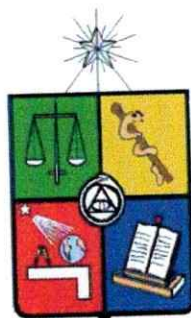


UCH-FC
DOC-Q
L 925
C.I



MATERIALES HETEROSUPRAMOLECULARES DE DIÓXIDO DE TITANIO

Tesis
Entregada A La
Universidad De Chile
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De

Doctor en Química

Por

Harold Iván Lozano Zarto

Director de Tesis
Dr.: Guillermo González M.

Santiago, Octubre 2007



**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE**

**INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

Harold Iván Lozano Zarto

Ha sido **aprobada** por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 24 de Septiembre de 2007.

Director de Tesis:

Dr. Guillermo González M.

[Handwritten signature of Guillermo González M.]

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Fernando Mendizábal (Presidente)

Dr. Víctor Fuenzalida

Dr. Roberto Acevedo

Dr. Jaime Llanos

[Handwritten signature of Fernando Mendizábal]

[Handwritten signature of Jaime Llanos]





"Amar a Dios es amar la naturaleza, es amar una puesta del sol, es conmoverse al ver una flor, pero también es saber que en la hierba humilde se encuentra también Dios. Y amar esa humilde hierba y los árboles frondosos y la naturaleza entera y a los animales y a nuestros semejantes. Sentir ese amor hacia todo y hacia todos, ése es el amor a Dios.

Y para ver a Dios lo único que necesitas es abrir los ojos, tú puedes cerrar los ojos y ver a Dios, ver la luz de Dios que se encuentra en todas partes y tú puedes abrir los ojos y ver a Dios también, ver a Dios en tu hermano, en tu hermana. Ver a Dios en el sol, en la tierra, en todas partes, puesto que Dios lo satura y lo llena todo."

GMA

Esta tesis y los años entregados a ella,

Son dedicados a Dios y a mis padres:

Jesucita Zarto y Guillermo Lozano

por cuanto amor

han derramado sobre sus hijos:

Adriana, Andrés y yo.



Nací en Bogotá, Colombia. Con mi familia viajé a Venezuela donde estuvimos por 5 años. Allí empecé mis estudios básicos y los terminé en Colombia cuando regresamos. Después ingrese a la secundaria, el primer año lo realicé en un colegio muy pequeño, tanto que desapareció un día. Luego ingrese a un colegio con mayor trayectoria. Se llamaba Francisco de Miranda. Era muy conservador, y me inculcaron una educación de muy alto nivel, a pesar de ser un colegio sencillo. Fue en sus aulas que tuve que tomar la decisión de mi carrera profesional. Sin mayores obstáculos escogí estudiar química, ya que se presentaba con una opción científica firme para mis propósitos internos de ayudar al medio ambiente. Siempre fascinado con la ciencia y con la idea de ser científico, usar delantal blanco y hacer muchos experimentos según mí antojo.

En el año 1996 se cumplió parte de mi sueño, al ser aceptado en la Universidad Nacional de Colombia, en la carrera de Química. Conocí excelentes compañeros que aún me acompañan en la vida. Allí mi padre pudo con su esfuerzo financiarme mis estudios. Yo mientras tanto me esforzaba por tener las mejores notas pues así podía acceder a una beca que cubría mis gastos de arancel. Realice mi trabajo de grado con una gran profesora, que me enseñó mucho de ser formal, y cultivo mi vena teórica con largas jornadas de espacios de banach y algebra funcional. Me titulé en el año 2000, con buenas notas, y dando el discurso de graduación de mi facultad. Por fin era Químico pero aun no era científico.

Luego de incursionar en el mundo laboral en empresas farmacéuticas, viaje a Santa Marta, en el caribe colombiano donde participé como investigador de un instituto nacional. Fue un año espectacular, el paraíso. Allí fue ambientalista. Regrese siguiendo el amor a Bogotá, donde impartí clases en dos universidades de la ciudad. Allí fue educador.

En diciembre de 2002 recibe la noticia que me llevo a emprender un largo viaje, me otorgaron una beca para realizar mi doctorado en Chile, el DAAD apareció en mi vida. Durante este tiempo también me gane una beca MECESUP. Fue aquí en Chile donde tuve las experiencias más enriquecedoras para mí. Ahora no solo salgo con un título académico, sino siendo una mejor persona, pues mi mayor crecimiento ha sido logrado por la transformación de mi mismo, por todo cuanto aquí he vivido. Y esa es mi mayor ganancia. Continuemos con otro sueño...



AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento total es a Dios por todo cuanto me ha dado en la vida: mis padres, mi familia, mis amigos y la oportunidad de llegar hasta donde hoy estoy. De corazón, a sus pies pongo todo el trabajo que ha llevado mi experiencia en esta etapa de mi vida.

Mi agradecimiento también es a mis padres, porque gracias a que ayer sembraron en mí las semillas que hoy me hacen ser lo que soy y ¡lo que puedo llegar a ser!, es momento de recordar cuanto esfuerzo tuvieron que hacer para poder entregarme las herramientas que me han servido para dar término a este trabajo. Les debo a ustedes mi vida y mi felicidad. GRACIAS.

Agradezco a mi familia por que han sido el motivo de mi superación, por su comprensión y su paciencia en este tiempo en el que la distancia nos separa. Y por supuesto que agradezco a Aracely Burgos por su amor, amistad y su compañía durante los años que estuvimos juntos.

A mi profesor Guillermo González, por su apoyo incondicional, por su formación, por la entrega de su experiencia y sobre todo por creer en mí y en mis ideas. Por su compromiso a recorrer juntos el camino incierto de este trabajo.

Al profesor Nicolás Yutronic y la fundación Yutronic, a la profe Erika, a Juanito, a Lorena, Paul, Saddys compañera desde el inicio y sus "retóricas" palabras que siempre me hacen ver otras realidades, a la profe Katina, al profe Carlos Diaz, a la profe Angélica, a Yuri, a Zoraya y a todos los estudiantes que han pasado por el laboratorio de Síntesis inorgánica y electroquímica, porque todos

ellos me han dado grandes momentos de alegría, ocio y compañía en estos 4 años lejos de mi familia.

A la Comisión que me han guiado en mi formación y la realización de esta obra y porque gracias a sus orientaciones mi crecimiento continuó día a día para lograr la meta algún día soñada. Por su paciencia y sus correcciones, y por entregar su tiempo a mi trabajo.

Al profesor Antonio Zarate y a Sandra Fuentes, por su hospitalidad y su ayuda en Antofagasta, por recibirme en su laboratorio y darme su total confianza.

Al Dr. Alejandro Zuñiga por la ayuda en las medidas de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución.

También debo agradecer al DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) por los años de financiamiento y por permitirme comenzar este sueño, agradezco al MECESUP por permitirme completar este sueño mediante otra beca de financiamiento. Sin estos apoyos este sueño seguiría siendo solo eso.

A las secretarias de la facultad de Ciencias químicas y farmacéuticas (Sra. Miriam y Sra. Gladys) y a la secretaria de la facultad de Ciencias (Sra. Inés) por que sin su constante ayuda y supervisión no hubiera logrado mantener el ritmo de la Academia.

Hago extensivo este agradecimiento a la Universidad, a la facultad representada en todas las personas que la conforman: profesores, funcionarios, y estudiantes por ser la compañía en estos años y por ofrecerme un lindo entorno donde crecer!

Finalmente a todos mis amigos que he encontrado en este país cuyo clima supo templarme. A mis amigos porque gracias a ellos, pude soportar las duras experiencias que he vivido durante este tiempo, que sinceramente fueron las experiencias de vida más fuertes y enriquecedoras que he tenido. La lista sería muy larga y creo que podría ocupar todo un capítulo de esta tesis.

Todos están incluidos en estos agradecimientos, no a expensas de no haber sido nombrados.

A todos ellos...

MUCHAS GRACIAS.



INDICE DE CONTENIDO

CAPITULO UNO	
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Hacia los materiales laminares a base de TiO_2	1
1.2. Química Supramolecular.	3
1.3. Aspectos Generales del Método Sol-Gel	7
1.4. Aspectos Generales de la Química de los Surfactantes	11
1.5. Aspectos Generales de los de ensamblajes supramoleculares interfaciales.	14
1.6. Naturaleza de la brecha de energía electrónica	16
1.7. Hipótesis de Trabajo	18
1.7.1. Estrategia para validar la hipótesis.	18
1.8. Objetivos	19
1.8.1. Objetivo General	19
1.8.2. Objetivos Específicos	19
CAPITULO DOS	
PARTE EXPERIMENTAL	21
2.1. Materiales	21
2.2. Preparación de ensambles heterosupramoleculares y bi- heterosupramoleculares	22
2.2.1. Preparaciones de los compósitos – ensambles heterosupramoleculares –	22
2.2.1.1. Síntesis del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio [(Pr-O) ₃ -Ti-(O-3-butilil)]	23
2.2.1.2. Síntesis del Compósito 3-butinóxido- TiO_2 (BTO)	24



2.2.1.3. Síntesis del Compósito Palmitato-oxido de titanio (TiAcP)	25
2.2.1.4. Síntesis del Compósito Lecitina-oxido de titanio (TiLec)	26
2.2.1.5. Síntesis del Compósito Octil-oxo-oxido de titanio (TiOC8)	27
2.2.1.6. Síntesis del Compósito Octil-tiolato-oxido de titanio (TISC8)	28
2.2.1.7. Síntesis del Compósito Hexadecilamina-oxido de titanio (TIHDA)	29
2.2.1.8. Síntesis del Compósito Acetato-oxido de titanio (TiAAc)	29
2.2.1.9. Síntesis del Compósito Fenil-oxo-oxido de titanio (TiOPh)	30
2.2.2 Modificación de electrodos con monocapa auto-ensamblada de octadecanotiol (ODT-SAMs) – Ensamblajes Supramoleculares Interfaciales –	31
2.2.3. Deposición de los compósitos sobre Cristales de Cuarzo modificados (Ensamblaje Bi-heterosupramolecular).	32
2.3. Caracterización de los nanocompósitos obtenidos	33
2.3.1. Análisis microelemental	33
2.3.2. Espectroscopia FT-IR	33
2.3.3. Espectroscopia de efecto Raman	34
2.3.4. Resonancia Magnética Nuclear	34
2.3.5. Difracción de Rayo X de muestras policristalinas	34
2.3.6. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	35
2.3.7. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	35
2.3.8. Análisis Térmico Diferencia y Termogravimétrico	36
2.3.9. Reflectancia Difusa y Energía de Brecha fotónica	36
2.3.10. Medidas de cambio de frecuencia en Nanobalanza QCM	37
2.3.10.1. Limpieza de los cristales	37
2.3.11. Ángulo de contacto	38
2.4. Cálculos y simulaciones	38

continúa

CAPITULO TRES

RESULTADOS: CARACTERIZACION DE LOS COMPOSITOS	40
3.1. Caracterización del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio [(iPr-O)3-Ti-(O-3-butilil)]	40
3.1.1. Espectroscopia Vibracional Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)	40
3.1.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) protónica (¹ H) y de carbono (¹³ C).	41
3.1.2.1. RMN de Carbono (¹³ C)	42
3.1.2.2. RMN de Hidrógeno (¹ H)	42
3.2. Caracterización del Compósito butinil-oxo-oxido de titanio (BTO)	44
3.2.1. Espectroscopia Vibracional Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)	44
3.2.2. Espectro Raman del compósito BTO.	46
3.2.3. Análisis elemental	47
3.2.4. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)	48
3.2.5. Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM)	50
3.2.6. Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)	52
3.2.7. Análisis Elemental por dispersión de rayos X (EDAX)	53
3.2.8. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido y Termogravimetría	54
3.2.9. Estudio de adsorción de Nitrógeno	55
3.3. Caracterización del Compósito Palmitato-oxido de titanio (TiAcP)	58
3.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)	58
3.3.2. Espectro Raman del compósito TiAcP.	59
3.3.3. Análisis elemental	60
3.3.4. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)	61
3.3.5. Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM)	63

