acac tiene el efecto de sustituir uno o dos grupos alcoxi por acetilacetonato, lo que genera estructuras más estables por efecto de la conjugación de estas últimas especies, así como el efecto estérico que inhibe la aproximación fácil de especies nucleofílicas, como el agua. En la figura 2.3 se presenta el mecanismo de reacción propuesto para la formación de dichos materiales, este mecanismo es propuesto considerando que existe un exceso de acetilacetona con respecto al agua.

Tabla: 2.1 Relaciones molares exploradas para la obtención de xerogeles monolíticos transparentes de  $ZrO_2$

Muestra	$Zr(OPr^i)_4$ : $H_2O$ : $Pr^iOH$ : acac / (mol)	Aspecto
a	1 : 2 : 17 : 1	Opaco y quebradizo
b	1 : 4 : 17 : 1	Dos Fases
c	1 : 5 : 17 : 1	Cristales Transparentes / Precipitado
d	2 : 4 : 8 : 1	Cristales Transparentes
e	2 : 4 : 8 : 1*	Cristales Transparentes Resistentes

\* Se adiciona 0.083 mL de dimetilformamida para evitar la contracción brusca del monolito y éste sea más resistente.

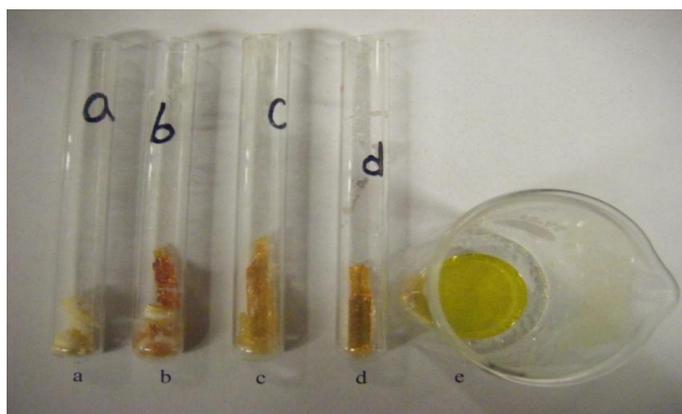


Figura 2.2. Aspecto de geles de Óxido de Zirconio de acuerdo con las relaciones presentadas en tabla 2.1

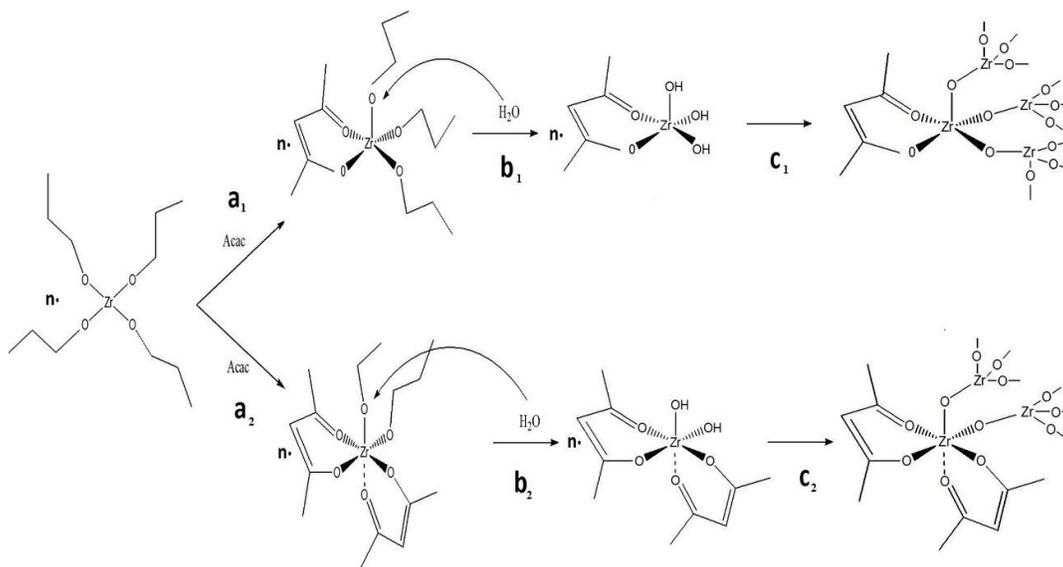


Figura 2.3. Etapas del proceso de gelificación a partir de la mezcla de alcóxido de zirconio en presencia de acetilacetona y agua, formación de posibles complejos de zirconio *mono* ( $a_1$ ) o *di* ( $a_2$ ) sustituidos con acetilacetona,  $b_1$  y  $b_2$ ) hidrólisis de los mismos,  $c_1$ ,  $c_2$ ) policondensación.

Una vez encontradas las relaciones molares óptimas, que permitan la síntesis de monolitos transparentes, se procede a la síntesis y posible atrapamiento de las moléculas sonda en la red de zirconio.

## 2.5 Síntesis de Xerogeles monolíticos con la especie (OH)AITSPc

Para lograr atrapar la molécula sonda (OH)AITSPc se recurre a la síntesis de los materiales de acuerdo con la siguiente tabla 2.2. Cada tipo de muestra se prepara por triplicado y se coloca en celdas de plástico, se cubren con *Parafilm* y su progreso se sigue por espectroscopía UV-Vis, hasta que los geles formados se separan de la celda y ya no se observe líquido y el gel inicia el proceso de contracción y sinterizado. Posteriormente el papel *parafilm* se retira y cada gel se seca a temperatura ambiente por 12 semanas, a 70 °C por tres días y a 125 °C por 12 horas. Los xerogeles secos con la molécula (OH)AITSPc, se analizan por espectroscopía UV-Vis, NIR y XRD.

Tabla 2.2 Relaciones volumétricas utilizadas para sintetizar xerogeles transparentes insertando la molécula sonda (OH)AITSPc.

Muestra	Zr(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> : Pr <sup>iii</sup> OH : acac : DMF (mL)	Solución de (OH)AITSPc (mL)	Concentración [mol/L]
A Blanco	3.6 : 0.625 : 1.2 : 0.083	0	0
B	3.6 : 0.625 : 1.2 : 0.083	0.04	4.04 E -03
C	3.6 : 0.625 : 1.2 : 0.083	0.125	4.04 E -03

### a) XRD de xerogeles con (OH)AITSPc

Se obtuvieron los difractogramas de los materiales sintetizados y secados a temperatura ambiente, los cuales fueron etiquetados como A, B y C. En estos se puede apreciar que las muestras son amorfas, lo cual era de esperarse ya que el ZrO<sub>2</sub> presenta estructuras definidas sólo cuando se le realiza tratamiento térmico a más de 700 °C. (fig. 2.4)

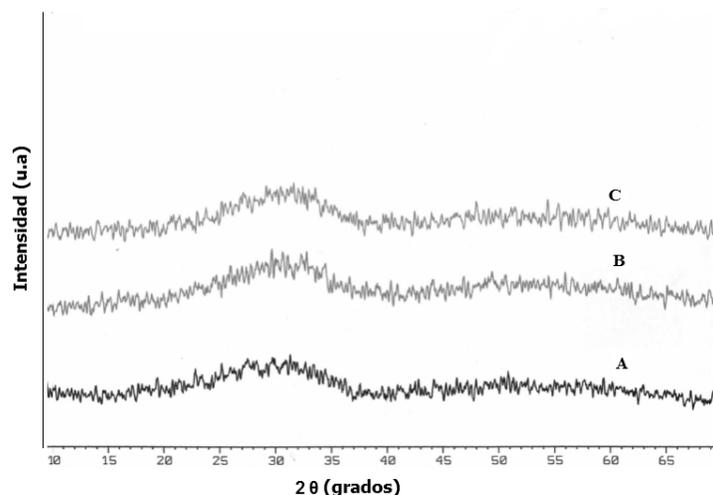


Figura 2.4 Difractograma de los materiales sintetizados con (OH)AITSPc y en ausencia del Macrocielo.

#### b) Análisis de los espectros UV-Vis de (OH)AITSPc

El espectro UV-Vis de la especie (OH)AITSPc monomérica (figura 2.5) presenta una banda de Soret en 347 nm, una intensa banda  $Q_{II}$  en 679 nm y dos bandas de menor intensidad en 647 ( $Q_{III}$ ) y 612 nm ( $Q_{IV}$ ). Los espectros UV-Vis de los xerogeles **B** y **C** presentan bandas máximas en 681 y 614 nm, lo que indica la existencia de la especie (OH)AITSPc en forma monomérica y estable en el interior de los poros de óxido de zirconio. Como se puede observar los espectros de la (OH)AITSPc en las Figuras 2.5 y 2.6 son muy parecidos, lo cual nos sugiere que la molécula ha sido atrapada dentro de la matriz de óxido de zirconio en forma monomérica por tanto se decidió practicar la misma metodología para intentar atrapar otras especies. Como es de esperarse la muestra blanco (A) solo presenta una banda cercana a los 400 nm atribuida a la matriz de óxido de zirconio.

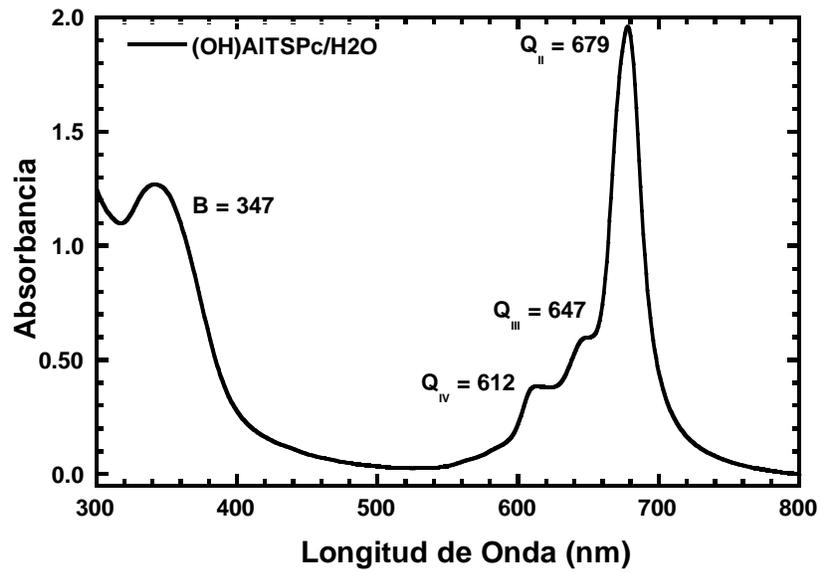


Figura 2.5. Espectros UV-Vis de monómeros de la especie (OH)AITSPc en disolución acuosa.[86]

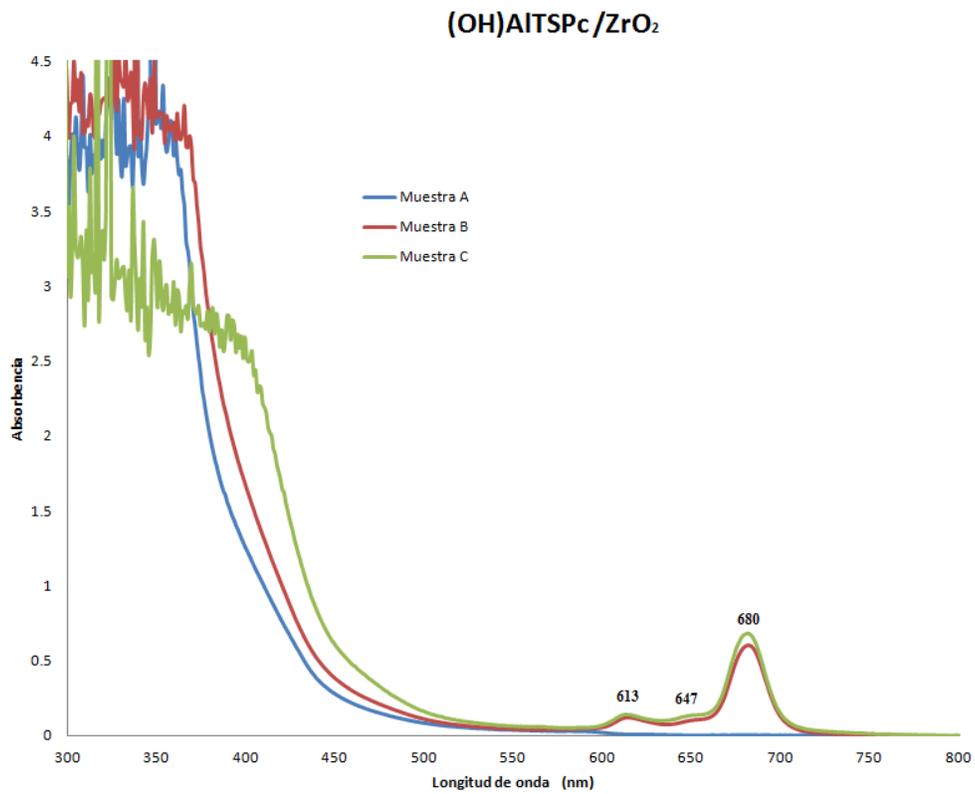


Figura 2.6. Espectros UV-Vis de los xerogeles de ZrO<sub>2</sub> con la especie (OH)AITSPc atrapada (Espectros B y C) y sin la especie (Espectro A).