3.3.6. Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)	65
3.3.7. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido y Termogravimetría	67
3.3.8. Estudio de Adsorción de Nitrógeno	72
3.4. Caracterización del Compósito Lecitina-oxido de titanio (TiLec)	74
3.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)	74
3.4.2. Análisis elemental	75
3.4.3. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)	76
3.4.4. Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM)	78
3.4.5. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido y Termogravimetría	80
3.5. Caracterización del Compósito octil-oxo-oxido de titanio (TiOC8)	81
3.5.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)	81
3.5.2. Espectro Raman del compósito TiOC8.	82
3.5.3. Análisis elemental	83
3.5.4. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)	84
3.5.5. Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM)	86
3.5.6. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido	88
3.6. Caracterización del Compósito octil-tiolato-oxido de titanio (TISC8)	89
3.6.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)	89
3.6.2. Análisis elemental	90
3.6.3. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)	90
3.6.4. Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM)	91
3.7. Caracterización del Compósito Hexadecilamina-oxido de titanio (TiHDA)	92
3.7.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto	

Raman (FT-IR, Raman)	92
3.7.2. Espectro Raman del compuesto TiHDA.	94
3.7.3. Análisis elemental	95
3.7.4. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)	95
3.7.5. Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM)	97
3.7.6. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido y Termogravimetría	99
3.8. Caracterización del Compósito Acetato-óxido de titanio (TiAAc)	100
3.8.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)	100
3.8.2. Análisis elemental	102
3.8.3. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)	103
3.9. Caracterización del Compósito fenil-óxido de titanio (TiOPh)	105
3.9.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)	105
3.9.2. Análisis elemental	106
3.9.3. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)	107
3.9.4. Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM)	108
3.9.5. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido	110
3.10. Reflectancia Difusa y Brecha de Energía Electrónica	110

CAPITULO CUATRO

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1. Sobre la Síntesis	113
4.2. Sobre la Modificación del precursor a priori: casos BTO, TiOC8, TiAcP, TiAAc y TiOPh.	115
4.3. Sobre la Modificación del precursor in situ: casos TiHDA, TiLec y TiSC8.	118

4.4. Sobre el Análisis elemental	120
4.5. Sobre la Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)	122
4.6. Sobre la Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)	125
4.7. Sobre el Análisis térmico: Calorimetría Diferencia Barrido y Termogravimetría	129
4.8. Sobre la Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM)	129

CAPITULO CINCO

RELACIONES DE ESTRUCTURA Y MODELOS **132**

5.1. Correlación entre la naturaleza del precursor y la brecha de energía electrónica	132
5.1.1. Capacidad donora y brecha de energía electrónica	132
5.2. Modelo de Hidrólisis	134
5.2.1. Modelo nivel semiempírico de condensación dirigida.	136
5.2.2. Modelo de hidrólisis del BTO.	141
5.3. Discusión general: efectos supramoleculares	145

CAPITULO SEIS

CONSTRUCCIÓN DE EDIFICIOS

HETEROSUPRAMOLECULARES **147**

6.1. Modificación de electrodos con monocapa auto-ensamblada de octadecanotiol (ODT-SAMs)	147
6.1.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo:	147
6.1.2 Caracterización: ángulo de contacto	152
6.2. Deposición de BTO sobre electrodo modificado QC-Au-ODT.	152
6.2.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo:	152

6.2.2. Caracterización del cristal QC-Au-ODT-BTO.	155
6.2.2.1. Ángulo de contacto.	155
6.2.2.2. Espectro Raman del cristal QC-Au-ODT-BTO.	156
6.3. Deposición de TiOC8 sobre electrodo modificado QC-Au-ODT	157
6.3.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo:	157
6.3.2. Caracterización: Ángulo de contacto del cristal QC-Au-ODT- TiOC8.	160
6.4. Deposición de TiAcP sobre electrodo modificado QC-Au-ODT	160
6.4.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo	160
6.4.2. Caracterización: Ángulo de contacto del cristal QC-Au-ODT-TiAcP.	162
6.5. Deposición de TiHDA sobre electrodo modificado QC-Au-ODT:	162
6.5.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo:	162
6.5.2. Caracterización: Ángulo de contacto del cristal QC-Au-ODT-TiHDA.	164
6.6. Deposición de TiOPh sobre electrodo modificado QC-Au-ODT:	164
6.6.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo:	164
6.6.2. Caracterización: Ángulo de contacto del cristal QC-Au-ODT- TiOPh.	166

CAPITULO SIETE

DISCUSIÓN DE LAS DEPOSICIONES DE LOS COMPÓSITOS SOBRE LOS CRISTALES DE CUARZO.

7.1. Sobre la Deposición	167
7.2. Sobre los Edificios Bi-Heterosupramoleculares	174

CAPITULO OCHO

CONCLUSIONES	177
REFERENCIAS	183
Anexo	187

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Listado de Reactivos y solventes empleados.	21
Tabla 3.1.	Resultados del análisis elemental del compósito BTO. Se comparan los valores experimentales con los valores calculados para la fórmula propuesta.	48
Tabla 3.2.	Resultados del análisis elemental por EDX para el compósito BTO.	54
Tabla 3.3.	Resultados del análisis elemental del compósito TiAcP. Se comparan los valores experimentales con los valores calculados para la fórmula propuesta.	61
Tabla 3.4.	Resultados del análisis elemental del compósito TiLec. Se comparan los valores experimentales con los valores calculados para la fórmula propuesta.	76
Tabla 3.5.	Resultados del análisis elemental del compósito TiOC8. Se comparan los valores experimentales con los valores calculados para la fórmula propuesta.	84
Tabla 3.6.	Resultados del análisis elemental del compósito TiHDA. Los valores experimentales se comparan con los valores calculados para la fórmula propuesta.	95
Tabla 3.7.	Resultados del análisis elemental del compósito TiAAc. Los valores experimentales se comparan los valores calculados para la fórmula propuesta.	102
Tabla 3.8.	Análisis elemental del compósito TiOPh. Comparación de los valores experimentales con los valores calculados para la fórmula propuesta.	106
Tabla 3.9.	Valores de brecha de energía electrónica obtenidos de los espectros de reflectancia difusa para los compósitos.	112
Tabla 4.1.	Resultados de los Análisis elementales y estequiometrías de los compósitos sintetizados.	121
Tabla 4.2.	Comparación de las distancias interlaminares experimentales (XRD) con las dimensiones de las moléculas orgánicas usadas para modificar el TTIP calculadas utilizando modelos moleculares con radios de vdW.	125

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Ensamblaje covalente de heterosupermoléculas de un nanocrystal de TiO_2 con un complejo de rutenio (R) y viológeno (V). La organización covalente produce el ensamble heterosupramolecular TiO_2 -RV. [5]	4
Figura 1.2.	Representación esquemática de (a) ensamble supramolecular y (b) ensamble supramolecular interfacial.	6
Figura 1.3.	Reacción general y Representación esquemática de las reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido de titanio.	8
Figura 1.4.	Esquema de la estructura de los surfactantes	11
Figura 1.5.	Factor de empaquetamiento y origen de diversas geometrías de las fases [12].	13
Figura 1.6.	Diagrama esquemático del sistema surfactante-agua-aceite. 1 micelas esféricas. 2. micelas tubulares. 3. fase bicontinua irregular. 4. micelas cilíndricas inversas. 5. micelas inversas. 6. fase hexagonal. 7. fase cúbica. 8. fase laminar. 9. fase inversa cúbica. 10. fase hexagonal inversa [13].	14
Figura 1.7.	Estructura de bandas para el TiO_2 según Calatayud [15]. La banda de conducción presenta una mayor contribución de los orbitales Ti 3d, en tanto que en la banda de valencia predomina los orbitales O 2p.	17
Figura 2.1.	Modelo de la sustitución de un grupo isopropóxido por un grupo 3-butinóxido, mediante la condensación del TTIP con el 3-butinol en relación molar 1 a 1. Estructura final correspondería con la estructura del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio	23
Figura 2.2.	Producto de la síntesis del precursor del BTO mediante condensación del TTIP con 3-butin-ol.	24
Figura 2.3.	Modelo de la hidrólisis del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio para la obtención del compuesto BTO. La sustitución de un grupo isopropóxido sobre el titanio induce la alineación de las cadenas alquílicas del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio lo que reduce la velocidad de hidrólisis generando, además, una polimerización bidimensional anisotrópica.	24
Figura 2.4.	Modelo de la reacción para la obtención del precursor del TiAcP.	26
Figura 2.5.	(Izq.) Lecitina de soya sin purificar. (Centro) Lecitina purificada. (Der.) Compósito TiLec.	27
Figura 2.6.	Modelo de la reacción para obtener el precursor del $TiOC_8$.	27
Figura 2.7.	Esquema de la formación de monocapa de ODT del proceso de deposición de compósitos híbridos sobre el electrodo de QC-Au.	31

Figura 2.8.	Esquema del montaje para monitorear la deposición de los compósitos con RQCM. El cristal de Cr/Au-ODT se coloca en el portacristales y se sumerge en etanol, se inyecta la suspensión del compósito y se registra la frecuencia de resonancia del cristal.	32
Figura 2.9.	Montaje del Cristal de Cuarzo para las medidas de deposición en suspensión de los compósitos.	38
Figura 3.1.	Comparación de los espectro FT-IR del 3-butin-1-ol y del compuesto tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio	41
Figura 3.2.	Estructura propuesta para el tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio.	44
Figura 3.3.	Espectro de FT-IR del BTO, TiO ₂ coloidal y 3-Butinol	45
Figura 3.4.	Espectro Raman del compósito BTO.	47
Figura 3.5.	Modelo de reacción propuesto para obtener el compósito BTO.	48
Figura 3.6.	XRD del compósito BTO obtenido de la condensación del TTIP y el 3-butinol.	49
Figura 3.7.	Modelo de capas del BTO. La distancia interlaminar obtenida utilizando modelos de esferas de van der Waals es de 14.1 Å.	50
Figura 3.8.	Microscopia electrónica de barrido del BTO. A la derecha una zona ampliada donde se observa una lámina levantada, así como el espesor de la misma.	51
Figura 3.9.	Microscopias de barrido electrónico del BTO.	51
Figura 3.10.	Imágenes de HRTEM del compósito 3-butinol-TiO ₂ (BTO). Se encuentran nanocristales de anatasa. (a - b) comparación por cambio de campo con patrón de difracción electrónica. Zonas claras indican alta cristalinidad. (c-f) bordes del BTO y presencia de planos atómicos en cristales de TiO ₂ .	53
Figura 3.11.	Análisis EDX para el compósito BTO. La relación atómica Ti:O es 1:2	54
Figura 3.12.	Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del BTO. Atmósfera de N ₂ . Rampa de calentamiento 10°C/min.	55
Figura 3.13.	Isotherma de adsorción - desorción de N ₂ para el compósito BTO.	56
Figura 3.14.	Espectros FT-IR normalizados del compósito ácido palmítico-TiO ₂ (TiAcP) comparado con el del ácido palmítico.	59
Figura 3.15.	Espectro Raman del compósito ácido palmítico-TiO ₂ (TiAcP)	60
Figura 3.16.	Difractograma del ácido palmítico y del compósito TiAcP entre 1.7° y 40°. A ángulos mayores a los 40° el compósito no presenta reflexiones.	62
Figura 3.17.	Modelo de capas interpenetradas para el compósito TiAcP. Considerando que la longitud de cada molécula de ácido palmítico es de 20.8Å y que el espesor de la bicapa de TiO ₂ es 4.8Å se obtiene una distancia interlaminar de 47.8Å mayor que la obtenida por difracción de rayos X. Lo anterior lleva a	63

	considerar la existencia de interdigitación entre colas del surfactante.	
Figura 3.18.	Microscopias de barrido electrónico del TiAcP. La presencia de escalones y apilamiento de capas es notorio en toda la muestra del material.	64
Figura 3.19.	Microscopia SEM del TiAcP	64
Figura 3.20.	Microscopias de HRTEM para el compuesto TiAcP. a) fragmento laminar del TiAcP. b) ampliación de la punta del fragmento, se observan líneas dobles en el borde del material. c) ampliación de borde superior izquierdo del fragmento, se observan líneas paralelas en el borde. d) ampliación de las líneas paralelas del borde del fragmento.	65
Figura 3.21.	Modelo de bicapa de surfactante y formación de láminas por polimerización con alto grado de desorden local.	67
Figura 3.22.	Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiAcP. Atmósfera de N ₂ . Rampa de calentamiento 10°C/min. Las estrellas marcan las temperaturas de las muestras calcinadas para análisis por XRD.	68
Figura 3.23.	Estudio por difracción de rayos X de polvo de muestras de TiAcP calcinadas a diferentes temperaturas. Calcinación en atmósfera abierta. Rampa de temperatura de 10°C/min. Formación de anatasa por encima de los 300°C	69
Figura 3.24.	Difracción de rayos X de polvo a bajo ángulo de muestras de TiAcP calcinadas a diferentes temperaturas. Calcinación en atmósfera abierta. Rampa de temperatura de 10°C/min. Se observa formación de anatasa por encima de los 300°C.	70
Figura 3.25.	Modelo de transformaciones térmicas que sufre el TiAcP según datos de difracción de rayos X de las muestras calcinadas en atmósfera con O ₂ . (a) 25°C; (b) 150°C; (c) 300°C; (d) 346°C y (e) 496°C.	72
Figura 3.26.	Isoterma de adsorción - desorción de N ₂ para el compuesto TiAcP.	72
Figura 3.27.	Comparación de espectros FT-IR normalizados del compuesto Lecitina-TiO ₂ (TiLec) y de la lecitina de soya.	74
Figura 3.28.	Difractograma de la lecitina de soya y del compuesto TiLec entre 1.7° y 40°. A ángulos mayores a los 40° no se observa ninguna reflexión para el compuesto.	77
Figura 3.29.	Modelo geométrico para explicar la orientación de las moléculas de lecitina dentro de las láminas de TiO ₂ , construido utilizando la distancia interlaminar observada experimentalmente y el tamaño de las moléculas de lecitina calculada usando radios de van der Waals.	78
Figura 3.30.	Microscopias de barrido electrónico del TiLec. La presencia de escalones y apilamiento de capas son notorios en toda la	79

	muestra.	
Figura 3.31.	Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiLec. Atmósfera de N ₂ . Rampa de calentamiento 10°C/min.	80
Figura 3.32.	FT-IR del compuesto Octanol-TiO ₂ (TiOC8) comparado con la Octanol. Se muestran los espectros normalizados.	82
Figura 3.33.	Espectro Raman del compuesto Octanol-TiO ₂ (TiOC8)	83
Figura 3.34.	Difractograma de polvo del compuesto TiOC8. A ángulos mayores a los 10° no se observan reflexiones el compuesto. La señal ancha en 20° es debida a la señal de fondo del equipo.	85
Figura 3.35.	Valores teóricos de las distancias obtenidas según el modelo de esferas de van der Waals para el compuesto TiOC8 y comparados con el valor del XRD.	86
Figura 3.36.	Microscopias de barrido electrónico del TiOC8. La presencia de escalones y apilamiento de capas es notorio en toda la muestra del material.	87
Figura 3.37.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiOC8. Atmósfera de N ₂ . Rampa de calentamiento 10°C/min.	88
Figura 3.38.	Comparación de los espectros FT-IR normalizados del producto TiSC8 y del octanotiol.	89
Figura 3.39.	Microscopias de barrido electrónico del TiSC8. La presencia de escalones y apilamiento de capas es notorio en toda la muestra del material.	91
Figura 3.40.	Comparación del espectro FT-IR normalizado del compuesto hexadecilamina-TiO ₂ (TiHDA) con el de la hexadecilamina.	93
Figura 3.41.	Espectro Raman del compuesto Hexadecilamina-TiO ₂ (TiHDA)	94
Figura 3.42.	Difractogramas de la hexadecilamina (HDA) y del compuesto TiHDA entre 1.7° y 40°. El compuesto no presenta reflexiones a ángulos mayores de 40°.	96
Figura 3.43.	Valores de las distancias interlaminares obtenidos de un modelo molecular del compuesto TiHDA y su comparación con el valor obtenido experimentalmente por XRD.	97
Figura 3.44.	Microscopias de barrido electrónico del TiHDA. La presencia de escalones y apilamiento de capas es notorio en toda la muestra del material.	98
Figura 3.45.	Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiHDA. Atmósfera de N ₂ . Rampa de calentamiento 10°C/min.	100
Figura 3.46.	Comparación de los espectros FT-IR normalizados del compuesto ácido acético-TiO ₂ (TiAAc) y del ácido acético.	101
Figura 3.47.	XRD del compuesto TiAAc obtenido de la condensación del TTIP con el ácido acético.	103
Figura 3.48.	Modelo molecular de esferas de van der Waals para el compuesto TiAAc y su comparación con distancia interlaminar	104

	obtenida por XRD.	
Figura 3.49.	Comparación de los espectros FT-IR normalizados del compuesto fenol-TiO ₂ (TiOPh) y del fenol.	106
Figura 3.50.	XRD del compuesto TiOPh obtenido de la condensación del TTIP y el fenol.	107
Figura 3.51.	Modelo de esferas de van der Waals para el compuesto TiOPh y comparación de valores de distancias interlaminares teóricos y experimentales (XRD).	108
Figura 3.52.	Microscopia de barrido electrónico del TiOPh. La presencia de escalones y apilamiento de capas es notorio en toda la muestra del material.	109
Figura 3.53.	Análisis de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiOPh. Atmósfera de N ₂ . Rampa de calentamiento 10°C/min.	110
Figura 3.54.	Espectros de Reflectancia difusa (función de Kubelka-Munk) normalizados de los compósitos comparados con aquellos de un TiO ₂ obtenido por sol-gel y del rutilo	111
Figura 4.1.	Estrategia de síntesis para separar la simultaneidad de las hidrólisis-condensación-polimerización del TTIP. Las flechas delgadas indican ataques nucleofílicos del agua. Se genera un nuevo surfactante en el que el grupo isopropóxido forma parte de la cabeza polar.	114
Figura 4.2.	Modelo de estrategia de síntesis para obtener compósitos laminares. Las cadenas hidrofóbicas dirigen la condensación de las cabezas y restringen la polimerización a una geometría 2-D.	115
Figura 4.3.	Pasos involucrados en la ruta <i>a priori</i> para la modificación del TTIP.	118
Figura 4.4.	Pasos involucrados en la ruta <i>in situ</i> para la modificación del TTIP.	120
Figura 4.5.	Comparación de los difractogramas de polvo de los compósitos sintetizados. Los colores indican la identidad del difractograma en la graficas de la izquierda.	124
Figura 4.6.	Espectros FT-IR para todos los compósitos preparados. La presencia del director estructural se evidencia en las bandas asociadas a los grupos CH ₂ y CH ₃ . Las bandas en longitudes inferiores a 1000cm ⁻¹ provienen de la red de TiO ₂ . Se han incluido los espectros del TiSC8 así como el de la anatasa y del TiO ₂ coloidal como referencias.	126
Figura 4.7.	Comparación de los espectros FT-IR en el rango en donde aparecen las frecuencias asociadas a los enlaces Ti-O. Se han incluido los espectros del TiSC8, de la anatasa y del TiO ₂ coloidal como referencia.	128
Figura 5.1.	Estructura del complejo de transición en la hidrólisis de un grupo isopropóxido del TTIP.	134
Figura 5.2.	Esquema de la reacción de hidrólisis de un grupo alcóxido de	135

	titanio. Reactivos: $2\text{TTIP} + 2\text{H}_2\text{O}$. Producto: $(\text{OR})_3\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}(\text{OR})_3 + 2\text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$	
Figura 5.3.	Modelo de reacción para el cálculo de energía total de los sistemas durante la condensación.	136
Figura 5.4.	Modelo de reacción para el cálculo de energía total de la condensación del TTIP.	137
Figura 5.5.	Ciclo energético de los procesos de condensación para determinar el aporte de la interacción hidrofóbica de las cadenas.	138
Figura 5.6.	Energías de dimerización $E_{\text{productos}}-E_{\text{reactivo}}$. El comportamiento de los valores se ajusta al modelo de los ciclos 1 y 2 por la estabilización por interacciones de van der Waals entre las cadenas hidrocarbúricas.	139
Figura 5.7.	Curva de energía total del sistema $2 \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$. Acercamiento cabeza-cola.	140
Figura 5.8.	Estructura utilizada para modelar la hidrólisis de BTO, usando Zindo-1 en Hyperchem™.	141
Figura 5.9.	Sistema extendido utilizado para modelar la hidrólisis de BTO, usando Zindo-1 en Hyperchem™. La celda unitaria está en color verde y la molécula de agua encerrada en círculo negro.	142
Figura 5.10.	Curvas de la energía total (Zindo-1) del sistema BTO- H_2O . Celda unitaria aislada (en negro) e inmersa en sistema BTO extendido (en rojo).	143
Figura 5.11.	Digrama de la estabilidad de los compósitos laminares frente a la anatasa y a los precursores.	145
Figura 5.12.	Esquema general de los efectos que se presentan en la formación de compósitos laminares de TiO_2 .	146
Figura 6.1.	Registro QCM del depósito de multicapas de ODT sobre el electrodo QC-Au 5MHz AT-cut. El cambio de masa fue de $0.54\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La caída de la señal se debe a alteraciones de temperatura y convección de líquido provocadas por la inyección de la muestra.	148
Figura 6.2.	Ajuste de curva sobre datos de masa depositada de ODT sobre QC-Au 5MHz AT-cut.	150
Figura 6.3.	Derivada de curva interpolada (masa) para determinar la tasa de deposición de ODT sobre QC-Au 5MHz AT-cut.	151
Figura 6.4.	Correlación entre la tasa de deposición de ODT sobre QC-Au y la formación de cada capa.	151
Figura 6.5.	Caracterización de hidrofobicidad de las superficies por ángulo de contacto del QC-Au-ODT.	152
Figura 6.6.	Modelo de deposición de compósitos híbridos laminares (TiO_2 -surfactante) sobre electrodo de oro modificado con ODT para formar una monocapa.	153
Figura 6.7.	Estudio cinético de la deposición del compósito BTO sobre electrodo de oro modificado con ODT. (a) Señal de salida de la	155