### c) Análisis de los espectros NIR de (OH)AITSPc

A continuación se muestran espectros NIR de monómeros de la especie (OH)AITSPc antes de someter a tratamiento térmico (Figura 2.7). Dado que no hemos encontrado referencia alguna que contenga la asignación exacta de las vibraciones observadas en el intervalo de 1000 a 2,500 nm para xerogeles de  $ZrO_2$ , la asignación se realiza por la similitud con los espectros NIR de xerogeles de sílice y las observaciones de García-Sánchez [86]. Los espectros NIR de los xerogeles de las muestras A, B y C presentan bandas máximas 1426 y 2250 nm que se asocian a vibraciones del enlace Zr-OH, otras se encuentran en 1683,1731 y 2305 nm y las atribuimos a vibraciones del enlace Zr-OPr, también aparecen bandas características de la presencia de agua en los xerogeles, las cuales se encuentran en la región de los 1929 nm. Finalmente, la vibración en 2268 nm se atribuye a grupos Zr-OH interaccionando con  $H_2O$  vía puentes de hidrógeno.

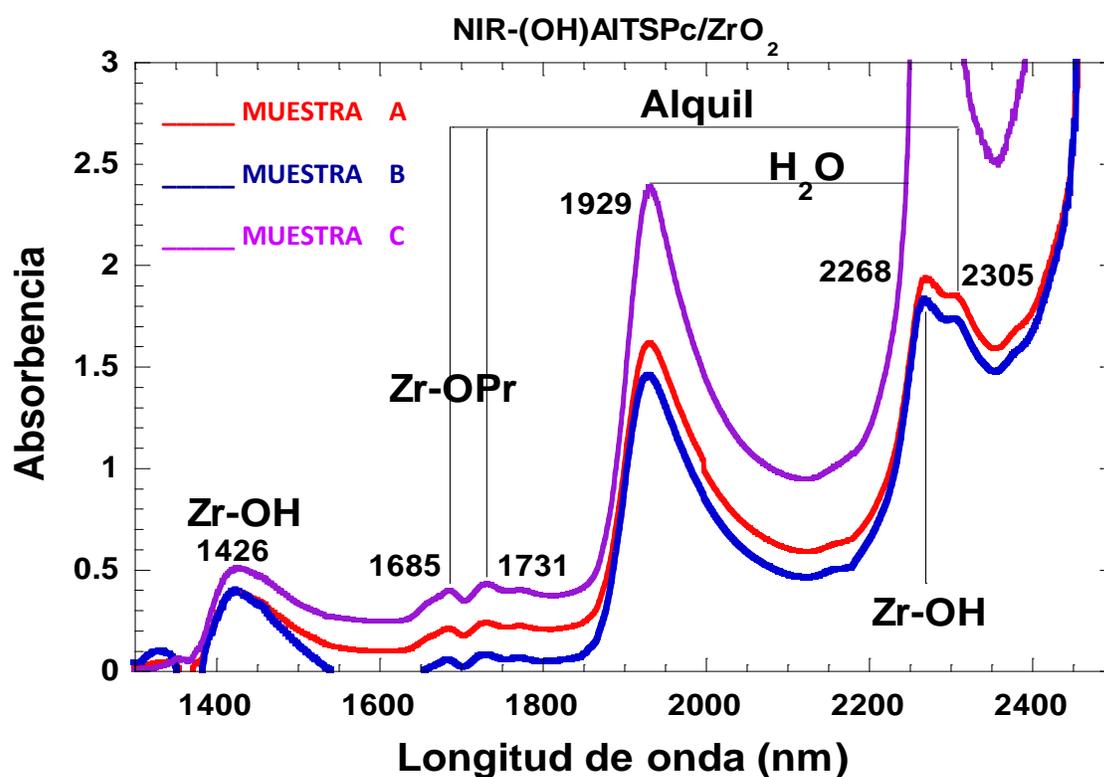


Figura 2.7. Espectros NIR de los xerogeles de  $ZrO_2$  con y sin la especie (OH)AITSPc atrapada antes de tratamiento térmico.

Con objeto de comprobar que las asignaciones a los modos de vibración anteriores han sido correctas se obtuvieron espectros NIR del monolito de  $ZrO_2$  tratado a  $225^{\circ}C$  y monitoreado el proceso de rehidratación a por casi 100 horas (figura 2.8). En el espectro NIR del gel recién secado ( $t=0$  hrs.) se observa que la banda en alrededor de 1930 asignada al agua fisisorbida es muy pequeña, pero aumenta de intensidad por efecto de la rehidratación. Así mismo la presencia de agua provoca la existencia de bandas a 1422 y 2270 nm que ocultan las bandas más agudas en 1390 y 2200nm que hemos asignado a grupos Zr-OH.

Las bandas observadas entre 1682 y 1729 nm, efectivamente corresponden a grupos *alquil* y como lo muestra el patrón de cambios no son afectadas por la presencia de agua.

El anterior análisis se asemeja a aquel hecho por García Sánchez [29] para la asignación de las bandas de los espectros NIR de sílice obtenida por el método sol-gel, como lo muestra la figura 2.9, en la cual las bandas Si-OH son ocultadas por la interacción con el agua que paulatinamente se reabsorbe.

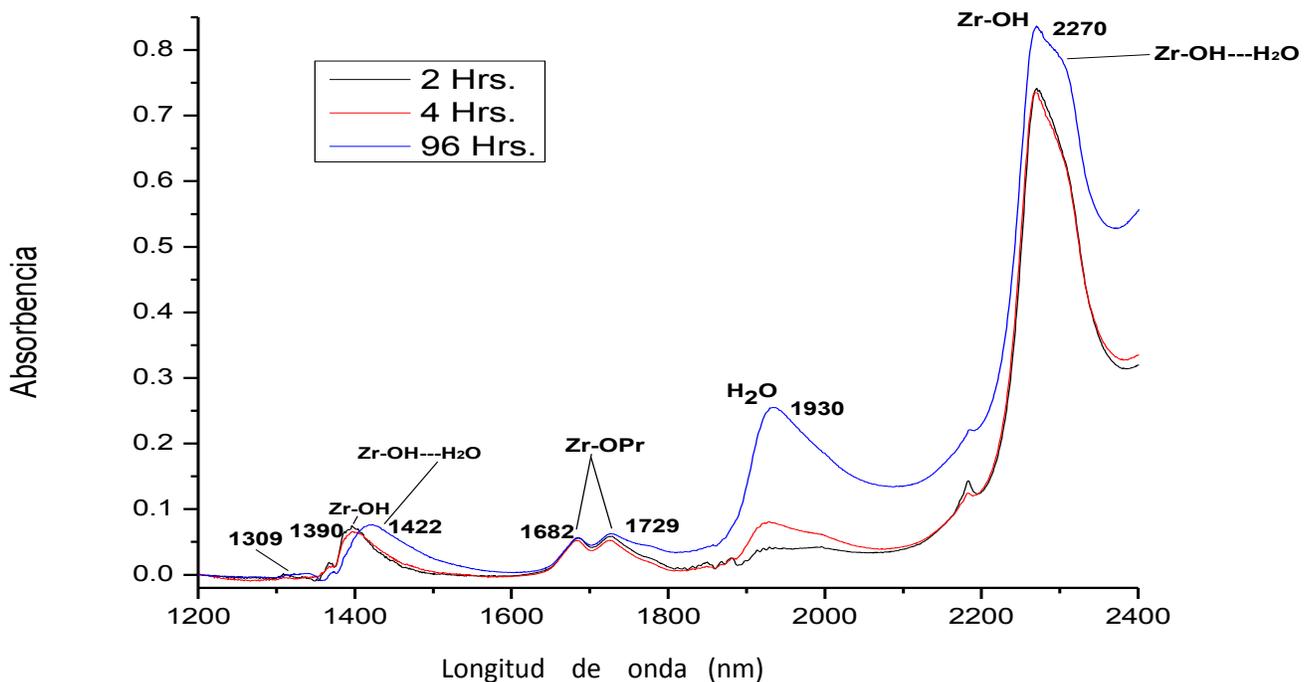


Figura 2.8 Seguimiento por espectroscopia NIR del proceso de rehidratación del xerogel de  $ZrO_2$  tratada a  $225^{\circ}C$

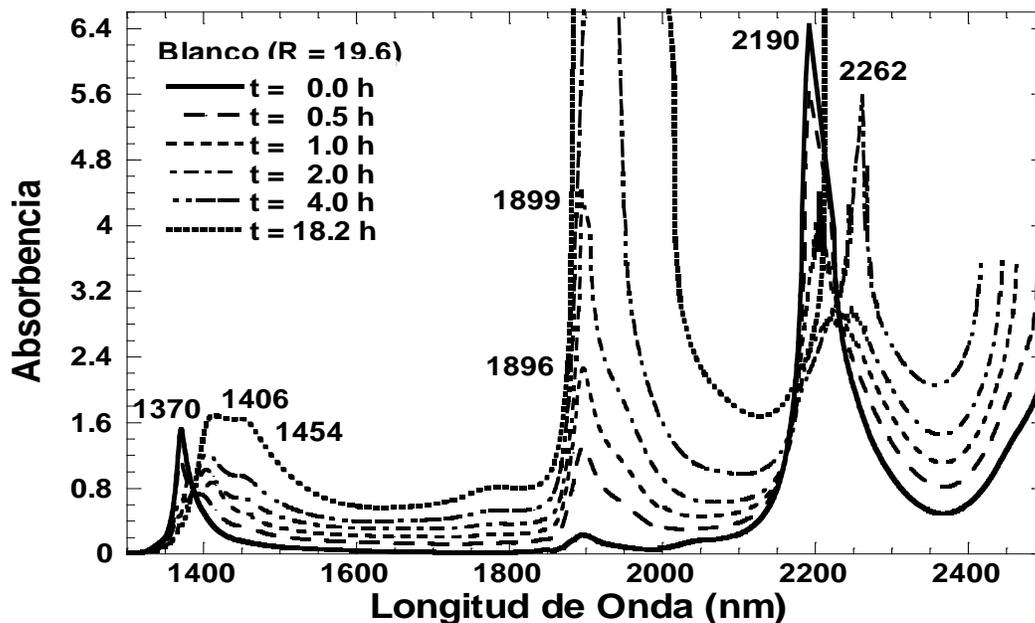


Figura 2.9 Seguimiento por espectroscopia NIR del proceso de rehidratación del xerogel de SiO<sub>2</sub> tratada a 225oC [29]

#### d) Microscopia de Barrido (SEM) y Análisis EDS

Se obtuvieron también imágenes de microscopía de barrido (SEM) y análisis por EDS de carbono, circonio y aluminio presente en el material sintetizado y etiquetado como muestra C (Figuras 2.10 y 2.11). Los monolitos resultantes son de color verde, por la presencia de la especie (OH)AlTSPc. La imagen de SEM (Figura 2.8) indica que el material no presenta grandes poros, aunque sí irregularidades y fisuras, lo que sugiere fragilidad. Sin embargo la distribución de carbono, circonio y aluminio en el material indica la homogeneidad de distribución de estos elementos en el material. Sobre todo, la presencia del aluminio que sólo se puede atribuir al complejo macrocíclico utilizado como sonda de los anteriores experimentos.

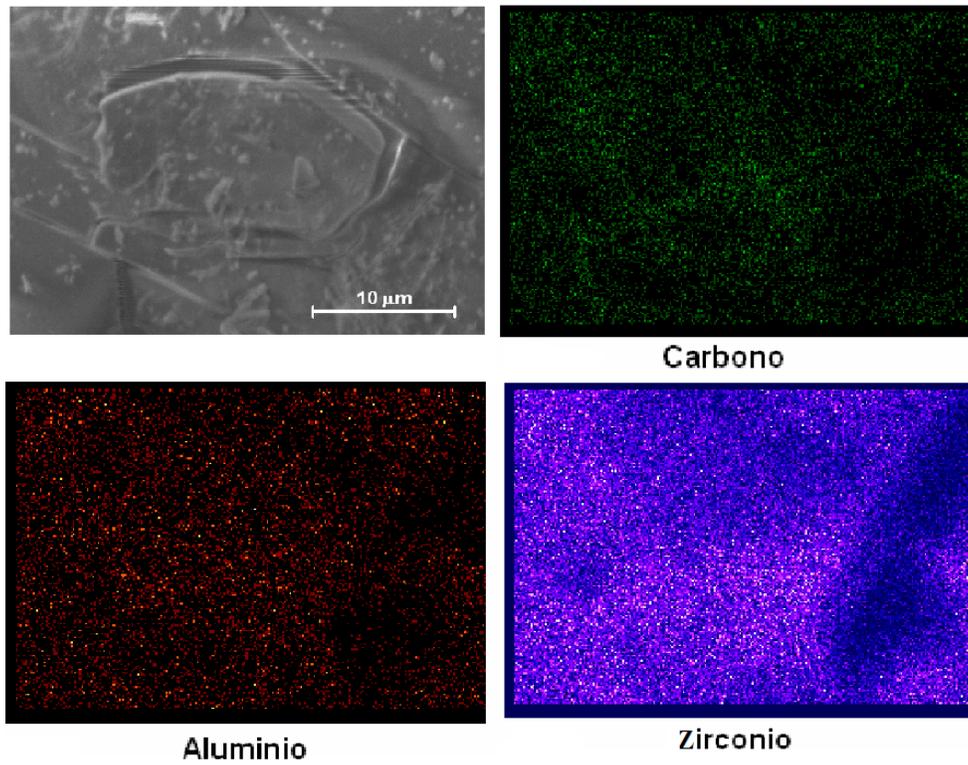


Figura 2.10 Imagen de microscopía de barrido (SEM) e imágenes de EDS para carbono, zirconio y aluminio presente en la muestra C.