	QCM. (b) Perfil de la deposición de la masa durante los primeros 30 minutos. (c) Derivada del cambio de masa con respecto al tiempo i.e. tasa de deposición. (d) tasa en función del número de capas de BTO depositadas.	
Figura 6.8.	Caracterización de hidrofobicidad de la superficie del QC-Au-ODT-BTO por ángulo de contacto.	156
Figura 6.9.	Espectro Raman del cristal QC-Au-ODT-BTO.	157
Figura 6.10.	Estudio cinético de la deposición del compuesto TiOC8 sobre electrodo de oro modificado con ODT. (a) Señal de salida de frecuencia de la QCM. (b) Perfil de la deposición de la masa durante los primeros 100 minutos. (c) Derivada del cambio de masa con respecto al tiempo (tasa de deposición). (d) tasa en función del número de capas depositadas de TiOC8.	159
Figura 6.11.	Caracterización de la hidrofobicidad de las superficies por ángulo de contacto del QC-Au-ODT- TiOC8.	160
Figura 6.12.	Estudio cinético de la deposición del compuesto TiAcP sobre electrodo de oro modificado con ODT. (a) Señal de salida de la QCM. (b) Perfil de la deposición de la masa durante los primeros 250 minutos.	161
Figura 6.13.	Caracterización de hidrofobicidad de las superficies por ángulo de contacto del compuesto heterosupramolecular QC-Au-ODT-TiAcP.	162
Figura 6.14.	Estudio cinético de la deposición del compuesto TiHDA sobre electrodo de oro modificado con ODT. (a) Señal de salida de la QCM. (b) Perfil de la deposición de la masa durante los primeros 400 minutos.	163
Figura 6.15.	Caracterización de hidrofobicidad de las superficies por ángulo de contacto del QC-Au-ODT- TiHDA.	164
Figura 6.16.	Estudio cinético de la deposición del compuesto TiOPh sobre electrodo de oro modificado con ODT. (a) Señal de salida de la QCM. (b) Perfil de la deposición de la masa durante los primeros 400 minutos.	165
Figura 6.17.	Caracterización de hidrofobicidad de las superficies del QC-Au-ODT- TiOPh por ángulo de contacto.	166
Figura 7.1.	La suspensión del compuesto exfoliado presenta fragmentos laminares simples formados por (a) una lamina inorgánica (compuesta de dos capas de TiO ₂) entre dos capas de sustituyente anfifílico externas. En el recuadro se indica la unidad de peso molecular usada para calcular las capas de material depositado. (b) Estos fragmentos llegan del seno de la suspensión y se depositan espontánea y lentamente sobre el cristal modificado con ODT.	169
Figura 7.2.	Esquema de las diferencias estructurales (longitud, saturaciones, grupos funcionales) del sustituyente anfifílico responsable de los cambios en el ángulo de contacto de cada	170

	compósito. (a) BTO, (b) TiOPh, (c) TiOC8, (d) TiAcP y (e) TIHDA.	
Figura 7.3.	Comparación de perfiles de cambio de masa obtenidos por QCM para las deposiciones de los diferentes compósitos.	171
Figura 7.4.	Esquema de láminas del BTO. (a) Fragmento de unidades laminares simple. (b) Apilamiento de unidades que genera un fragmento mayor. (c) Fragmento depositado sobre cristal y que esta compuesto de 30 unidades laminares de BTO	172
Figura 7.5.	Esquema de la estructura de los edificios Bi-Heterosupramoleculares a base de TiO_2 , obtenidos por la deposición espontánea de los compósitos sobre un substrato metálico de Au. Las diferentes interacciones de los componentes permiten la construcción y determinan la estabilidad del edificio.	175

ABREVIATURAS

3-D	Tridimensional
Å	Ångstrom (1 Å = 0.1nm = 10 ⁻¹⁰ m)
L _α	Fase laminar
TTIP	Del nombre en ingles titanium tetraisopropoxide para el tetraisopropóxido de titanio
g	gramos
Hz	Hertz
Ω	Ohm
BTO	Compósito 3-butinóxido-TiO ₂
TiAcP	Compósito Palmitato-oxido de titanio
TiLec	Compósito Lecitina-oxido de titanio
TiOC8	Compósito Octil-oxo-oxido de titanio
TiSC8	Compósito Octil-tiolato-oxido de titanio
TiHDA	Compósito Hexadecilamina-oxido de titanio
HDA	hexadecilamina
TiAAc	Compósito Acetato-oxido de titanio
TiOPh	Compósito Fenil-oxo-oxido de titanio
SAMs	Del Ingles Self-Assembled Monolayers para monocapas autoensambladas
ODT	octadecanotiol
QC	Del Ingles Quartz Cristal para Cristal de cuarzo
RQCM	Del ingles Research Quartz Cristal Measurements para investigación con mediciones sobre cristales de cuarzo.
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
RMN (NMR)	Resonancia Magnética Nuclear
XRD	Difracción de Rayos X
SEM	Microscopía electrónica de Barrido
TEM	Microscopía electrónica de Transmisión
HRTEM	Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (High Resolution transmission electrón microscopy)
DSC	Análisis Térmico Diferencial (Differential Scanning Calorimetry)
TG	Análisis Termogravimétrico
RD	Reflectancia Difusa
UV	Ultravioleta
E _g	Brecha de Energía electrónica (Gap energy)
Zindo-1	Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap

RESUMEN

En este trabajo describimos estrategias diseñadas e implementadas para sintetizar nuevos materiales heterosupramoleculares laminares a base de TiO_2 mediante la hidrólisis del tetraisopropóxido de titanio por el método sol-gel. Utilizando especies anfifílicas o surfactantes en condiciones de auto-ordenarse laminarmente y actuar como directores estructurales, se logra separar la simultaneidad de los procesos de hidrólisis y condensación, así como dirigir la polimerización, de manera de obtener estructuras bidimensionales. Se prepararon productos utilizando como anfífilos 3-butinol, lecitina de soya, ácido palmítico, octanol, hexadecilamina, fenol, octanotiol y ácido acético. Los productos –caracterizados mediante técnicas tradicionales del estado sólido (Difracción de Rayos X, Análisis elemental, Espectroscopia infrarroja (FT-IR), Calorimetría diferencial de Barrido (DSC), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), entre otros)– constituyen compósitos orgánico-inorgánicos conmensurados de naturaleza laminar. Estructuralmente estos productos están constituidos por láminas conformadas por una bicapa de TiO_2 flanqueada por monocapas del resto alquilico del anfífilo correspondiente. Los valores de brecha de energía electrónica medida ópticamente (Reflectancia difusa) de los compósitos sintetizados asociados a desordenes locales de la estructura sobre el átomo de titanio generados por la modificación del ambiente del oxígeno en torno al titanio, además de un posible efecto de confinamiento, dependen de la naturaleza del surfactante. Esto ofrece una posibilidad de regulación de la brecha electrónica medida ópticamente, haciendo que los productos sean potencialmente interesantes como materiales electro-ópticos “fabricados a la medida”.

Para estudiar el rol del sustituyente anfífilico en la estructuración y las propiedades del compósito se realizaron cálculos semiempíricos simples sobre modelos moleculares simplificados. Los resultados muestran que el sustituyente contribuye a que estos sistemas alcancen una mayor estabilidad cuando las

colas hidrofóbicas están en posiciones que maximicen la interacción entre ellas. Con ello, además se reduce la movilidad y se aumenta la probabilidad de encuentro de las cabezas polares. La simulación de la hidrólisis de una lámina de compósito permite concluir que la presencia del grupo hidrofóbico del surfactante genera una barrera hidrofóbica que protege al compósito impidiendo que el agua llegue al núcleo metálico (Ti) evitando la hidrólisis total del producto hasta TiO_2 , y estabilizando el compósito laminar.

Con el fin de verificar las propiedades laminares de los compósitos preparados, estudiar su estado en soluciones coloidales, corroborar la potencialidad de los mismos y, así, producir ensambles heterosupramoleculares, se investigó la formación de películas moleculares y nanométricas de los productos. Para ello se realizaron experimentos de exfoliación, suspensión y deposición espontánea de los compósitos sobre superficies constituidas por el ensamble heterosupramolecular de un surfactante (alcanotiol) y un sustrato inorgánico (Au). La forma de las curvas de frecuencia obtenidas en la microbalanza de cristal de cuarzo permite detectar que, en la mayoría de los casos, el proceso ocurre en forma escalonada. En general, la masa de cada uno de los escalones corresponde aproximadamente a la masa necesaria para cubrir la superficie del electrodo con una monocapa de producto. Tanto la tasa de la deposición, como el número de capas depositadas en cada escalón, correlacionan con la naturaleza del componente anfifílico del compósito y con el grado de agregación entre las láminas.

SUMMARY

In this work we describe the design and implementation of strategies directed to synthesise new TiO₂-based heterosupramolecular lamellar materials by means of the hydrolysis of the titanium tetraisopropoxide by the sol-gel method. Using amphiphilic species or surfactants under conditions permitting them to self-assemble lamellarly and to act as a structural director, it is possible to separate the simultaneity of the hydrolysis and condensation processes, as well as to direct the polymerization towards the formation of obtaining two-dimensional structures. Products were prepared using the amphiphiles 3-butynol, soy lecithin, palmitic acid, octanol, hexadecylamina, phenol, octanethiol and acetic acid. The products, characterized by conventional solid state techniques (X-ray diffraction, elemental analysis, infrared spectroscopy (FT-IR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), among others.), are commensurate, lamellar, hybrid organic-inorganic composites. Structurally, these products are constituted by sheets conformed by a TiO₂ bilayer flanked by monolayers of the corresponding amphiphilic alkyl moiety. The energy values of the optical gap (Diffuse Reflectance) of the synthesized composites, associated to local disorder of structure near of titanium atom generated by the modification of the atmosphere of oxygen around the titanium, in addition to a possible confinement effect depends on the nature of the surfactant. That, offering the possibility of tuning the gap of the products, makes them interesting as potential electro-optic "taylor-made" materials.

In order to investigate the role of the amphiphilic substituent in the structure and properties of the composites, some simple, semiempirical calculations of some simplified molecular models. The results indicate that the amphiphilic radicals contribute to increase the stability of system when the interaction between hydrophobic tails is maximised. That also hinders the mobility of the polar heads, increasing their collision probability. The simulation

of the hydrolysis of a composite layer) leads to the conclusion that the presence of the surfactant generates a hydrophobic barrier that protects the composite preventing that water to reach the metal center (Ti), thus avoiding the total hydrolysis of the product to TiO_2 , and so stabilizing the laminar composite.

With the purpose of verifying the lamellar properties of prepared composites; to study their state in colloidal solutions; to corroborate their potentiality; and by this way, to build heterosupramolecular assemblies, the formation of molecular and nanometric films of the products was investigated. Therefore experiments of exfoliation, suspension and spontaneous deposition of composites on surfaces modified by heterosupramolecular assemblies of a surfactant (alcanethiol) and inorganic hard substrate (Au) were performed. The shape of the frequency curves obtained in the Quartz Crystal Microbalance permits to determinate that, in most of the cases, the process occurs by stages. In general, the mass of each stage corresponds approximately to the mass necessary to cover the surface of the electrode with one monolayer of the product. The deposition rate as well as the number of layers deposited in each stage correlates with both, the nature of the ampiphilic component and the aggregation degree of the composite.

CAPITULO UNO

INTRODUCCIÓN

1.1. Hacia los materiales laminares a base de TiO_2

El objetivo principal de este trabajo ha sido la síntesis y caracterización de nuevos materiales heterosupramoleculares a base del óxido de titanio (TiO_2) mediante el método sol-gel y utilizando surfactantes como directores estructurales para lograr un ordenamiento molecular laminar. La evaluación de la potencialidad de los productos como materiales funcionales eventualmente utilizables en dispositivos electro-ópticos, midiendo las propiedades ópticas (Reflectancia difusa, brecha de energía electrónica) de los compósitos sintetizados, ha sido también uno de los objetivos. Con ello, además de obtener nuevos compuestos y materiales, se busca contribuir al conocimiento fundamental en campos como el reconocimiento molecular entre substratos orgánicos e inorgánicos, la transmisión de interacciones en edificios moleculares laminares ordenados y los fenómenos de confinamiento cuántico de especies en espacios bidimensionales.

La formación de estructuras laminares inducida por la compatibilización molecular en la escala de los nanómetros, se puede lograr mediante el auto-ordenamiento y condensación controlada de las unidades monoméricas del componente inorgánico en presencia de especies anfífilas capaces de auto-ordenarse y, así funcionar como directores estructurales.

Las propiedades químicas, electroquímicas, fotoelectroquímicas y catalíticas del TiO_2 dependen del tamaño de la partícula del material [1]. Ese efecto es especialmente notorio cuando se alcanza la escala de los nanómetros. Un compósito laminar de TiO_2 , en que el grosor de las laminas puede alcanzar

la escala subnanométrica, tendrá propiedades diferentes a aquellas características de arreglos tridimensionales de mayor tamaño. Este trabajo nos permite explorar el efecto de un confinamiento bidimensional sobre la reactividad y otras propiedades de este óxido. La formación de compósitos híbridos orgánico-inorgánico puede, además, inducir efectos sinérgicos en las propiedades del TiO_2 contribuyendo a la obtención de materiales con propiedades en alguna medida "sintonizables".

El TiO_2 tiene diferentes hábitos de cristalización; todos ellos son ordenamientos tridimensionales. Para la obtención de estructuras bidimensionales es necesario seguir estrategias de síntesis especiales. En este trabajo se describen dos estrategias, ambas basadas en el método sol-gel, desarrolladas con la aplicación de conceptos de la química supramolecular, específicamente utilizando las propiedades de especies químicas anfífilas como los surfactantes. La primera de ellas considera la conversión de precursores inorgánicos simples en especies anfífilas. La segunda es la utilización de surfactantes orgánicos capaces de actuar como directores en la formación de la estructura inorgánica.

Como se mencionó antes, en este trabajo, junto con la obtención y caracterización de los productos laminares se incluye también la caracterización con técnicas ópticas (ancho de banda prohibida o brecha de energía electrónica); ésta con el fin de conocer de establecer algunas correlaciones de la estructura con las variaciones de la brecha de energía electrónica.

Con el fin de comprobar las hipótesis planteadas en relación tanto a las estrategias de síntesis como a las propiedades de los productos y a las relaciones entre esas propiedades y las estructuras correspondientes, se desarrollaron modelos moleculares y algunos cálculos semiempíricos. Además, para comprobar la naturaleza laminar de los productos, así como evaluar las interacciones entre las láminas y el estado de agregación en soluciones coloidales o suspensiones de los productos, se hicieron estudios de deposición en superficies modificadas por ensamblajes interfaciales con el fin de construir

edificios supramoleculares de mayor complejidad, y por lo tanto contribuir al diseño de estructuras heterosupramoleculares funcionales a base de TiO_2 . Esto último, también nos permite evaluar su posible utilización en el recubrimiento de superficies, potencialmente aplicables, entre otros, en catálisis heterogénea y celdas solares.

Para lograr la formación de láminas de TiO_2 es necesario impedir la formación del TiO_2 en alguna de sus estructuras tridimensionales (3-D) habituales. Durante la formación de TiO_2 3-D por método sol-gel existen tres procesos: Hidrólisis, Condensación y Polimerización, todos ellos casi simultáneos. Consideramos que el paso determinante para obtener las estructuras 2-D es la polimerización. Si podemos separar la simultaneidad de los procesos podríamos limitar la polimerización a dos dimensiones. Para lograr lo anterior primero debemos reducir la velocidad de hidrólisis y, además, usar un obstructor que de alguna manera dirija el proceso de polimerización. Lo anterior se puede lograr con la aplicación de conceptos de química supramolecular. Es decir, mediante la modificación parcial de la estructura del alcóxido de titanio utilizando especies anfifílicas capaces por una parte de crear dominios hidrofóbicos que retarden la reacción con agua y, por otra, de autoordenarse para actuar como directores de estructura.

1.2. Química Supramolecular.

Un nuevo horizonte de la química es la química supramolecular, definida como el ensamblaje, mediante interacciones generalmente no covalentes, de especies químicas moleculares en el que las propiedades intrínsecas de la supermolécula resultante van más allá de la simple superposición de las propiedades de los componentes [2, 3].

Similarmente, ensambles de fases condensadas, láminas o nanopartículas, y componentes moleculares pueden generar especies

heterosupramoleculares que ofrezcan nuevas funcionalidades. Por ejemplo, se han fabricado heterosupramoléculas con nanopartículas de TiO_2 y componentes moleculares orgánicos (v.g. viológeno) enlazados covalente y no covalentemente [4] en los que la capacidad de absorción fotónica es aumentada por el tinte sensibilizador, una mayor separación de cargas entre la partícula de TiO_2 y el viológeno que aumenta la eficiencia y el rendimiento cuántico respecto TiO_2 .

Otro ejemplo son los ensambles heterosupramoleculares basados en películas delgadas de TiO_2 nanoestructurado con un complejo de rutenio-viológeno quimioadsorbido. Con este ensamble (figura 1.1), al excitar con luz visible se logra una transferencia electrónica del rutenio al viológeno del 5% y del rutenio al TiO_2 del 95% que puede ser modificada potencioestáticamente. Lo anterior permite que la separación de cargas sea mucho más eficiente y la extinción mayor que aquellos en los cuales el TiO_2 está sólo impregnado del tinte [5].

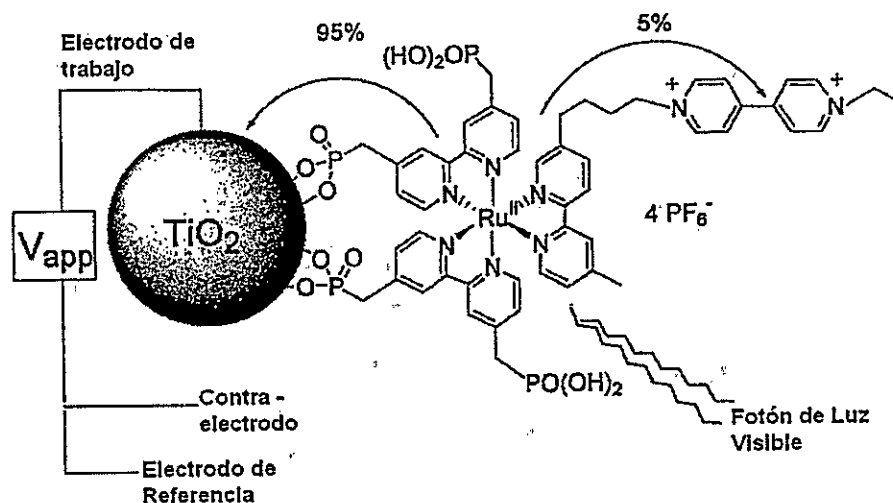


Figura 1.1. Ensamblaje covalente de heterosupramoléculas de un nanocrystal de TiO_2 con un complejo de rutenio (R) y viológeno (V). La organización covalente produce el ensamble heterosupramolecular $\text{TiO}_2\text{-RV}$. [5]

Durante mucho tiempo los científicos han estado fascinados con la habilidad de la naturaleza para usar las fuerzas intermoleculares para crear ensamblajes supramoleculares que tengan diversas funciones específicas como las involucradas en la transmisión de información genética [6]. Fruto de esas experiencias es el que entre los objetivos últimos de la química supramolecular se busque la creación de dispositivos moleculares inteligentes [7].

La búsqueda de nuevos materiales con propiedades electro-ópticas se espera que ayude a implementar importantes avances tecnológicos tanto en la velocidad de los procesos como en la miniaturización de los dispositivos a través del reemplazo de los componentes convencionales de los computadores por elementos moleculares. Generalmente los ensamblajes supramoleculares interfaciales usan como bloques de construcción moléculas con centros redox o cromóforos para crear ensamblajes sobre las superficies. Estos edificios resultan muchas veces tan eficientemente estructurados que se pueden extenderse más allá de las distancias propiamente supramoleculares [7]. La figura 1.2 muestra como una superficie sólida puede jugar un papel importante y frecuentemente decisivo sobre toda la estructura y la funcionalidad de los componentes estructurales. Con el desarrollo de la arquitectura supramolecular en las interfaces sólidas a nivel estructural, se logra un alto grado de organización molecular.

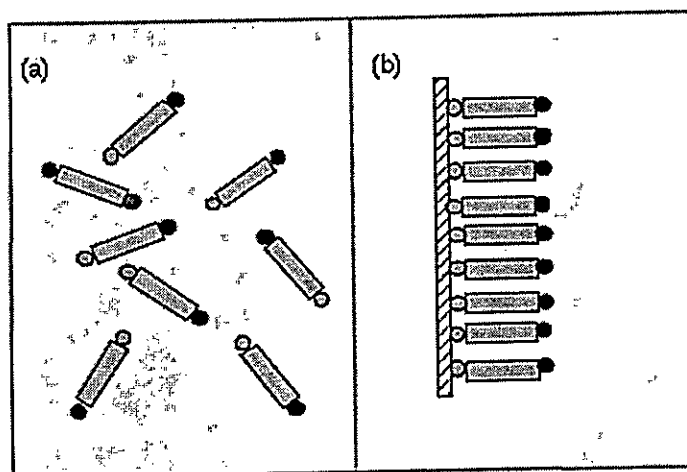


Figura 1.2. Representación esquemática de (a) ensamble supramolecular y (b) ensamble supramolecular interfacial.