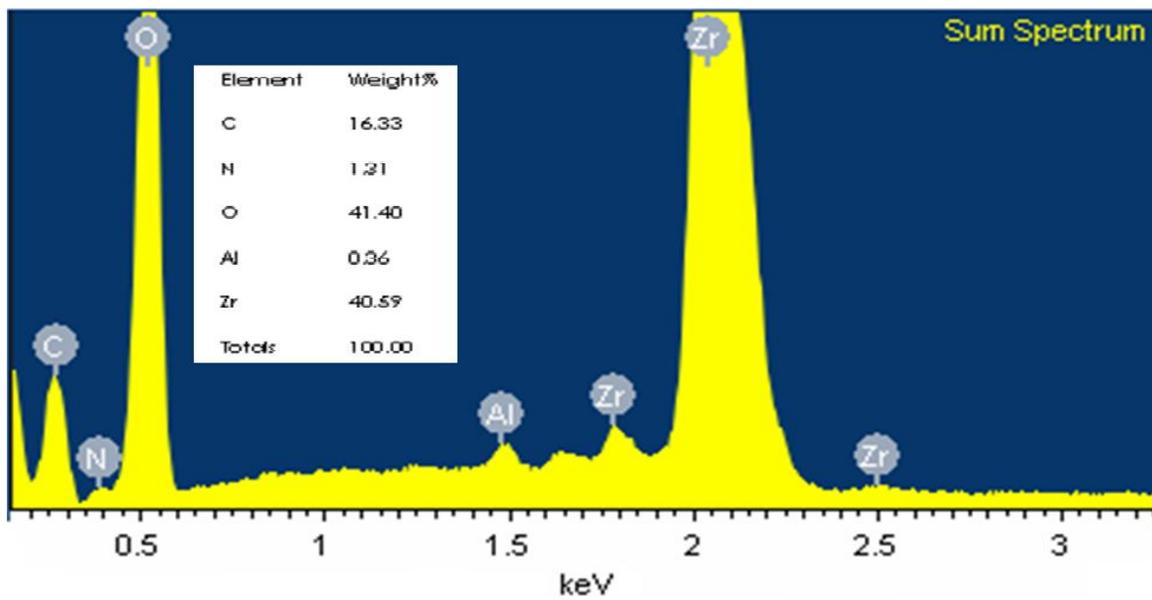


Figura 2.11 Porcentaje de elementos detectados por EDS en la muestra C.

## 2.6 Síntesis de xerogeles monolíticos y transparentes con complejos MTSPc ( M = Co, Cu, Fe, Ni y Al)

Una vez determinada la factibilidad de atrapar a la especie (OH)AITSPc en forma estable y monomérica en el interior de los poros de xerogel de ZrO<sub>2</sub> monolítico y transparente, se sintetizaron monolitos transparentes equivalentes, utilizando las relaciones antes descritas, pero agregando a la mezcla gelificante una solución 3.57 X10<sup>-4</sup> M de los complejos de tetrasulfoftalocianina de Co, Cu, Fe, Ni y Al, (MTSPc) con objeto de atrapar dichas especies de manera física en el óxido. (Tabla 2.3).

Cada tipo de muestra se prepara por triplicado y se coloca en celdas de plástico, se cubren con *Parafilm* y su progreso se sigue por espectroscopía UV-Vis, hasta que los geles formados se separan de la celda y ya no se observe líquido, y el gel inicia el proceso de contracción y sinterizado. Posteriormente el papel *Parafilm* se retira y cada gel se seca a temperatura ambiente por 12 semanas, a 70 °C por tres días y a 125 °C por 12 horas. Con el fin de caracterizar los materiales sintetizados, los xerogeles secos se analizan por espectroscopía UV-Vis, FTIR, NIR, HRSEM , EDS y Adsorción de nitrógeno-

En la Figura 2.12 se muestra el aspecto que presentan los xerogeles obtenidos al final del proceso de gelificación, previo al tratamiento térmico.

Tabla 2.3. Relación de mezclas gelificantes usadas para atrapar las especies MTSPc (con M = Fe, Co, Ni, Cu y Al) en xerogel de ZrO<sub>2</sub>.

Muestra	[Zr(OPr <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O : Pr <sup>n</sup> OH : acac / DFM ] (mL)	Concentración de MTSPc [mol/L]
CoTSPc	3.6 : 0.625 : 1.2 : 0.42 / 0.083	3.57 x 10 <sup>-4</sup> M
CuTSPc	3.6 : 0.625 : 1.2 : 0.42 / 0.083	3.57 x 10 <sup>-4</sup> M
FeTSPc	3.6 : 0.625 : 1.2 : 0.42 / 0.083	3.57 x 10 <sup>-4</sup> M
NiTSPc	3.6 : 0.625 : 1.2 : 0.42 / 0.083	3.57 x 10 <sup>-4</sup> M
(OH)AITSPc	3.6 : 0.625 : 1.2 : 0.42 / 0.083	3.57 x 10 <sup>-4</sup> M

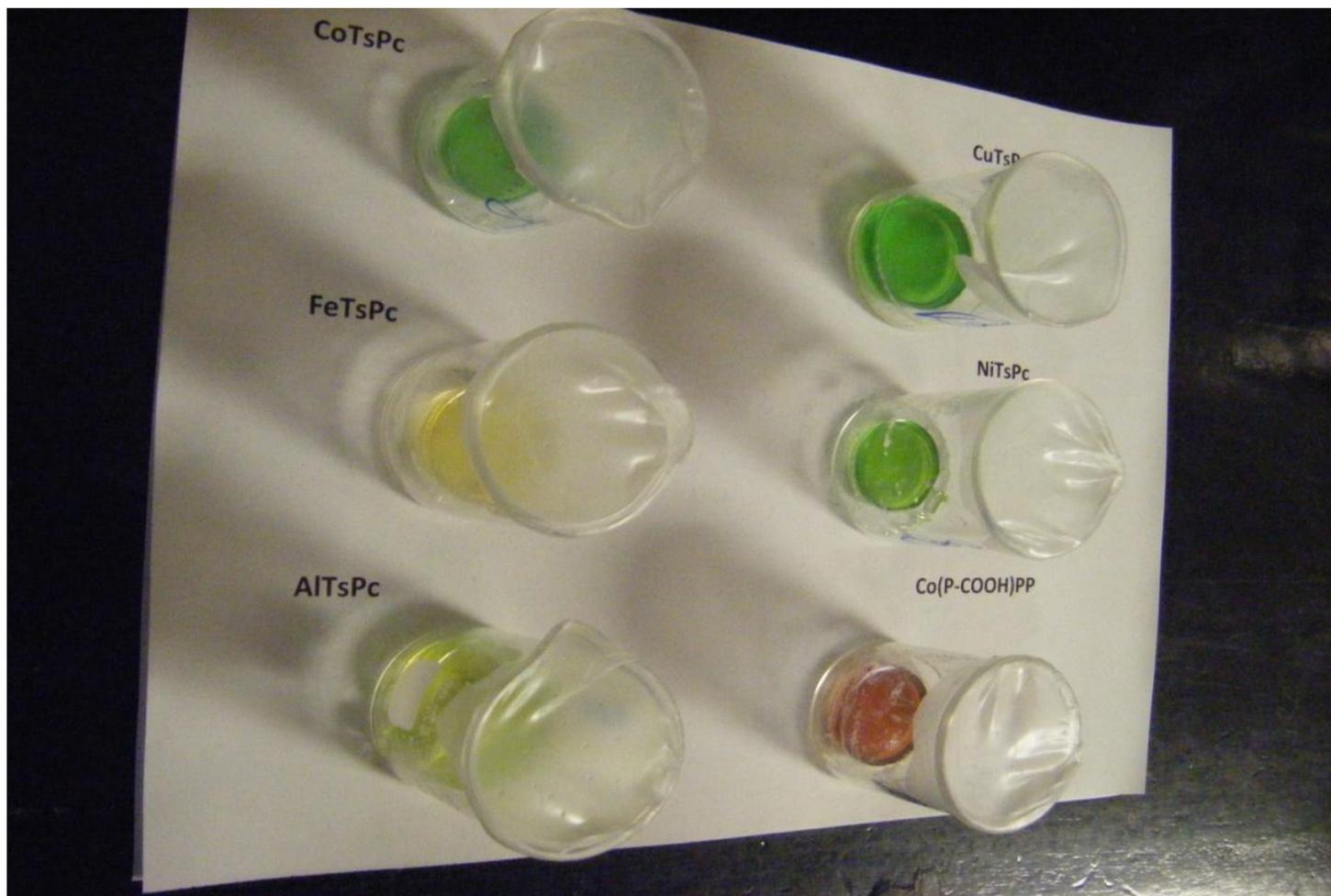


Figura 2.12 Geles transparentes de óxido de zirconio incorporando la ftalocianina.

### a) Análisis de los xerogeles de zirconio con las especies MTSPc atrapadas.

En la figura 2.13 se presentan los espectros UV-Vis de las especies MTSPc (M = Co, Cu, Fe, Ni y Al) en solución de 1-Propanol: Agua. En estos espectros se observa que todos los compuestos, excepto el complejo FeTSPc, presentan bandas de Soret en alrededor de 335 a 350 nm y bandas Q<sub>II</sub> y Q<sub>IV</sub> en 680 y 612 nm, respectivamente, lo que corresponde a monómeros de dichos compuestos en disolución. El espectro de la especie FeTSPc presenta una banda de Soret en alrededor de 330 nm y una banda Q<sub>II</sub> cercana a los 667 nm, sin que se observe la banda cercana a los 612 nm. Este tipo de espectro sugiere cierto grado de agregación del compuesto. Sin embargo, los espectros de la mayoría de las especies corresponden a la forma monomérica y servirán de referencia para comparar los espectros de las muestras gelificantes iniciales y los xerogeles consolidados-

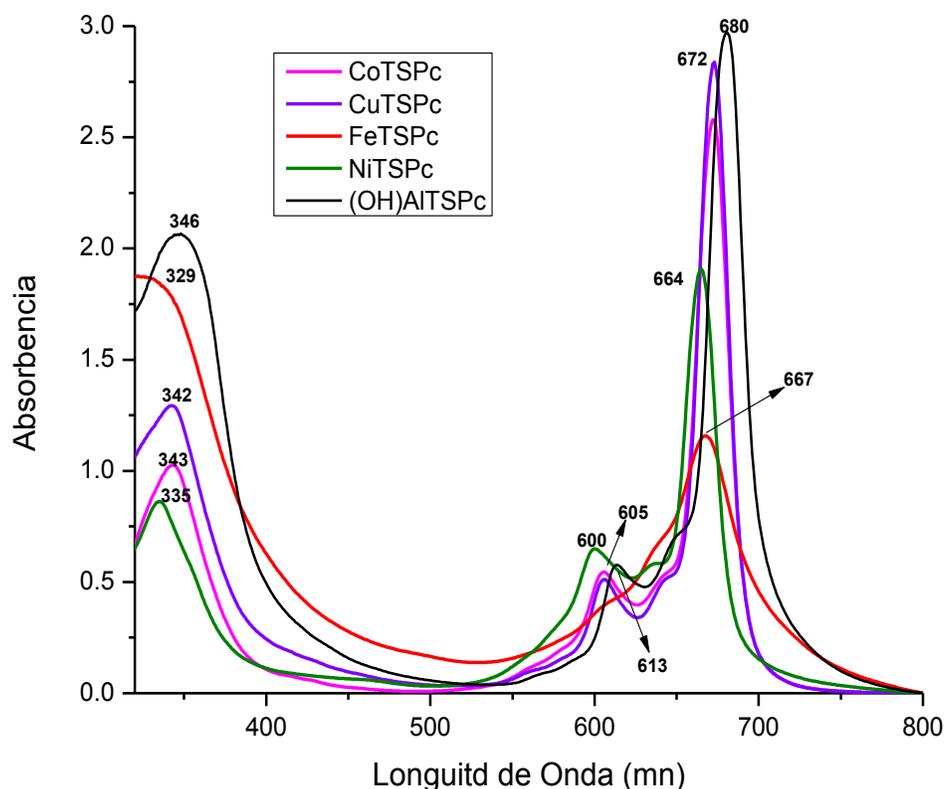


Figura 2.13. Espectros UV-Visible de las MTSPc en 1-propanol-Agua

Los espectros de las especies MTSPc atrapadas en xerogel de zirconio mostrados en la figura 2.14 presentan una banda de Soret de ftalocianinas en alrededor de los 350-370 nm y bandas Q<sub>II</sub> en alrededor de los 670-680 nm. Junto con una banda Q<sub>IV</sub> de menor tamaño en alrededor de los 612 nm. Aunque de diferente intensidad, este patrón de señales puede asignarse a la presencia de tetrasulftalocianinas estables y monoméricas. En el caso del complejo de hierro las bandas se observan de muy baja absorbencia, seguramente por insolubilidad del complejo en la mezcla gelificante o agregación, por lo que se recomienda preparar muestras equivalentes con una mayor concentración del complejo respectivo. La banda en aproximadamente 645nm, se asocia a la formación de dímeros vía puente  $\mu$ -oxo [3]. Sin embargo en los espectros presentados en la figura 2.13 está banda, no es tan notoria como para suponer que nuestros compuestos están formando tales dímeros.