La superficie influye en el sistema supramolecular principalmente de tres maneras. Primero, la superficie ofrece una plataforma para la organización bidimensional extendida del adsorbato supramolecular. Segundo, la superficie atómicamente ordenada (transmisión de información) permite el empaquetamiento denso de las especies moleculares controlando la extensión y fuerza lateral de las interacciones, permitiendo así las comunicaciones intermoleculares cooperativas (individualmente son muy débiles) que así dirigen colectivamente el ensamble originando estructuras con un mínimo de defectos. Finalmente, la superficie pasa a ser un componente activo del ensamble cumpliendo una función supramolecular sin que se pierda la identidad de cada componente del edificio [7].

Para resumir, un *autoensamble supramolecular* se obtiene entre dos o más componentes moleculares y/o fases. Si uno de los componentes es una fase condensada (sólido), estamos hablando de un *ensamble heterosupramolecular*. Cuando se autoensamblan dos o más componentes heterosupramoleculares se alcanza un nuevo nivel de complejidad. En esos casos podemos hablar de *ensambles Bi-, tri- o multi-heterosupramoleculares* para diferenciarlos de los casos anteriores. Es evidente que a medida que

aumenta la complejidad del producto se van haciendo más notorios e importantes fenómenos tales como la transmisión de interacciones, propiedades interfaciales y el reconocimiento molecular.

En lo que sigue nos referiremos a algunas generalidades necesarias para comprender la formación y el origen de los diversos componentes involucrados en los productos descritos en este trabajo. El componente sólido o la matriz inorgánica se generan mediante el método sol-gel. Por ello se hace una breve discusión de los aspectos más relevantes de este método. El componente orgánico es una especie anfifílica a la que hace a menudo mención como surfactante que sirve tanto como modificador como, a la vez, de director estructural de la red inorgánica. Existe un tercer componente, una superficie de oro (Au) modificada por deposición de otro surfactante, usando la afinidad del grupo polar tiol por el oro (Au) que, en nuestro caso, está a menudo soportada en el un electrodo de una microbalanza de cristal de cuarzo.

1.3. Aspectos Generales del Método Sol-Gel

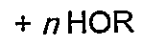
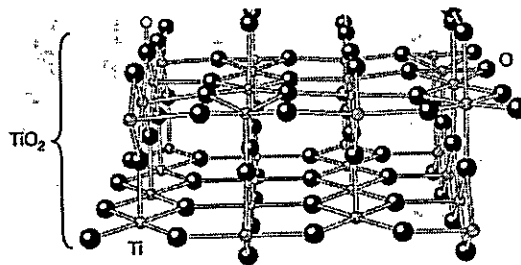
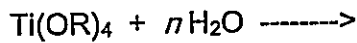
El proceso sol-gel es un método para la obtención de especies inorgánicas dispersas en un solvente a través del crecimiento de polímeros metal-oxo. La reacción generalmente se divide en dos etapas: hidrólisis de alcóxidos metálicos para producir grupos hidroxilo, seguida por la policondensación de los grupos hidroxilo y grupos alcoxi residuales para formar una red tridimensional. Estas reacciones aparecen representadas en la figura 1.3 para los alcóxidos de Titanio.

Como se puede apreciar de esta reacción general, la hidrólisis completa conduce a una red tridimensional de titania. Sin embargo, se pueden distinguir etapas alternadas de reacciones de hidrólisis y condensación. De esta manera, controlando las condiciones, se pueden obtener productos de reacción parcial

en que los componentes inorgánicos se encuentran como suspensión de partículas coloidales o como oligómeros. Este estado se conoce como *sol* y puede servir como precursor de la red de una etapa posterior.

Los precursores del proceso *sol-gel* generalmente son alcóxidos de metales de transición monoméricos $M(OR)_n$, donde M representa al metal que será el formador de la red tales como Si, Ti, Zr, Al, entre otros; mientras que R comúnmente es un grupo alquílico (C_xH_{2x+1}).

Reacción General



Hidrólisis



Condensación

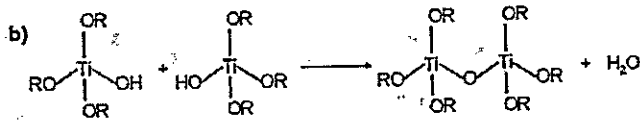
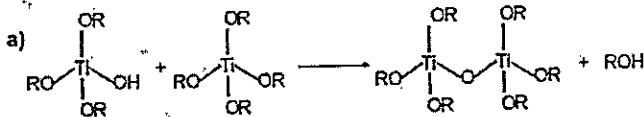


Figura 1.3. Reacción general y Representación esquemática de las reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido de titanio.

Generalmente, tanto la hidrólisis como la condensación ocurren simultáneamente una vez que la hidrólisis es iniciada por la presencia de agua. Como puede apreciarse en la figura 3, estos dos procesos generan productos secundarios de bajo peso molecular tales como alcoholes y agua. Estas moléculas deben ser removidas del sistema lo cual conlleva, en el límite, a la formación de una red de TiO_2 octaédrico en el caso de que M sea titanio. La remoción de estos subproductos también contribuye a la contracción de la red.

Ambos procesos, hidrólisis y condensación, ocurren mediante mecanismos de sustitución nucleofílica que involucran tres pasos: adición nucleofílica, transferencia del protón dentro del estado de transición y remoción de la especie protonada como alcohol o agua. En el caso de los alcóxidos basados en silicio es necesario el uso de un catalizador ácido o básico. En el caso del titanio, las especies son muy reactivas al agua, de ahí que no es necesario el uso de catalizadores y por el contrario la velocidad de hidrólisis es muy alta.

En general, la hidrólisis depende fuertemente de la cantidad de H_2O , pH, tipo y cantidad de solvente, temperatura, y condiciones de mezclado. Según Song [8], si la relación $[\text{H}_2\text{O}]: [\text{TTIP}]$ es baja, se obtiene un polvo amorfo; pero si es alta, la condensación origina anatasa. Ding [9] encontró que hay una relación entre la razón de $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}$ y el tamaño del grano obtenido; cuando esa relación es alta, el tamaño del grano es mayor; si es pequeña, el tamaño del grano es pequeño. Por otra parte, Kato [10] encontró que la velocidad de la transición de la anatasa a rutilo es función del área superficial específica y ésta, a su vez, es función de la misma relación $[\text{H}_2\text{O}]: [\text{TTIP}]$. Es decir, que cuando la concentración de agua es alta, existe una rápida nucleación de TiO_2 , lo que hace que el tamaño de las partículas se reduzca. Por lo tanto en la condensación se producirá un polvo amorfo de gran área superficial, lo que reduce la temperatura de la transición de fase.

Por otro lado, cuando debido a la reactividad de los precursores la velocidad de la hidrólisis es alta, se obtiene una fase polidispersa ya que la

nucleación y el crecimiento son casi simultáneos. Reduciendo la reactividad del precursor se puede lograr que la nucleación y crecimiento ocurran en tiempos diferentes. Jiang [11] modificó el TTIP con etilenglicol para obtener un glicolato; esto permitió reducir la velocidad de la reacción y, así, obtener nanoesferas cristalinas uniformes. En general, con la utilización de alcóxidos con diferentes sustituyentes, la velocidad de hidrólisis se puede regular en un rango relativamente amplio.

Una vez que las especies han alcanzado ciertos tamaños (pueden ser polímeros ramificados o estructuras fractales), ocurren reacciones de condensación cruzada entre las especies en solución (*sol*) que conducen a la formación de una red tridimensional que, al dejar solvente atrapado, en su interior, generan una estructura hinchada denominada *gel*. Esta es la denominada transición *sol-gel*. Mediante el secado del *gel* por evaporación en condiciones normales, se obtiene un gel seco denominado xerogel que presenta una alta porosidad y una gran área superficial.

Evidentemente, la posibilidad de obtener soluciones con viscosidades controladas es de gran interés para procesar estos materiales como películas delgadas (*spin coating*), fibras, polvos, piezas monolíticas o partículas de varias formas y tamaños. La textura de los sólidos obtenidos es cinéticamente controlada; esto es, todos los parámetros que pueden modificar la velocidad de los procesos de hidrólisis y policondensación influyen sobre la naturaleza del material final.

Los materiales híbridos se obtienen al mezclar el precursor inorgánico o el *sol*, con el componente orgánico. Obviamente el primer paso en este procedimiento es encontrar solventes comunes adecuados y reactivos compatibles. Controlando la naturaleza química de las fases orgánicas e inorgánicas, el tamaño y morfología de los dominios (escalas de sub- μ a nm), así como la naturaleza de las interacciones interfaciales es posible controlar las propiedades de los productos finales.

1.4. Aspectos Generales de la Química de los Surfactantes

Las moléculas anfífilas (tales como los surfactantes, copolímeros y proteínas) juegan un papel importante en muchos fenómenos de auto-ensamblaje. Los surfactantes son moléculas anfífilas que contienen dos grupos funcionales distintos, uno polar denominado grupo *cabeza*, que por tanto es soluble en agua, y una cadena no polar llamada *cola*, muy poco soluble en agua, pero soluble en solventes apolares (figura 1.4).

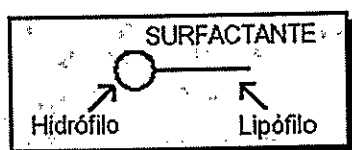


Figura 1.4. Esquema de la estructura de los surfactantes

Las propiedades de las moléculas anfífilas están determinadas por interacciones intermoleculares: interacciones hidrofóbicas entre las cadenas orgánicas; interacciones hidrofílicas y/o electrostáticas entre los grupos polares "cabezas". En soluciones acuosas de baja concentración, estas moléculas pueden ser adsorbidas en una superficie o una interfase reduciendo significativamente la energía superficial. Las características estructurales más importantes de los surfactantes son la longitud de la cadena hidrofóbica, y el tamaño y la carga de la cabeza hidrofílica [12].

En general, los surfactantes pueden ser clasificados en surfactantes catiónicos, aniónicos, "zwitteriones" y no iónicos o neutros. Los surfactantes catiónicos presentan una cabeza cargada positivamente (por ejemplo, aminas a pH bajo o sales de alquilamonio). Los surfactantes aniónicos son moléculas que tienen la cabeza polar cargada negativamente (por ejemplo, sales de ácidos carboxílicos o sales de ácido sulfónico). Los surfactantes zwitterionicos son moléculas con grupos polares tanto positivos como negativos (por ejemplo,

aminoácidos a pH isoelectrico). Los surfactantes no iónicos son moléculas con cabezas neutras pero con la capacidad de presentar interacciones dador-aceptor específicas (por ejemplo, óxidos de polietilenos, aminos a pH neutro o básico) [12]. Además de los ya mencionados existen en la actualidad otros surfactantes como los bolaanfílicos con cabezas polares separadas por un cuerpo intermedio hidrofóbico de gran longitud, y los surfactantes géminis, que presenta una cabeza polar y dos colas hidrofóbicas.