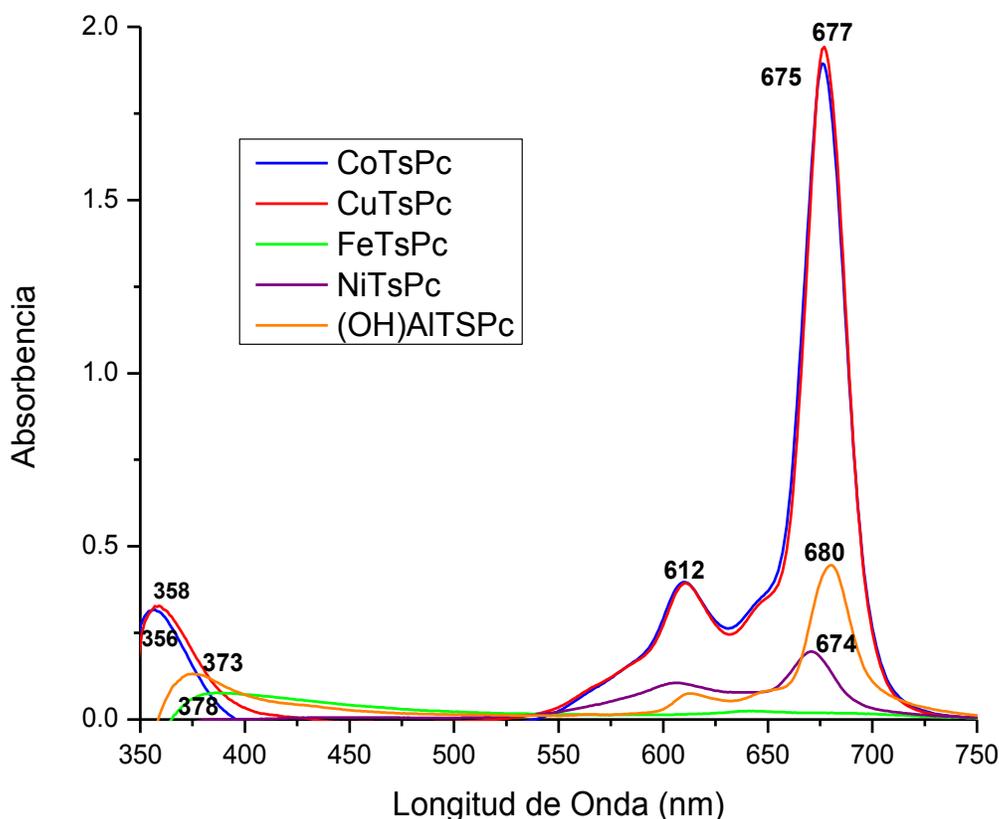


Figura 2.14 Espectros UV-Visible de las Mezclas gelificantes iniciales de MTSPc (donde M = Fe, Co, Ni, Cu y Al, y concentración =  $3.57 \times 10^{-4}$  M-

Una vez obtenida esta segunda serie de xerogeles de  $ZrO_2$  con las especies MTSPc atrapadas, la cual contiene además el espectro UV-Vis de la FeTSPc con una concentración mayor a la anterior, observamos que los espectros mostrados en la figura 2.15 presentan igualmente una banda de Soret de ftalocianinas en alrededor de los 370-400 nm y una prominente banda  $Q_{II}$  en alrededor de los 670 a 680 nm junto con una banda  $Q_{IV}$  de menor tamaño en alrededor de los 610 nm. Este patrón de señales corresponde a la presencia de tetrasulfoftalocianinas estables y monoméricas.

En este gráfico, como ya se precisó, se puede también apreciar el espectro de la FeTSPc con una concentración 10 veces mayor que la inicial, lo cual se hizo para determinar si la especie se encuentra como monómero. Es importante señalar que, aunque especies como los complejos CuTSPc y NiTSPc tienden fuertemente a formar agregados, en los sistemas obtenidos no se observan indicios de ello. Aparentemente el ambiente fisicoquímico en las cavidades del gel de zirconio son tales que inhiben la formación de agregados, cosa que no ocurre en sistemas equivalentes de gel de sílice, como observaron García-Sánchez y A. Campero [46, 47] al atrapar este tipo de moléculas en sistemas equivalentes. La banda observada en 457nm, puede asociarse a xerogel de zirconio. En el caso de la FeTSPc (concentrada) la banda de Soret se encuentra por debajo de la escala, esto debido a que el espectro UV-Vis fue obtenido varias semanas después, la línea base de este espectro fue un monolito transparente de  $ZrO_2$ , de espesor mayor, lo cual evidentemente propicio que el instrumento utilizado restara los valores de absorbencia de la línea base a los del monolito con la especie atrapada, dando como consecuencia el espectro de color rojo en la figura 2.15

Al comparar los espectros UV-Vis de las figuras 2.14 y 2.15 con la de la figura 2.13 se observa que presentan espectros muy parecidos aunque las bandas de Soret de todas las especies excepto la FeTSPc se encuentran ligeramente desplazadas hacia la izquierda en el caso de los geles lo que sugiere su posible agregación, este hecho indica la probabilidad de que las especies MTSPc se encuentren atrapadas en forma estable dentro del xerogel de  $ZrO_2$ . Las bandas cercanas a 457 nm pueden asignarse a la matriz del óxido de zirconio que en ausencia de especie alguna atrapada es de color amarillo.

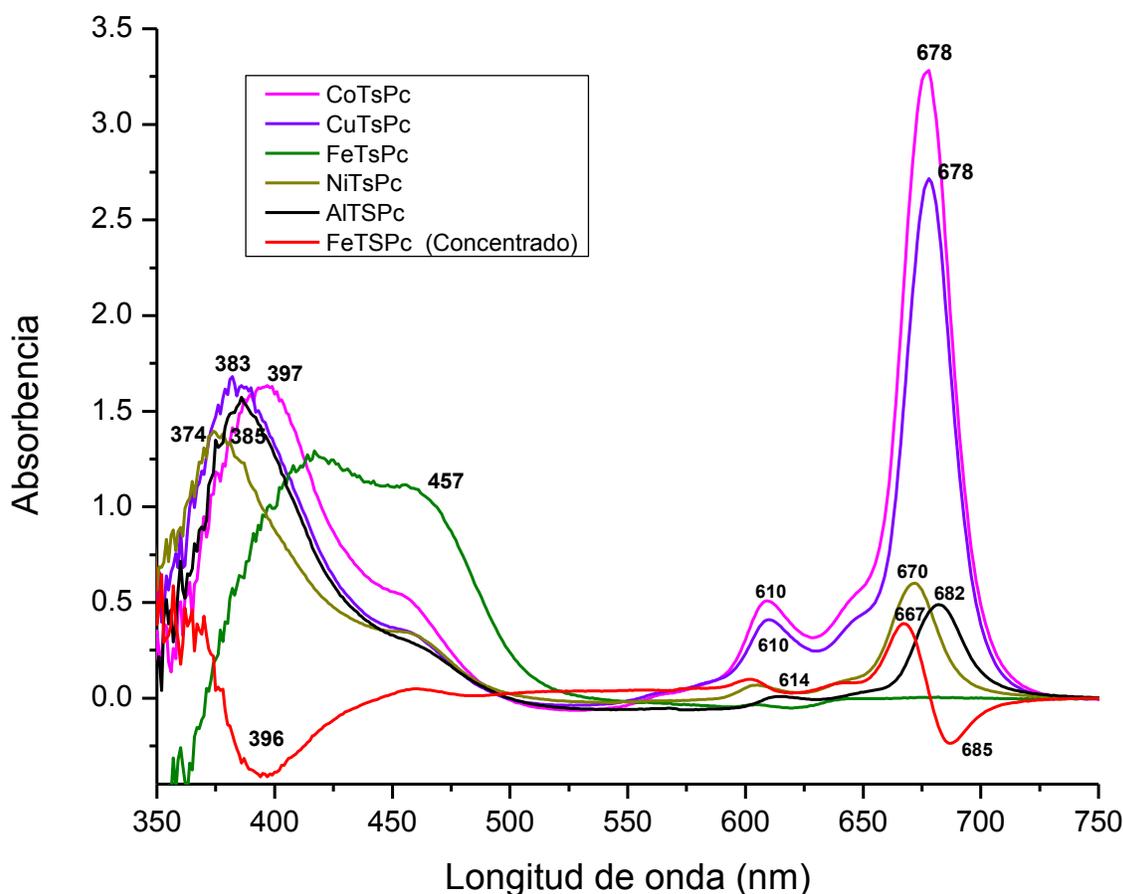


Figura 2.15 Espectros UV-Visible de los xerogels de óxido de zirconio finalmente obtenidos y las tetrasulfoftalocianinas atrapadas, MTSPc (M = Fe, Co, Ni, Cu y Al, y concentración =  $3.57 \times 10^{-4}$  M)

En los espectros NIR obtenidos de los xerogels a temperatura ambiente (Figura 2.16) se observa una banda en cerca de 1429 nm, la cual, como se menciona, se puede asociar a vibraciones de los enlaces Zr-OH, también se aprecian dos bandas en 1693 y 1738 debido a la presencia de enlaces Zr-OPr. Resulta interesante observar que la intensidad de la banda en 1900nm, atribuida con toda seguridad al agua fisisorbida y remanente en el xerogel sigue una tendencia según el orden **FeTSPc > CoTSPc > NiTSPc > CuTSPc > (OH)AlTSPc**, es decir, como si dependiera del número atómico o del radio iónico del catión presente en la especie MTSPc atrapada en los poros de la matriz de ZrO<sub>2</sub>.

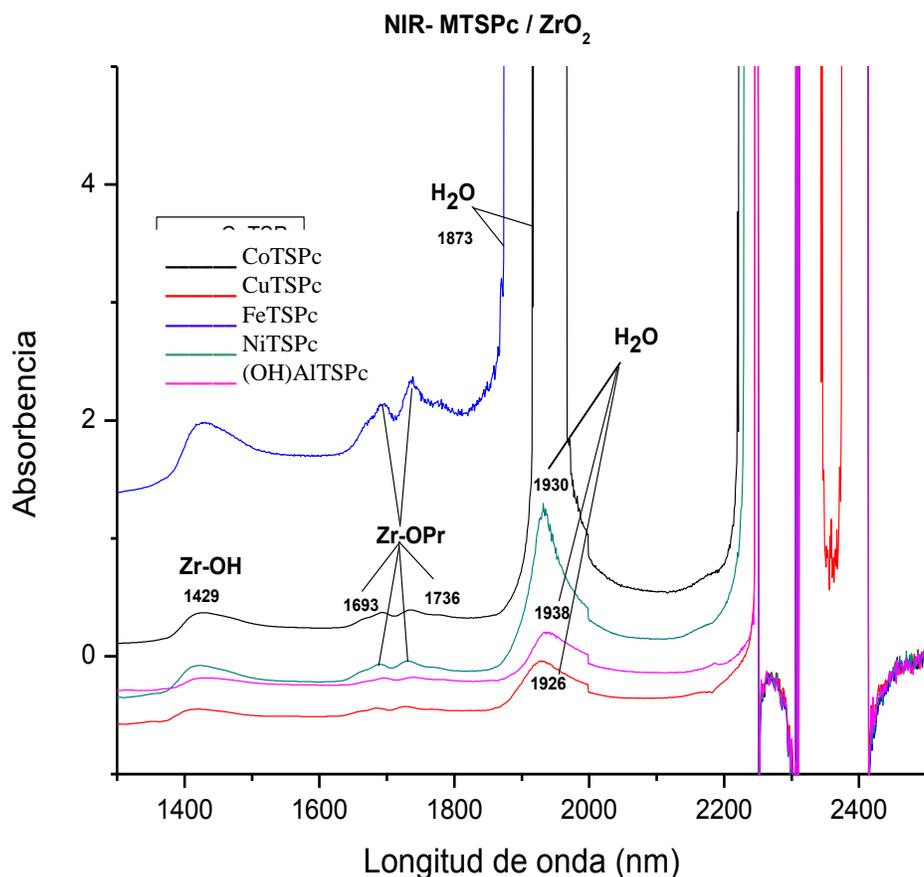


Figura 2.16 NIR de monolitos consolidados temperatura ambiente

Se obtuvieron los espectros IR después de tratamiento térmico a 225<sup>0</sup>C con objeto de eliminar la mayor cantidad de agua remanente en los xerogeles y a 480<sup>0</sup>C para eliminar los compuestos orgánicos en los xerogeles con las especies MTSPc atrapadas en los poros de la matriz de ZrO<sub>2</sub> (Figura 2.15). En la figura 2.17 se muestra el espectro de las MTSPc tratadas a 225 °C en las cuales se pueden apreciar bandas a 888 y 1,104 cm<sup>-1</sup> las cuales se asocian a los modos vibracionales de los grupos Zr-O-Zr, las banda en 1,450cm<sup>-1</sup> se asocia con vibraciones del grupo C=N, las que aparecen en 1,540cm<sup>-1</sup> son vibraciones de los grupos C-N, aquella señales cerca de los 3,500cm<sup>-1</sup> se asignan a vibraciones de los grupos SO<sub>3</sub>H cm<sup>-1</sup>, mientras que las que se encuentran en 3,723 cm<sup>-1</sup> se han asignado a las vibraciones del H<sub>2</sub>O, las vibraciones que emiten señal cerca de los 3,800cm<sup>-1</sup> se asocian a las vibraciones de los grupos Zr-OH y las señales en 2,850 y 2,900cm<sup>-1</sup> se asocian a

vibraciones C-H y pueden atribuirse a grupos alcóxido (O-R) debidas a grupos alcóxido remanentes o a la presencia de macrociclos de MTSPc.