Los surfactantes disueltos en un solvente dado pueden existir en dos estados, un estado disperso y otro condensado. La transición del estado disperso al condensado, conocida generalmente como concentración micelar crítica, involucra el auto-ensamble de las moléculas. Similares transiciones pueden ocurrir en geles poliméricos; además, esta transición no está limitada a sistemas moleculares. Objetos microscópicos, tales como partículas coloidales también exhiben esta clase de transición, pudiendo este fenómeno ser usado para preparar cristales coloidales auto-ensamblados y súper-estructuras. Las transiciones de fase en sistemas moleculares, en polímeros, y en sistemas de partículas coloidales son muy similares en la naturaleza. Por tal razón esta transición se considera un fenómeno universal [4, 12].

Las moléculas anfílicas pueden en general originar una amplia variedad de estructuras ordenadas en el estado condensado. Estas estructuras pueden también transformarse de una a la otra cuando cambian las condiciones de la solución, pH, temperatura, o concentraciones de electrolitos. La fuerza directora principal de las moléculas anfílicas para formar agregados bien definidos son las fuerzas hidrofóbicas en la interfase hidrocarburo-agua, las fuerzas inductivas entre los segmentos apolares y las repulsiones iónicas o estéricas entre los grupos cabezas (igual carga). Una manera de describir esta clase de interacciones es usar el parámetro R de empaquetamiento geométrico (factor de forma), $R = v / a_0 l_c$; donde v es el volumen de la cadena hidrocarbonada; a_0 , es el área efectiva del grupo cabeza y l_c es la longitud crítica de la cadena (figura 1.5) [4, 12].

Si el factor de empaquetamiento tiene un valor pequeño (< 0.5) se favorece la formación de interfases altamente curvadas (micelas esféricas, micelas tubulares). Un valor alto (>0.5) favorece la formación de interfases planas (bicapas flexibles y bicapas planas, $R \sim 1$). Un parámetro de empaquetamiento crítico mayor que uno puede producir las llamadas micelas inversas [12].

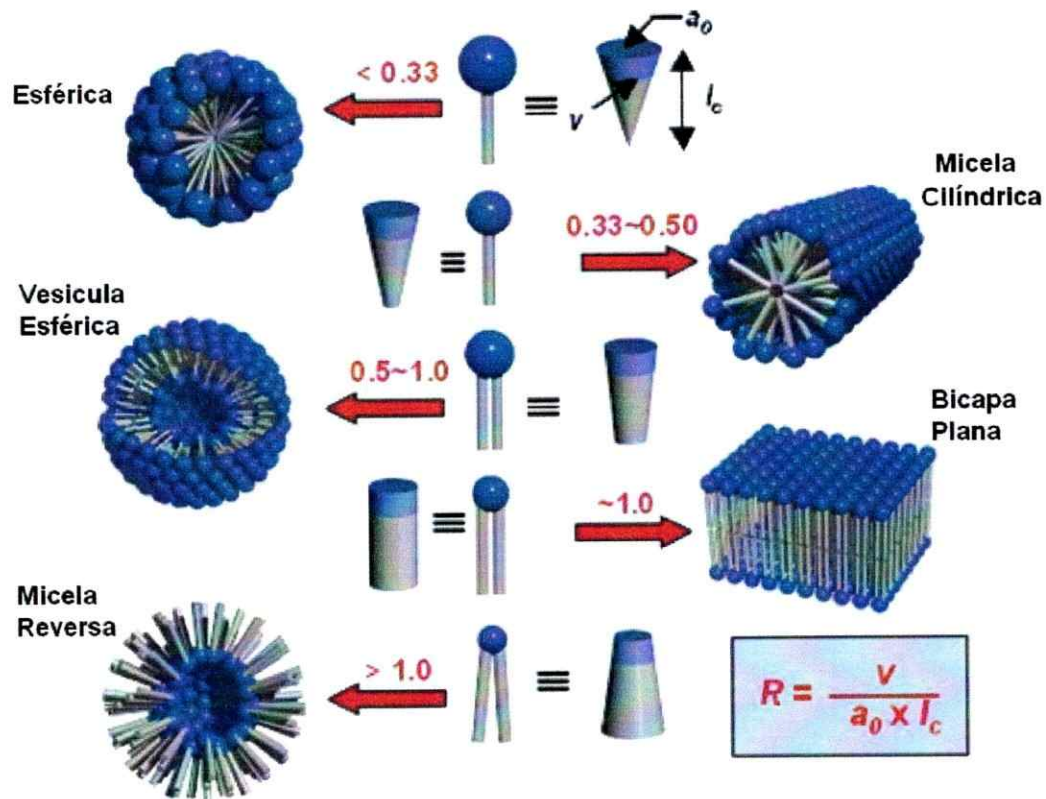


Figura 1.5. Factor de empaquetamiento y origen de diversas geometrías de las fases [12].

Dependiendo de la composición de la solución se pueden formar micelas esféricas, micelas tubulares, cristales ordenados hexagonalmente, cristales cúbicos, fases laminares, micelas invertidas y cristales líquidos micelares

invertidos como se observa en el diagrama de fases ternario surfactante-agua-aceite que ilustra en la figura 1.6 [4].

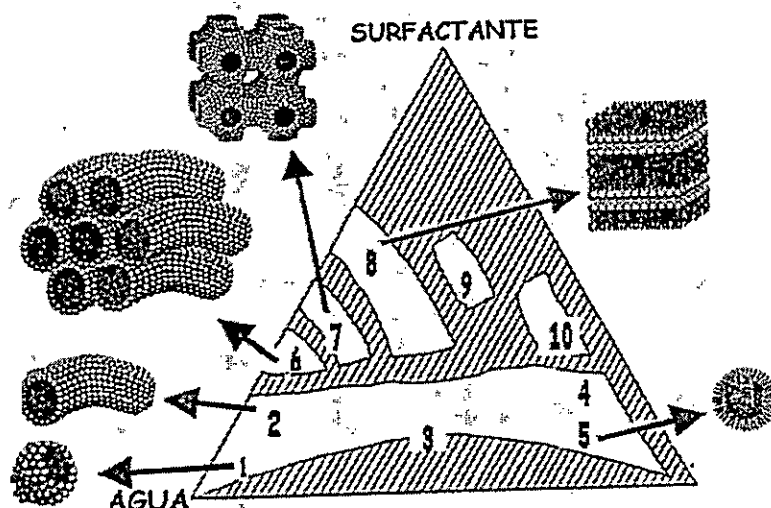


Figura 1.6. Diagrama esquemático del sistema surfactante-agua-aceite. 1 micelas esféricas. 2. micelas tubulares. 3. fase bicontinua irregular. 4. micelas cilíndricas inversas. 5. micelas inversas. 6. fase hexagonal. 7. fase cúbica. 8. fase laminar. 9. fase inversa cúbica. 10. fase hexagonal inversa [13].

1.5. Aspectos Generales de los de ensamblajes supramoleculares interfaciales.

Los ensamblajes supramoleculares interfaciales representan uno de los acercamientos más importantes a la creación de arquitecturas con control tanto estructural como funcional a nivel molecular [6, 7, 12, 14]

La caracterización de la estructura de los ensamblajes supramoleculares interfaciales y propiedades electroquímicas y fotoquímicas asociadas a los mismos representa un desafío interesante. Las herramientas analíticas para el

estudio de películas delgadas se han desarrollado aceleradamente en los últimos años; ahora es posible sondear su estructura física hasta una escala de longitud de las moléculas individuales y explorar las transferencias electrónicas y de energía hasta en la escala femtosegundos.

Una meta esencial en el desarrollo de interfaces funcionales mediante ensamblajes supramoleculares es lograr sondear sus propiedades fisicoquímicas y correlacionarlas con sus propiedades electrónicas y ópticas (fotónicas). El objetivo primero en ese campo es ensamblar los centros de reacción en un ambiente que permita la estructuración a un nivel molecular y, a su vez, que ésta se extienda más allá de los dominios supramoleculares [7].

Las técnicas de análisis, que se han desarrollado para el estudio de la formación de ensamblajes heterosupramoleculares de interfaces, incluyen la microscopía con sonda de Barrido (de fuerza Atómica, de efecto Túnel), la microscopía electroquímica de Barrido, las medidas de ángulo de contacto, medidas sensibles de masa (dispositivos de onda acústica de materia condensada "bulk" y superficial), elipsometría, resonancia de plasmón superficial y reflectividad neutrónica [7]. Revisaremos brevemente solo aquellas que hemos utilizado durante este trabajo.

Medidas con ángulo de contacto: el control de la humectación de las superficies tiene gran importancia tecnológica y es una medida significativa de las fuerzas que dirigen el desarrollo de los ensamblajes interfaciales. El mojado de un sólido por un líquido se puede realizar depositando una gota de un solvente puro sobre la superficie modificada, y la medición del ángulo de contacto entre la superficie y la gota se puede entender como el avance o retroceso del líquido a lo largo de la superficie. El equilibrio se alcanza cuando las fuerzas están balanceadas. Estas fuerzas son las tensiones interfaciales entre el sólido y el líquido, entre el sólido y el vapor del líquido y entre el líquido y su vapor. El ángulo de contacto se define como el ángulo entre el plano tangente a la superficie del líquido y el plano tangente a la superficie del sólido en el punto en que se cruzan.

Medidas sensibles de masa: Muchos de los procesos de ensamblajes interfaciales (construcción) están acompañados por cambios de masa, los cuales pueden medirse de manera muy precisa con el uso de cristales piezoeléctricos. Para ello se han construido dispositivos altamente sensibles que monitorean la formación de los ensambles interfaciales. Cuando se aplica un voltaje al cristal piezoeléctrico, se generan varios modos de ondas fundamentales (longitudinales, laterales, de torsión) y varios modos armónicos; la predominancia de uno estos modos vibraciones depende esencialmente de la manera como este cortado el cristal. La frecuencia de oscilación del cristal es inversamente proporcional a la masa del mismo.

Cuando las especies son depositadas en el cristal, se origina un cambio en la frecuencia de resonancia del cristal en un Δf , lo que se puede relacionar con un incremento la masa en un ΔM . La microbalanza de cristal de cuarzo es un dispositivo basado en ese efecto muy estable y capaz de medir cambios de masa muy pequeños del orden de algunos ng/cm^2 .

1.6. Naturaleza de la brecha de energía electrónica

Para poder entender los factores que intervienen en el cambio de energía de la banda de energía prohibida o brecha electrónica, debemos analizar la naturaleza de la brecha fotónica en el TiO_2 (anatasa). En la figura 1.7 mostramos los diagramas de estructuras de bandas para la anatasa y la densidad de estados calculados por Calatayud [15]. Se encuentra que la banda de valencia (VB) esta conformada principalmente por orbitales moleculares centrados en el átomo de O (2p), mientras que la banda de conducción (CB) esta conformada principalmente por orbitales centrados sobre el átomo de titanio (Ti 3d- t_{2g}). Sin embargo, se observa además que existe una contribución menor de orbitales de Ti en la VB y que en la CB hay también una pequeña contribución de orbitales del oxígeno. Esto indica que el enlace Ti-O tiene

carácter polar con un débil grado de covalencia [15].