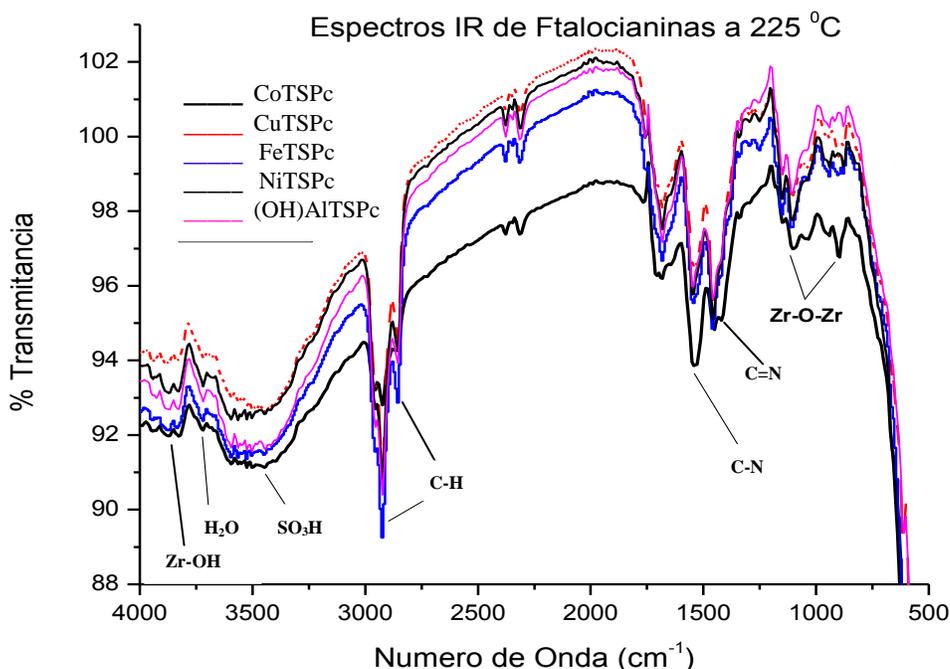


Figura 2.17 Espectros IR de ftalocianinas a 225 °C

En la figura 2.18 se muestran los espectros de las MTSPc a 480°C, en los cuales se pueden apreciar bandas en 730 y 3,500 cm⁻¹ asociado a vibraciones del grupo SO₃H, una cerca de 888 cm⁻¹ la cual se asocia a los modos vibracionales del grupo Zr-O-Zr, la disminución de las bandas a 1,450 y 1,540 cm⁻¹ (grupos C=N y C-N respectivamente) atribuidas a la presencia del especies MTSPc, indican que a 480°C, se ha degradado solo parte de la molécula, lo que indica que este tratamiento térmico no resulto del todo eficiente, la banda detectada en 3,723 cm⁻¹ se han asignado a las vibraciones del H₂O, mientras que las vibraciones que emiten señal cerca de los 3,800cm⁻¹ se asocian a las vibraciones de los grupos Zr-OH, aun el espectro presenta señales en 2,850 y 2,900cm⁻¹ se asocian a vibraciones C-H, que como ya se menciono, pueden atribuirse a grupos alcóxido (O-R) debidas a grupos alcóxido remanentes o a la presencia de macrociclos aun presentes de MTSPc.

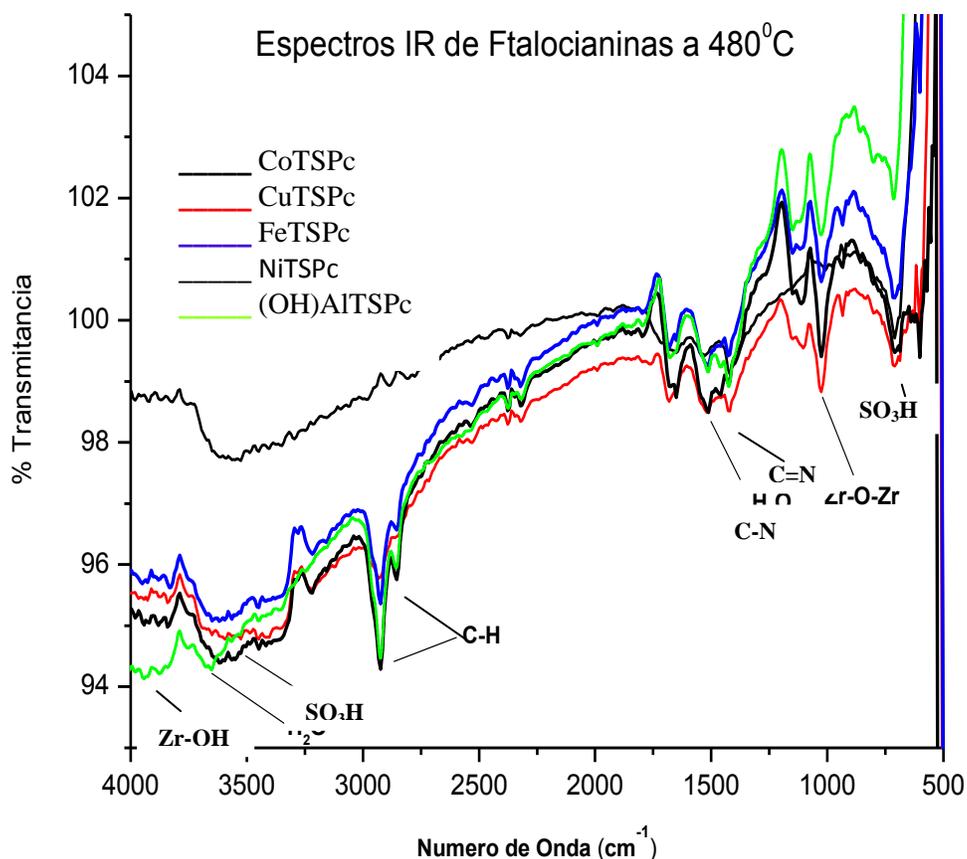


Figura 2.18 Espectros IR de Ftalocianinas a 480<sup>o</sup>C

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los xerogeles sintetizados de ZrO<sub>2</sub> y con las moléculas CoTSPc , FeTSPc, NiTSPc, CuTSPc y (OH)AITSPc , Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> que se muestran en la fig. 2.19 son similares para todas las muestras y corresponden según la clasificación de la IUPAC, a isotermas de Tipo I con ciclo de histéresis H3 [87], las cuales son representativas de los materiales microporosos. Como puede verse en la figura 2.19 los ciclos de histéresis son muy estrechos lo cual sugiere que la difusión de las moléculas de adsorbato se lleva a cabo con relativa facilidad de una cavidad a otra. Sin embargo, resulta evidente que el volumen adsorbido de cada muestra depende de la identidad de la especie MTSPc atrapada en los poros de la matriz de ZrO<sub>2</sub>. Nuevamente resulta interesante observar que al parecer la presencia de las

especies macrocíclicas afecta las dimensiones promedio de las cavidades en la matriz de  $ZrO_2$  finalmente obtenida. En la figura 2.19 se observa también que la matriz de  $ZrO_2$  pura presenta menor capacidad adsorbente de  $N_2$ , la cual aumenta en el orden  $CoTSPc < NiTSPc < FeTSPc < CuTSPc$ , hasta su máximo con la especie  $(OH)AlTSPc$  Lo cual, puede asociarse a la diferente capacidad absorbente de  $H_2O$  como lo sugieren los espectros NIR (Fig. 2.16).

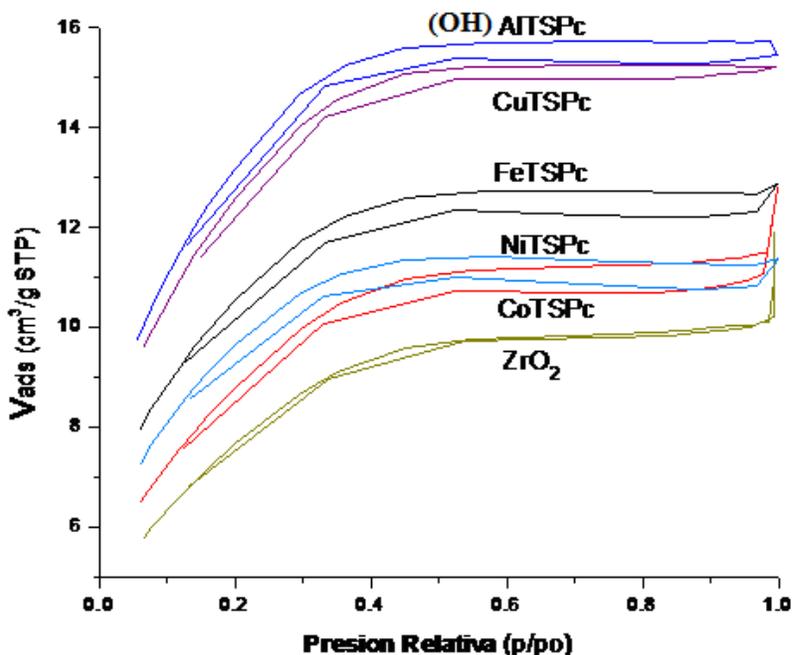


Figura 2.19 Isotermas de Adsorción de  $N_2$  de los xerogeles de  $ZrO_2$  con las especies MTSPc atrapadas

Al determinarse el diámetro de poro promedio y el área superficial específica resulta más evidente que estos parámetros dependen de la identidad del catión en la especie MTSPc. Así mismo estos tamaños de poro en los xerogeles de  $ZrO_2$  obtenidos, resultan ser de dimensiones (tabla 2.4) similares a los generados con  $SiO_2$  para la molécula de  $(OH)AlTSPc$  (tabla 2.5) [88-90] lo que sugiere que las MTSPc se encuentran atrapadas dentro de cavidades de la red de  $ZrO_2$  que se han formado en torno a las especies MTSPc y en última instancia, que las dimensiones de dichas cavidades dependen de la identidad del catión presente en tales complejos. Se supone dicho efecto porque los complejos macrocíclico tipo MTSPc tienen un tamaño aproximado de 1.8 a 2.0 nm, que son dimensiones muy próximas a las determinadas en las muestras sintetizadas. En lo que respecta a las áreas superficiales, resulta evidente que las diferencias son atribuibles a la naturaleza misma de la matriz de  $ZrO_2$ , ya que se sabe que éste genera áreas superficiales muy pequeñas y del

orden de 100 m<sup>2</sup>/g[91] al sintetizarse por el método sol gel y secarse a temperatura ambiente y de alrededor de 74 m<sup>2</sup>/g si se realiza tratamiento térmico de alrededor de 400 °C [92] . Sin embargo, la presencia de las especies MTSPc parece inducir la formación de cavidades menores, acorde con las dimensiones del macrociclo atrapado.

Tabla 2.4. Área superficial y diámetros de poro promedio de los diferentes materiales sintetizados con MTSPc

Muestra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
ZrO <sub>2</sub>	28.1	2.2
CoTSPc/ ZrO <sub>2</sub>	32.4	2.2
CuTSPc/ ZrO <sub>2</sub>	46.1	2.0
FeTSPc/ ZrO <sub>2</sub>	38.5	2.0
NiTSPc/ ZrO <sub>2</sub>	35.2	1.9
AlTSPc/ ZrO <sub>2</sub>	48.3	2.0

Tabla 2.5. Propiedades Texturales determinadas en Xerogeles de SiO<sub>2</sub> sintetizados por el método sol-gel y en las que se atrapan físicamente o unen covalentemente diversas moléculas Macrocíclicas [88-90]

Especies	Atrapamiento	Matriz	diámetro de poro promedio (nm)	Superficie (m <sup>2</sup> /g)
Blanco	físico	SiO <sub>2</sub>	3.4	729
(OH)AlTSPc	físico	SiO <sub>2</sub>	2.7	585
MTSPc (M = Fe, Co, Ni, Cu, Al)	físico	SiO <sub>2</sub>	2.7-3.5	540-631
H <sub>2</sub> Ln(TSPc) <sub>2</sub> (Ln = Eu, Sm)	físico o union covalente	SiO <sub>2</sub>	2.2-2.4	
Ln(TPP)Ac.2S(Ln = Ho a Lu)	físico	SiO <sub>2</sub>	2.6-3.1	
H <sub>2</sub> T(X or Y)PP (X= OH o Y = OH, NH <sub>2</sub> )	físico	SiO <sub>2</sub>	2.0-3.5	
H <sub>2</sub> T(o-X)PP	Union covalente	SiO <sub>2</sub>	1.6-1.8	459 - 632
H <sub>2</sub> T(p-Y)PP	Union covalente	SiO <sub>2</sub>	3.2- 4.0	459 - 632
Oligomeros de H <sub>2</sub> T(X o Y)PP	Unión covalente	SiO <sub>2</sub>	4.4-9.4	463-610
(OH)AlTSPc	físico	SiO <sub>2</sub> organo modificado	1.6-3.8	688 - 841
CoT(p-COOH)PP	Union covalente	SiO <sub>2</sub> organo modificado	2.9-3.5	410 - 621

\* MTSPc = Tetrasulfoftalocianina, TPP = tetrafenilporfirina, Ln = lantanido, H<sub>2</sub>T(X ò Y)PP = base libre de tetrafenilporfirina sustituida en posición orto (X) o para (Y) de los fenilo

Se obtuvieron también imágenes de microscopia de HRSEM y análisis por EDS, de los xerogeles sintetizado con las especies CoTSPc, CuTSPc y NiTSPc atrapadas en los poros de  $ZrO_2$  (Figuras 2.12 a 2.22). En las micrografías de cada muestra se observan superficies sin grandes cavidades, aunque sí con fracturas y defectos. En las imágenes de EDS para zirconio, carbono y oxígeno se observan distribuciones regulares, lo que sugiere composición y distribución homogéneas de las moléculas atrapadas. Así mismo, en la tabla 2.6 se muestran los porcentajes de Zr, C y O determinados para cada muestra. En esta tabla el porcentaje de carbono puede ser atribuido a la presencia del macrociclo atrapado, aunque cabría la posibilidad de que se debiera en menor medida a grupos alcoxi remanentes, propanol o bien acetilacetona no eliminada, lo que resulta difícil debido al tratamiento térmico realizado antes del análisis ( $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Los xerogeles de FeTSPc fueron descartados en este análisis ya que al parecer los espectros UV-Vis muestran que la especie tiende a formar agregados dentro de la matriz de  $ZrO_2$ . En las imágenes EDS no se detectaron los átomos de cobalto, esto pudiera ser porque la concentración de la especie CoTSPc en el xerogel es baja, lo mismo sucede en las muestras con Cu y Ni.

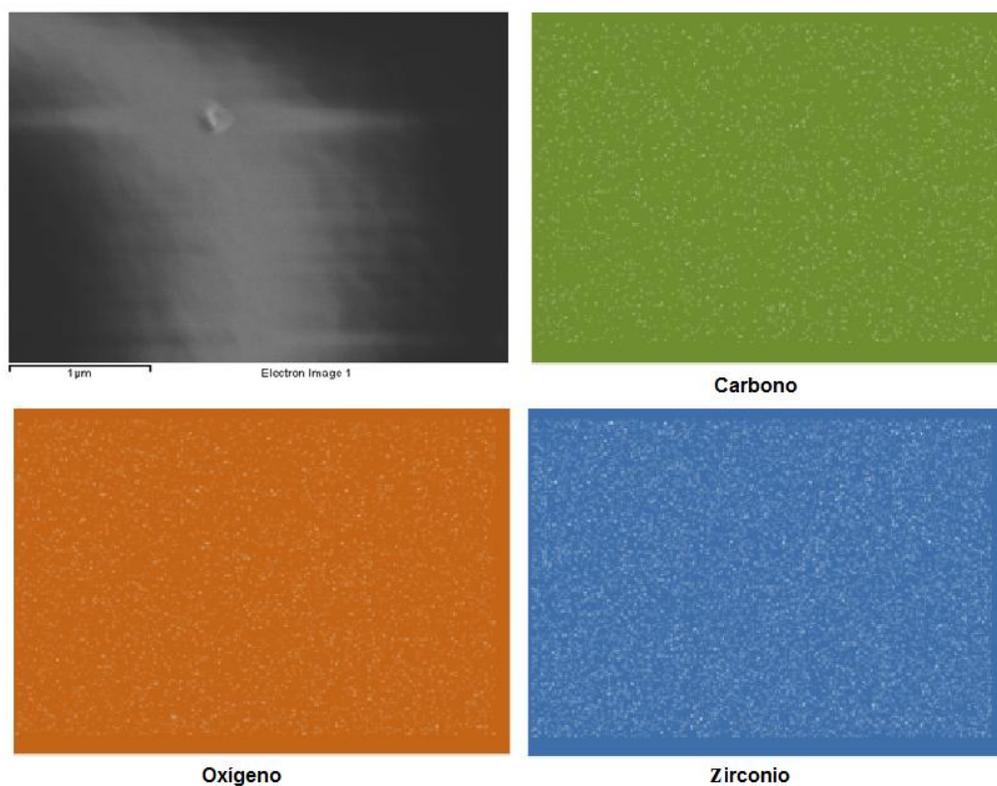


Figura 2.20 Imágenes de HRSEM y de EDS la especie CoTSPc atrapada en los poros del xerogel de  $ZrO_2$ .

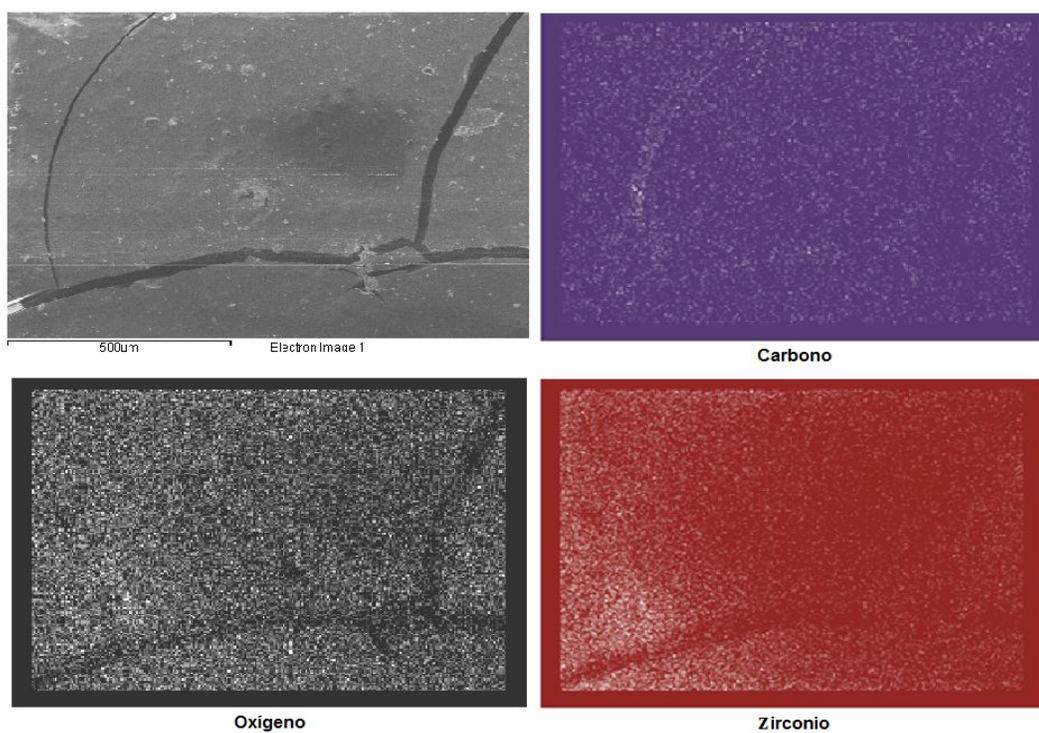


Figura 2.21 Imágenes de HRSEM y de EDS la especie CuTSPc atrapada en los poros del xerogel de  $ZrO_2$ .

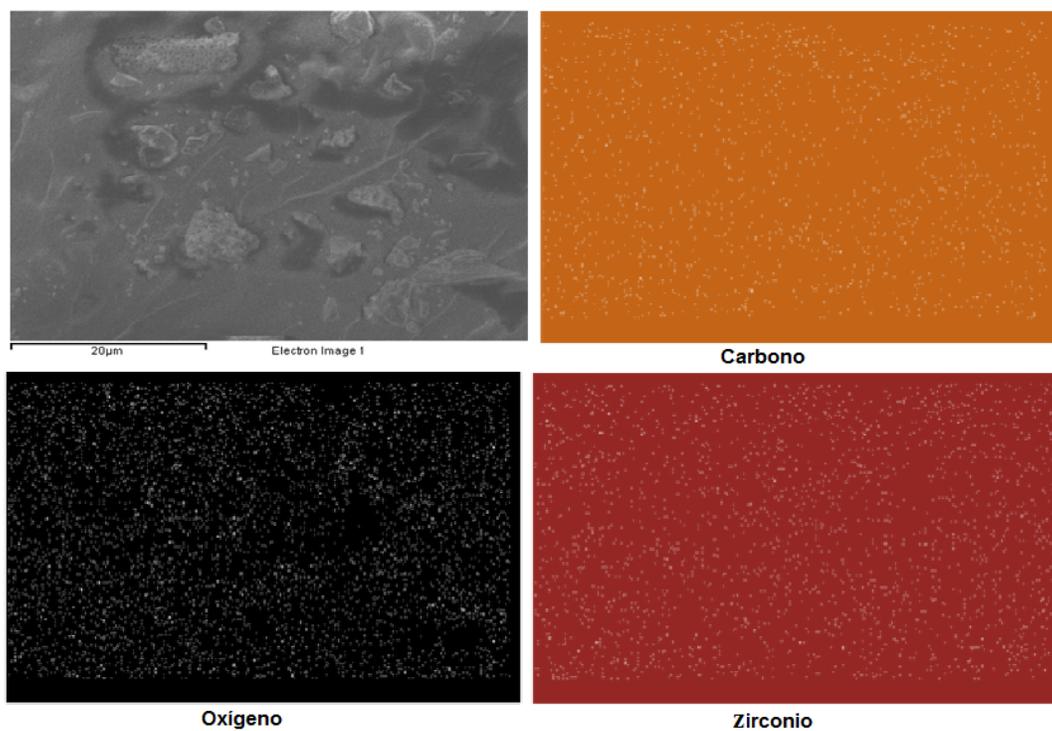


Figura 2.22 Imágenes de HRSEM y de EDS la especie NiTSPc atrapada en los poros del xerogel de  $ZrO_2$ .

Tabla 2.6. Porcentaje de elementos detectados por EDS en las muestras MTSPc.

Element	Weight %	Especie
C	27.47	CoTSPc
O	53.31	
Zr	18.17	
C	21.41	NiTSPc
O	51.88	
Zr	21.88	
C	29.36	CuTSPc
O	53.77	
Zr	16.1	

## 2.7 Síntesis y caracterización de xerogeles monolíticos y transparentes con la tetraquis-(para-carboxifenil)porfirina de cobalto, CoT(p-COOH)PP unida al xerogel de óxido de zirconio.

De manera conjunta con la síntesis de los monolitos transparentes introduciendo especies MTSPc se realizaron experimentos con objeto de sintetizar materiales, esta vez introduciendo la molécula tetraquis-(para-carboxifenil) porfirina de cobalto CoT(p-COOH)PP, con objeto de unirla covalentemente a la matriz de óxido de zirconio. Para ello se utiliza la misma relación molar (Tabla 2.3) usada para los otros materiales 2 : 4 : 8 : 1 de  $Zr(OPr^n)_4$  :  $H_2O$  :  $Pr^nOH$  : acac incorporando a la mezcla 0.3125 mL del precursor CoT(p-COOH)PP-APTES [90].

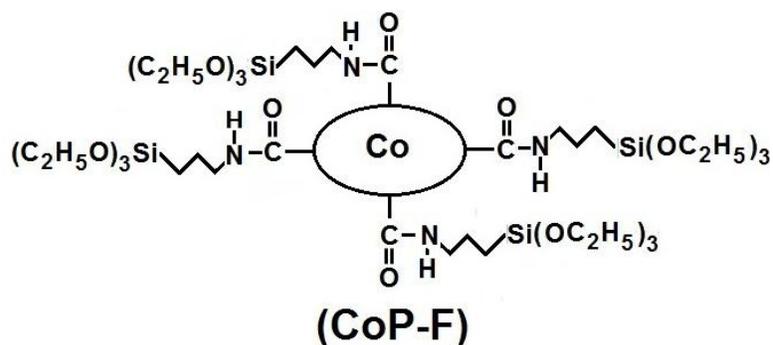


Figura 2.23 Estructura del precursor CoP-F, obtenido a partir de la especie CoT(p-COOH)PP y 3 aminopropiltrietòxisilano (APTES) [85].

### a) Análisis de los Xerogeles de zirconio con la especie CoT(p-COOH)PP atrapada.

La figura 2.24 muestra el espectro UV-Vis de la mezcla gelificante inicial con la molécula CoT(p-COOH)PP, en ella se puede apreciar una nítida banda de Soret en 434 nm y bandas Q<sub>III</sub> y Q<sub>II</sub> en 552 y 589 nm, respectivamente. Este patrón de señales corresponden al complejo de cobalto (Ver figura 2.25 b), ya que no se observan señales de desmetalación o protonación del complejo, como son una banda de Soret desplazada al rojo y una prominente banda Q<sub>I</sub> en alrededor de 650 nm, así como el cambio de coloración de la disolución del compuesto a un tono verdoso.

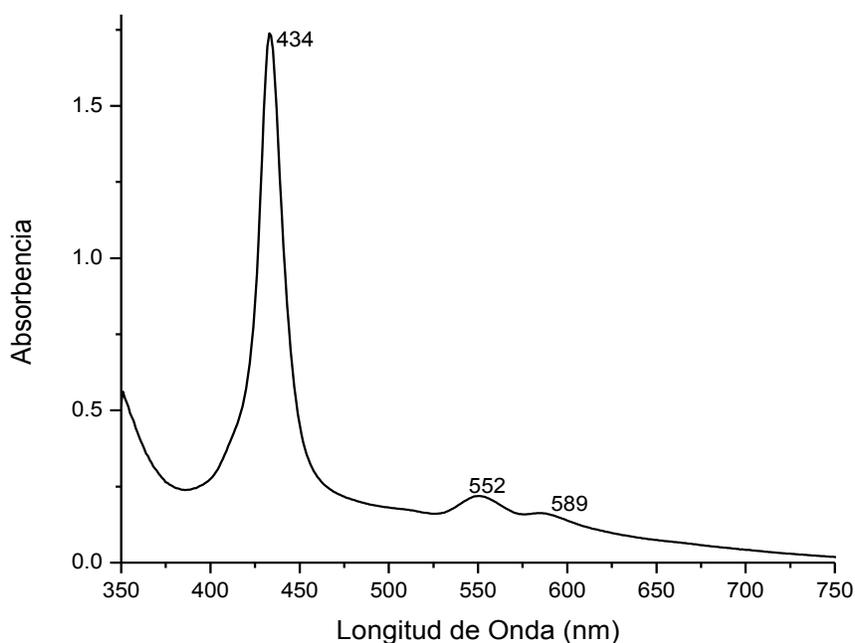


Figura 2.24 Espectro UV-Vis de la mezcla gelificante inicial con la molécula CoT(p-COOH)PP

La figura 2.25 a) muestra el espectro UV-Vis del xerogel con la especie CoT(p-COOH)PP unida covalentemente en ella se pueden apreciar una banda de Soret en 438 nm y bandas Q<sub>III</sub> y Q<sub>II</sub> en 549 y 586 nm, respectivamente este patrón de señales corresponde al complejo de cobalto. La figura 2.25 b) corresponde a sistemas equivalentes pero con la especie CoT(p-COOH)PP unida covalentemente en xerogeles de SiO<sub>2</sub> (Cortesía de R.I Quiroz -Segoviano) [85]. Lo anterior solo puede significar que se ha logrado la unión

covalente, en forma monomérica y estable del complejo de CoT(p-COOH)PP a la matriz de óxido de zirconio recurriendo al uso de alcóxido funcionalizado de silicio como puente. La existencia de una banda de Soret más ancha en el espectro de la especie CoT(p-COOH)PP unida a la matriz de ZrO<sub>2</sub> se debe a que se encuentra superpuesta a la banda del xerogel de óxido de zirconio, cuyo máximo se localiza en 436 nm. Sin embargo, puede ser que exista cierto grado de interacción del macrociclo con grupos pendientes de la pared del poro del xerogel de óxido de zirconio.

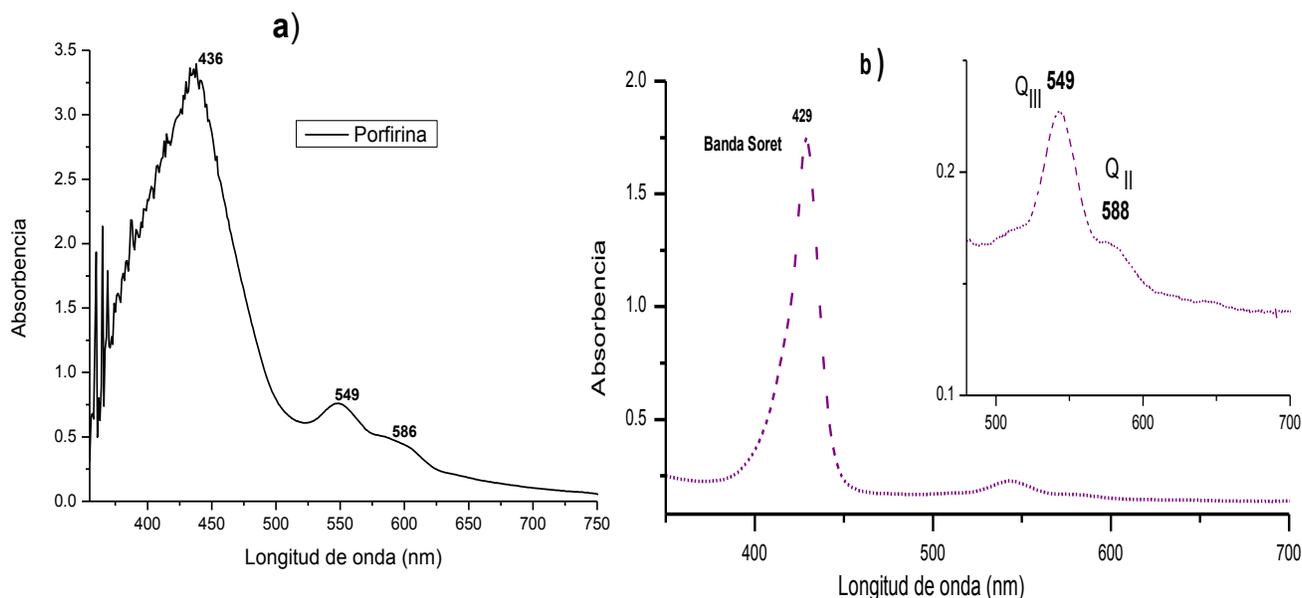


Figura 2.25 Espectros UV-Visible de los xerogels con la especie CoT(p-COOH)PP unida covalentemente a la matriz de ZrO<sub>2</sub> obtenido en la presente investigación (a) y unida a la matriz de SiO<sub>2</sub> obtenida por Quiroz-Segoviano b) [85].

Se obtuvieron los espectros IR de los xerogels consolidados y con la porfirina dentro, a 225<sup>0</sup>C este tratamiento se da a la muestra con la finalidad de remover parte del agua en la misma y a 480<sup>0</sup>C para tratar de eliminar los compuestos orgánicos. En la figura 2.26 a) se muestra el espectro FTIR tratada a 225<sup>0</sup>C en las cuales se pueden apreciar bandas a 940 y 1104 cm<sup>-1</sup> las cuales se asocian a los modos vibracionales de los grupos Zr-O-Zr, las bandas en 1,450 y 1,540 cm<sup>-1</sup> son vibraciones asignadas a los grupos C=N y C-N respectivamente, la señal a 2,900 cm<sup>-1</sup>

se asocia a vibraciones C-H que pueden deberse a la presencia de grupos –OR, acac o al macrociclo, aquellas señales cercanas a 3,550 y 3,840  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a vibraciones Zr-OH y la cercanas a 3720  $\text{cm}^{-1}$  son vibraciones del  $\text{H}_2\text{O}$ . También se muestra el espectro FTIR tratada a 480°C en el cual se puede apreciar, que ha desaparecido el agua remanente en la muestra, y la disminución de las bandas características de los grupos C=N y C-N, se debe a que parte de la porfirina se ha degradado, también siguen apareciendo las bandas características de los enlaces Zr-OH. En ambos casos las Bandas cercanas a 2900  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones C-H que pueden deberse a la presencia de grupos –OR, acetilacetona o al macrociclo.

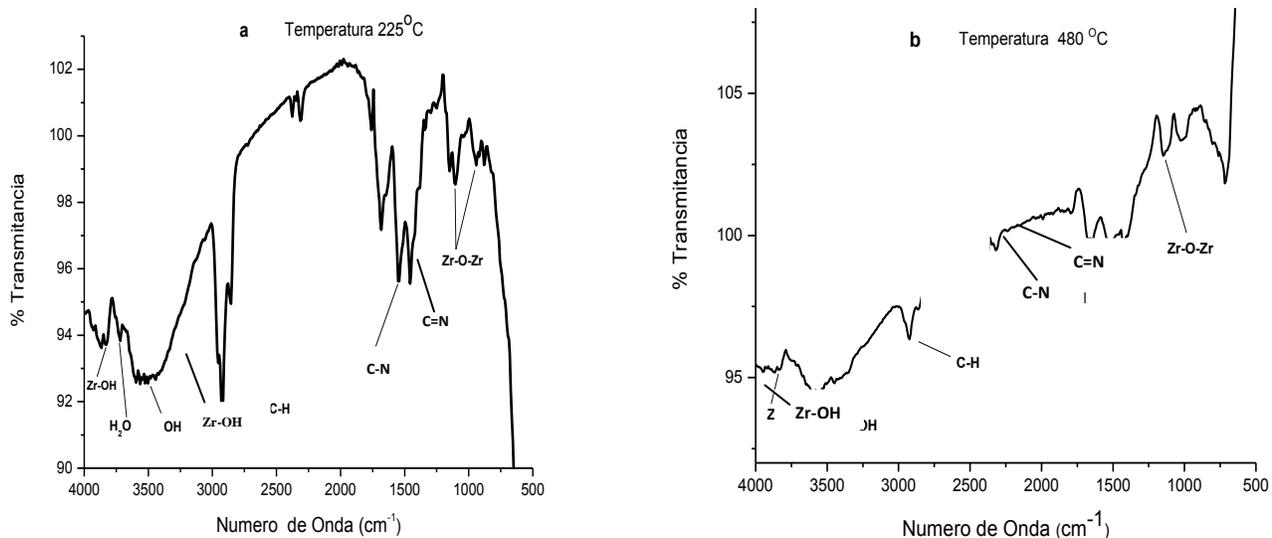


Figura 2.26 Espectro FTIR de los Xerogeles sintetizados con la especie  $\text{CoT}(\text{p-COOH})\text{PP}$  unida covalentemente a la matriz de  $\text{ZrO}_2$  y tratado térmicamente a temperaturas de a) 225°C y b) q 480 °C

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de los xerogeles sintetizados, la isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  que se muestra en la figura 2.27, corresponde según la IUPAC a una tipo IV con histéresis H1 que se observa, habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme. Al determinarse el diámetro de poro promedio y el área superficial del material con la especie  $\text{CoT}(\text{p-COOH})\text{PP}$  se observa similitud del diámetro de poro promedio determinado en sistemas respectivos preparados con  $\text{SiO}_2$  con diámetros de 3.1 nm [85], lo que

sugiere que la especie macrocíclica está contenida dentro de la red de  $ZrO_2$ . Este resultado revela que es la especie  $CoT(p-COOH)PP$  la que limita y determina las dimensiones de la cavidad de sílice o de óxido de circonio que se genera a su alrededor durante el proceso sol-gel. En lo que respecta al área superficial R.I Quiroz-Segoviano reporta un valor de  $553.8 \text{ m}^2/\text{g}$  para su sistema, resulta evidente que las diferencias son atribuidas al  $ZrO_2$  ya que se sabe que éste genera áreas superficiales muy pequeñas [91].

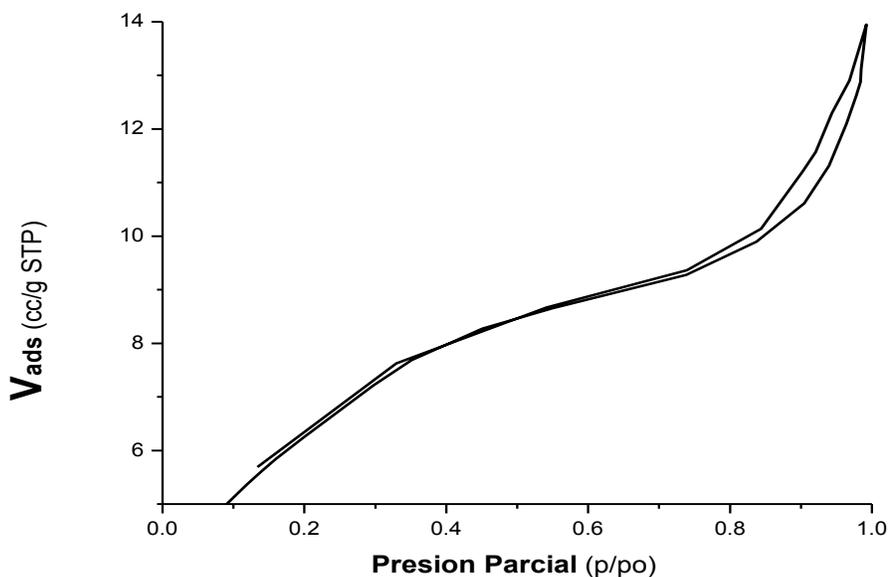


Figura 2.27. Isotherma de Adsorción de la  $CoT(p-COOH)PP$  unida a  $ZrO_2$  tratada a  $225^{\circ}C$

Tabla 2.8. Tabla de Valores de área superficial y diámetros de poro promedio de la especie  $CoT(p-COOH)PP$  a) en  $SiO_2$  [85] y b) en  $ZrO_2$ .

Muestra	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro de poro (nm)
<b>a</b>		
$CoT(p-COOH)PP/SiO_2$	553.8	3.1
<b>b</b>		
$CoT(p-COOH)PP/ZrO_2$	23.2	3.4

Se obtuvo la imagen de microscopia de HRSEM y el % por EDS del xerogel sintetizado con la especie CoT(p-COOH)PP atrapada en los poros de ZrO<sub>2</sub> (Figura 2.28). La micrografía del xerogel sugiere un material sin grandes cavidades, aunque con fisuras y niveles. Los porcentajes de Zr, O y C en esta muestra fueron de 20.39 %, 53.12 % y 25.05 %, respectivamente. El alto porcentaje de oxígeno en esta muestra puede atribuirse al óxido de zirconio mismo y a la especie CoT(p-COOH)PP que no fue calcinada por el tratamiento térmico a 225<sup>0</sup>C por tanto sigue presente en la misma. Sobre todo si se tiene en cuenta que el porcentaje de oxígeno en ZrO<sub>2</sub> puro es de solo el 26% con respecto al zirconio. De esto se desprende la suposición de que el oxígeno presente en la muestras tiene origen en el óxido y la molécula atrapada.

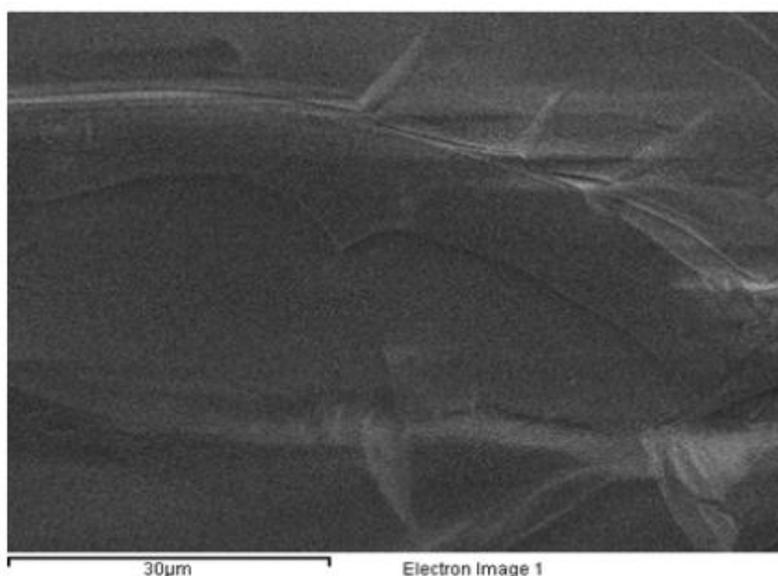


Figura 2.28 Imagen de HRSEM de la especie CoT(p-COOH)PP atrapada en los poros de ZrO<sub>2</sub> tratada a 225<sup>0</sup>C

Los resultados de la anterior experimentación muestran que es posible la síntesis de nuevos materiales basados en el atrapamiento y/o unión covalente de complejos macrocíclicos tetrapirrólicos en matrices de ZrO<sub>2</sub> obtenida por el método sol-gel. Por las características de la matriz de ZrO<sub>2</sub> y aquellas interesantes propiedades de compuestos como ftalocianinas, porfirinas, naftalocianinas y productos naturales como la clorofila y el grupo *hemo* de la sangre, los materiales generados mediante los métodos arriba descritos podrían conducir a nuevos interesantes sistemas híbridos cuyas características permitirían aplicaciones en campos como , la catálisis , los sensores , la óptica , la optoelectrónica e incluso la medicina.



## CAPITULO III

Conclusiones,  
perspectivas y  
Bibliografía.

## Conclusiones.

- a) Se determinó la relación molar que permite obtener monolitos transparentes de  $ZrO_2$  de mediana resistencia
- b) Se logró con éxito insertar en la matriz de óxido de zirconio ftalocianinas del tipo MTsPc (M=Co,Cu,Ni,Al ) La similitud entre los espectros UV-Vis de las ftalocianinas en disolución y atrapadas en xerogel de óxido de circonio indican que su atrapamiento es eficiente y que las características de la matriz soporte permiten la observación de dichos espectros. El diámetro de poro y el área superficial determinados son de 1.9 a 2 nm. y de 32.4 a 48.3  $m^2/g$  respectivamente; estos valores de diámetro de poro son similares a aquellos valores determinados en sistemas equivalentes pero de sílice, lo que puede atribuirse a que las MTPSc han sido encapsuladas de manera eficiente.
- c) Se desarrolló de manera exitosa una metodología para atrapar como monómero y en un solo paso a la especie CuTSPc, la cual como es sabido tiende a formar agregados
- d) Las relaciones encontradas permiten también unir de manera exitosa porfirinas a la matriz de zirconio utilizando precursores a base de alcóxido de silicio. El análisis espectroscópico revela que en las cavidades del xerogel de circonio el complejo porfirínico de cobalto se mantiene estable y monomérico. El diámetro de poro y el área superficial determinados son 3.44 nm. y 23.13  $m^2/g$  son similares a los determinados en sistemas equivalentes de sílice, lo que sugiere que la especie CoT(p-COOH)PP se encuentra atrapada dentro de la matriz de  $ZrO_2$  y es la que limita las dimensiones de la cavidad del gel que se forma a su alrededor. Esto sugiere la posibilidad de usar este tipo de especies para modelar tamaños, forma y ambiente fisicoquímico al interior de los poros.

---

**Perspectivas:**

Utilizando la metodología encontrada, es posible atrapar otro tipo de especies químicas del tipo de las porfirinas y ftalocianinas, con objeto de estudiar sus propiedades ópticas y catalíticas.

Es posible, utilizando otro tipo de alcóxidos, obtener materiales que permitan atrapar éstas y otras moléculas, generando materiales micro y meso porosos capaces de actuar como sensores de gas o catalizadores.

Es posible sintetizar matrices de óxido de zirconio órgano modificadas haciendo uso de la metodología aquí presentada y usando alcóxidos órgano modificado. Con lo anterior es posible modular la polaridad al interior de los poros formados en torno a las especies macrocíclicas atrapadas o unidas covalentemente.

Los materiales sintetizados pueden someterse a pruebas de adsorción y desorción de gases contaminantes, con la finalidad de degradar estos.

## Referencias

- [1]- A. B. P. Lever, *Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1965, 7, 27;
- [2]- F. H. Moser, A. L. Thomas, *The Phthalocyanines*, CRC, press Inc., Boca Ratón, Florida, 1983, 1:127.
- [3]- C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Edited by C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH Publishers, Inc., New York, USA, vol I, 1989; vol II, 1993; vol III, 1993, vol IV, 1996.
- [4]- R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1016.
- [5]- C.E. Dent, R. P. Linstead, A.R. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1033.
- [6] M.A. García Sánchez, *Síntesis y caracterización de Complejos Macrocíclicos mixtos Lantanoides*, 1993, 26.
- [7] D.D. Eley, *Nature*, 1948, 20, 4125.
- [8] P.E. Fielding, A.G. MacKay, *Aust. J. Chem.*, 1964, 17, 750.
- [9] J.P. Linsky, T.R. Paul, *Inorg. Chem*, 1980, 19, 3131.
- [10] J.H. Weber, D.H. Busch, *Inorg. Chem*. 1965, 4, 469.
- [11] J.H. Weber, D.H. Busch, *Inorg. Chem*. 1965, 4, 472.
- [12] J. Zagal, R. K. Sen, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 88, 213.
- [13] P.A. Barret, C.E. Dent, R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1712.
- [14] I.S. Kirin, P.N. Moskalev, Y.A. Makashev, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 10(1965), 1065.
- [15] I.S. Kirin, A. B. Kolyadin, P.N. Moskalev, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 16(1971), 1455.
- [16] A. B. P. Lever, *Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1965, 7, 27
- [17] *B. I. Kharisov\**, *A. D. Garnovskii\*\**, *O. V. Kharissova\**, *U. Ortiz Méndez*, *síntesis vía “electroquímica directa” de ftalocianinas y azometinas: ventajas y desventajas de esta técnica en comparación con los métodos tradicionales*, 2007, 69
- [18] J. Liu, D. Obando, L. G. Schipanski, L. K. Groebler, P. K. Witting, D. S. Kalinowski, D. R. Richardson, R. Codd, *J. Med. Chem.* 2010, 53, 1370.
- [19]- A. H. Henz, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 8, 237, 1977;
- [20]- C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Edited by C. C.

---

Leznoff and A. B. P. Lever, VCH Publishers, Inc., New York, USA, vol I, 1989; vol II, 1993; vol III, 1993, vol IV, 1996

- [21]- D.D. Eley, *Nature*, 1948, 20, 4125.
- [22] Y. Cheon, D. Kim. *Photochem. Photobiol.*, 1993, 58.31.
- [23]- H. Isago, C. C. Leznoff, M. F. Ryan, R. Metcalfe, R. Davis, A. B. P. Lever, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1998, 71, 1039.
- [24]- E. W. Abel, J. M. Pratt, R. Wheland, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1976, 54, 509.
- [25]- J. A. DeBolfo, T. Smith, J. F. Boas, J. Pilbroe, *Trans. Faraday, Soc.* 1976, 48, 1172.
- [26]- G. Ferraudi, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 1005.
- [27] M.A. García Sánchez, *Síntesis y caracterización de Complejos Macrocíclicos mixtos Lantanoides*, 1993,65.
- [28]- L. C. Gruen, *Aust. J. Chem.*, 1972, 25, 1661.
- [29] M.A. García Sánchez, *Introducción de Macrociclos Orgánicos en geles de sílice por el Método de Sol-Gel* , 2008,30.
- [30]- A. R. Monahan, J. A. Brado, A. F. DeLuca, *Phys. Chem.* 1972, 76(14), 1994.
- [31]- A. R. Monahan, J. A. Brado, A. DeLuca, *J. Phys. Chem.* 1972, 76, 446.
- [32]- E. W. Abel, J. M. Pratt, R. Wheland, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1976, 54, 509.
- [33]- Y. C. Yang, J. R. Ward, R. P. Seiders, *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 1765.
- [34]- R. J. Balgrove, L. C. Gruen, *Aust. J. Chem.* 1972, 25, 2553.
- [35]- H. Sigel, P. Waldmeier, B. Prijs, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1971, 7, 161.
- [36] Tesis. Ma. Inés Coahuila Hernández, *síntesis y caracterización de macrociclos orgánicos enlazados covalentemente a la red de oxido de silicio por el método sol-gel*,2011,p 12
- [37] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides in Progress in Solid State Chemistry*, 1988, 18, 259.
- [38]- C. J. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: San Diego, 1990.
- [39]- D. C. Bradley, R. C. Merhotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Acad. Press, London, 1978.
- [40]- C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. of Non-Cryst. Solids* 1988, 100, 65.

- [41]- J. Livage, M. Henry, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Edited by J. D. Mckenzie and D. R. Ulrich, Wiley , New York 1988.
- [42]- C. Alquier, M. T. Vandenborre, M. Henry, *J. of Non-Cryst. Solids* 1986, 79, 383.
- [43] M.A. García Sánchez, *Síntesis y caracterización de Complejos Macrocíclicos mixtos Lantanoides*, 1993,19.
- [44] S. Braun, S. Shtelzer, S. Rapoport, D. Avnir, M. Ottolenghi, *J. Non-Cryst. Solids* 1992, 147&148, 739.
- [45] E. Yeager, *Electrochim. Acta*, 1984, 29, 1527.
- [46] M. A. García Sánchez, A. Campero, *Journal of Sol Gel Science and Technology*, 13 (1998) 651-655.
- [47] M. A. García Sánchez, A. Campero , *Polyhedron*, 19, (2000) 2383-2386.
- [48] N. K. Rama, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* 1996, 8, 1684.
- [49] F. H. Dickey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1949, 35, 227.
- [50] B. C. Dave, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink, *ACS Symp. Ser.* 1996, 622, 351.
- [51]- John Jairo Cabrera López\* , José Luis Narváez , Jorge Enrique Rodríguez Páez, *Rev.fac.ing.univ. Antioquia no.47 Medellín Jan./Mar. 2009,1.*
- [52] <http://www.labnano.org.mx/esp%20fotocatalisis.htm>
- [53]- B. J. Ingebretsen, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, 100, 1 (1984)
- [54]- G. Winter, *Oil and Colour Chemist´s Association*, 34, 30 (1959)
- [55]- J. Livage, *J. Solid State Chem.*, 64, 322 (1986).
- [56]- M. Prassas, L. L. Hench, *Ultrastructured Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, L. L. Hench, D.R. Ulrich Eds., Wiley, New York, (1984).
- [57]- L. Kelts, N. Elffinger, S. M. Melpolder, *J. Non-Cryst. Solids*, 83, 359 (1986)
- [58]- I. Artaki, S. Sinha, A. D. Irwin, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids*, 72, 391 (1985).
- [59]- M. F. Berthold, W. Mahler, R. A. Schunn, *J. Polym. Sci. Polym. Ed.*, 18, 2823 (1980)
- [60]- K. C. Chen, T. Tsuchinya, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 81, 227 (1986)
- [61]- N. M. S. Cullinane, J. Chard, G. F. Price, B. B. Millward, G. Langlois, *J. Appli. Chem.*, 1, 400 (1951).

- [62]- L. Springer, M. F. Yan, [244]- M. Prassas, L. L. Hench, *Ultrastructured Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, L. L. Hench, D.R. Ulrich Eds., Wiley, New York, (1984), p 464.
- [63]- M. Vallet-Regi, M. L. Veiga-Blanco, A. Mata-Arjon, *Ann. Chim.*, 76B, 172, 177, 182, 187 (1980).
- [64]- B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 21, 1080 (1986).
- [65] Y.B Jeon, R , Sood, j.- Heong, S.-G. Kim. "MEMS power generator whit transverse mode thin film PZT. Sensor an actuators A122 (205) pg 16-22
- [66] Gallardo Serra, Ivonne Janet et.al , *Recubrimientos híbridos-orgánico-inorgánicos resistentes a la corrosión, oxidación y desgaste y procedimiento para su producción a partir de suspensiones sol-gel con partículas vítreas o cerámicas sobre sustratos metálicos*. Oficina española de patentes y marcas, 2000.
- [67] Javier Rivera de la Rosa, *Ingenierías*, julio-septiembre 2009, Vol 12 ,No 44, p67-68
- [68]- D. C. Bradley, *Nature*, 182, 1211 (1958).
- [68]- R. W. Adams, E. Bishop, R. L. Martin, G. Winter, *Aust. J. Chem.*, 19, 207 (1966)
- [70]- D. C. Bradley, W. Wardlaw, *Nature*, 165, 75 (1950).
- [71]- D. C. Bradley, A. K. Chatterje, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 3469 (1956).
- [72]- E. P. Turevskaya, N. Ya. Turova, *Bull. Acad. Sci. USSUssR Div. Chem. Sci.*, 1463 (1977).
- [73] Síntesis y caracterización estructural de membranas de sio2-zro2 de pervaporación, método del gel polimérico y slip casting
- [74] C.G.Torres Orozco, *Estudio de parámetros Optogeometricos de películas delgadas de YAG, dopadas con europio mediante un blanco óptico de líneas negras*, CIATA,2009
- [75] *Synthesis and technological processing of hybrid organic-inorganic materials for photonic applications Dissertation, Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Julius-Maximilians-Universität Würzburg vorgelegt von Pélagie Declerck aus Chambray-lès-Tours, Frankreich Würzburg 2010,P 22*
- [76]- J.C. Debsikdar, *J. Non-Cryst. Solids*, 86 (1986) 231.
- [77] G. De et al, *J. Mat. Sci. Lett.* 9 (1990) 845
- [78]- <http://www.nku.edu/~russellk/tutorial/reson/resonance.html>
- [79] E. Sánchez González, *anales de mecánica de la fractura* vol. 22 (2005).
- [80]- Estíbaliz Sánchez González, *Efecto de los recubrimientos sol-gel de zirconia sobre la fractura de*

---

materiales frágiles,2005

- [81]- By Jean-Sébastien, *Chem. Vap. Deposition* 2006, 12, 280–284
- [82]- Mauro Epifani, Cinzia Giannini, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10] 2385–93 (2000)
- [83]- Y. W. Zhang, Y. Yang, S, *Chem. Mater.*, Vol. 13, No. 2, 2001,p, 372-378
- [84]- M.A. García Sánchez, Síntesis y caracterización de Complejos Macrocíclicos mixtos Lantanoides, 1993,31.
- [85]-R.I.Y Quiroz-Segoviano , M.A. Garcia Sánchez, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2012)358,2868
- [86]- M.A. García Sánchez, Introducción de Macrociclos Orgánicos en geles de sílice por el Método de Sol-Gel , 2008,53.
- [ 87] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., 1998, Surface area and pore texture of catalysts: *Catalysis Today*, 41, 207–219.
- [88]- B.González-Santiago,M.A. García Sánchez, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2011, 3168-3175
- [89] García-Sánchez M. A., Campero A, *J. Sol-Gel Sci. and Technol*, (1998) 37, 651,; *Polyhedron*, (2000) 19, 2383.
- [90] García-Sánchez M. A., Campero A., *J. Non-Cryst. Solids* (2001) 296, 962;
- [91]- J.Guzmán-López-*Revista Mexicana de Ingeniería Química* -2000,29-36
- [92- H.Zou,Y.S.Lin,*Sciencedirect*,204,35-42