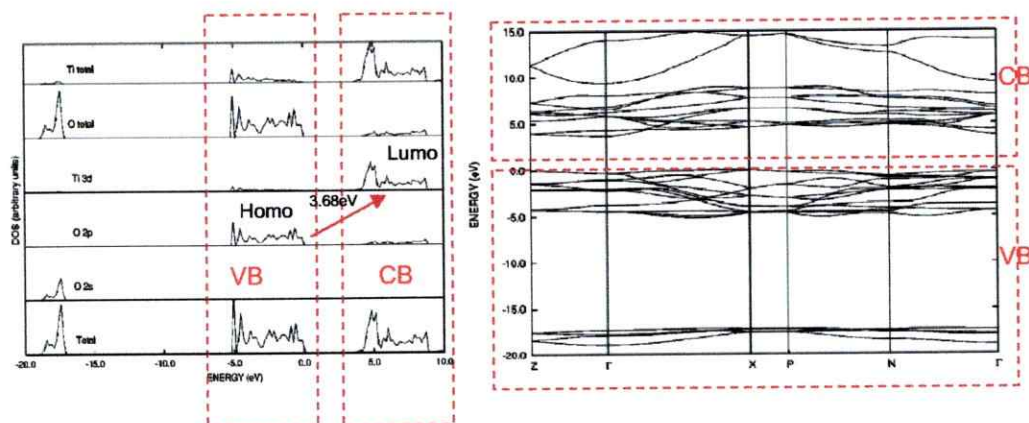


Figura 1.7. Estructura de bandas para el TiO_2 según Calatayud [15]. La banda de conducción presenta una mayor contribución de los orbitales Ti 3d, en tanto que en la banda de valencia predomina los orbitales O 2p.

Así se puede tener una visión aproximada de la naturaleza de la energía de brecha fotónica en el TiO_2 considerándola como la energía necesaria para una transición por transferencia de carga desde los átomos de oxígeno (O 2p) a los átomos de titanio (Ti 3d). En numerosos trabajos de cálculos *ab-initio* para la anatasa y el rutilo siempre se informan estimaciones del valor de la brecha fotónica, que aunque difieren $\pm 0.4\text{eV}$ tienen un valor promedio de 3.0 eV y 3.2 eV para el rutilo y la anatasa respectivamente [15-18].

1.7. Hipótesis de Trabajo

Las propiedades químicas, electroquímicas, fotoelectroquímicas y catalíticas del TiO_2 dependen del tamaño de la partícula del material [1]. Ese efecto es especialmente notorio cuando se alcanza la escala de los nanómetros. Un compuesto laminar de TiO_2 en que el grosor de las laminas puede alcanzar la escala subnanométrica tendrá propiedades diferentes a aquellas características de arreglos tridimensionales de mayor tamaño. En este estudio esperamos producir efectos de confinamiento bidimensional sobre la reactividad y otras propiedades de ese óxido. Hemos supuesto, además que la formación de compósitos híbridos orgánico-inorgánico inducirá efectos sinérgicos en las propiedades del TiO_2 que dependerán de la naturaleza química del componente orgánico, contribuyendo así nuestros resultados a la obtención de materiales en alguna medida "sintonizables". La formación de ese tipo de estructuras laminares, en que exista compatibilidad molecular en la escala de los nanómetros, se podrá obtener mediante el auto-ordenamiento y condensación controlada de la unidades monoméricas del componente inorgánico, ayudada por un surfactante, también auto-ordenado, que sirve como director estructural. Hemos supuesto también que la naturaleza laminar y la funcionalidad de las estructuras que se preparen serán especialmente apropiadas para generar edificaciones heterosupramoleculares.

1.7.1. Estrategia para validar la hipótesis.

Para poder comprobar la hipótesis de trabajo proponemos abordar el problema en diferentes etapas. 1-) Definir las estrategias de síntesis con las cuales producir los compósitos de TiO_2 laminar. 2-) Sintetizar y caracterizar los compósitos. 3-) Establecer modelos explicativos a partir de la correlación entre parámetros de síntesis, estructuras, geometrías y las propiedades ópticas. 4-)

Usar modelos de química cuántica de estructura a nivel semiempírico para obtener una mayor información de la estructura química de los compósitos y de los procesos involucrados en su formación. 5-) Establecer relaciones estructura-propiedad necesarias para entender la naturaleza de las variaciones en la brecha de energía electrónica de los materiales. 6-) Autoensamblar los compósitos heterosupramoleculares sobre superficies sólidas para generar ensamblajes bi-heterosupramoleculares.

1.8. Objetivos

1.8.1. Objetivo General

Contribuir al conocimiento de los materiales superestructurados a base de óxidos de metales de transición, mediante conceptos de química heterosupramolecular aplicados a la síntesis de compósitos híbridos orgánico-inorgánicos de estructura laminar.

1.8.2. Objetivos Específicos

- ☆ Sintetizar compósitos híbridos orgánico-inorgánicos de TiO_2 -surfactantes que mantengan una estructura laminar vía hidrólisis controlada de los precursores del óxido mediante procesos sol-gel.
- ☆ Probar diferentes estrategias de ordenamiento molecular que permitan mejorar el control sobre la hidrólisis, la estructura laminar y el grado de cristalización de TiO_2 .
- ☆ Estudiar el proceso de hidrólisis de los diferentes compuestos de titanio para la obtención de fases estructuradas de TiO_2 desde el punto de vista de la

naturaleza del precursor y de algunos parámetros que afectan tanto la velocidad como el tipo de estructura obtenida.

- ☆ Caracterizar los compósitos híbridos obtenidos mediante distintas técnicas analíticas incluyendo técnicas ópticas, así como establecer las diferencias estructurales y las estabildades relativas de las estructuras.
- ☆ Estudiar y proponer modelos explicativos que correlacionen la estructura con las propiedades de los productos.

CAPITULO DOS

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Los reactivos empleados en este trabajo aparecen en la tabla 2.1; los mismos se adquirieron comercialmente y, a excepción de la lecitina de soya, se usaron sin ningún proceso de purificación adicional.

Solvente y reactivo	Laboratorio	Pureza
Etanol	Aldrich®	p. a.
Hexano	Merck®	p. a.
Cloroformo	Merck®	p. a.
Tetraisopropóxido de titanio	Aldrich®	97%
Lecitina de Soya	Arama (chile)	Suplemento alimenticio
3-butin-1-ol	Aldrich®	97%
Ácido Palmítico	Merck®	90%
Acetona	Merck®	p. a.
n-octanol	Fluka®	99%
1-octanotiol	Aldrich®	98.5%
Ácido acético Glacial	Merck®	99%
Fenol	Fluka®	98%
Octadecanotiol	Aldrich®	95%
Agua	NANOpure infinity®	Resistividad: 18MΩ · cm
Nitrógeno	AGA	99.999%

Tabla 2.1. Listado de Reactivos y solventes empleados.

2.2. Preparación de ensamblajes heterosupramoleculares y bi-heterosupramoleculares

Las preparaciones de los ensamblajes heterosupramoleculares se realizaron mediante la síntesis de los nanocompósitos laminares (preparación de productos mediante reacciones convencionales, en solución o suspensión, de las cuales se pueden obtener los productos en forma de polvos microcristalinos o de películas delgadas). Los ensamblajes biheterosupramoleculares se han obtenido mediante la formación autoensamblada de los nanocompósitos heterosupramoleculares sobre una superficie metálica (Au) modificada con una monocapa de un surfactante (formación de mono capas ordenadas en un sensor de una microbalanza).

2.2.1. Preparaciones de los compósitos – ensamblajes heterosupramoleculares

Involucra, en general, la mezcla de los reactivos y su posterior hidrólisis para obtener sólidos en forma de polvos o de películas por deposición física sobre diversos sustratos. Los procedimientos corresponden a las dos estrategias utilizadas en este trabajo. La primera implica la modificación del precursor de titanio para formar una especie surfactante orgánico-inorgánica capaz de autoordenarse que por hidrólisis lleva al producto final. La segunda, considera el autordenamiento previo del surfactante que dirige la formación de láminas de titania en el proceso de hidrólisis del precursor. En estas preparaciones el ordenamiento que se logra es el resultado de las propiedades químicas de los reactantes, específicamente de su capacidad para un reconocimiento molecular. En todos los casos, tanto los tiempos como la temperatura de síntesis fueron obtenidos por ensayo y error observando la viscosidad, el color y la relación molar de los componentes en el compósito.

2.2.1.1. Síntesis del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio [(ⁱPr-O)₃-Ti-(O-3-butilil)]

La preparación del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio se realiza por una reacción directa del tetraisopropóxido de titanio con el 3-butil-1-ol (figura 2.1); esto es, una sustitución nucleofílica de un grupo isopropóxido por un grupo 3-butilóxido. En un balón cerrado herméticamente y en atmósfera inerte de Ar, se inyectan 2.93g de tetraisopropóxido de titanio (1×10^{-2} moles de TTIP 97%, 2.81mL) al que se le adicionan 0.723g de 3-butil-1-ol (1×10^{-2} moles de HO-CH₂-CH₂-C≡CH 97%, 0.669mL). La mezcla de reacción se calienta a 70°C por 30 días bajo agitación constante.

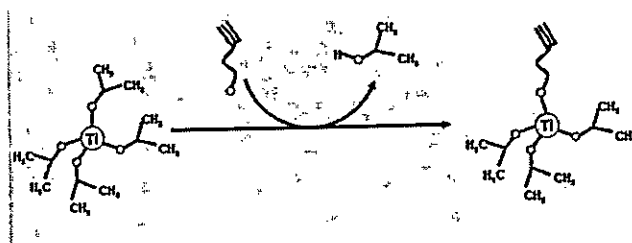


Figura 2.1. Modelo de la sustitución de un grupo isopropóxido por un grupo 3-butilóxido, mediante la condensación del TTIP con el 3-butilol en relación molar 1 a 1. Estructura final correspondería con la estructura del tris(isopropóxido)-3-butilóxido de titanio

El compuesto tris(isopropóxido)-3-butilóxido de titanio tiene un color ámbar intenso. Se purifica aplicando vacío y calentando la mezcla a 120°C; con ello se logra separar el TTIP y el 3-butil-1-ol que no han reaccionado, así como el isopropanol que se libera de la condensación. El tris(isopropóxido)-3-butilóxido de titanio es altamente viscoso y su velocidad de hidrólisis es menor que la velocidad de hidrólisis del TTIP en condiciones similares (figura 2.2).

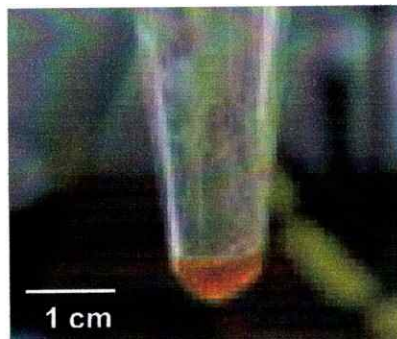


Figura 2.2. Producto de la síntesis del precursor del BTO mediante condensación del TTIP con 3-butin-ol.

2.2.1.2. Síntesis del compuesto 3-butinóxido-TiO₂ (BTO)

La preparación del compuesto BTO se realiza por la hidrólisis del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio (figura 2.3). El compuesto tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio diluido con CHCl₃ se extrae del recipiente (herméticamente cerrado y en atmósfera de Ar) con una jeringa. Se vacía en una capsula de Petri, donde se evapora el CHCl₃ y se hidroliza con la humedad ambiental durante 2 días; de esta manera la entrada del agua es lenta (figura 2.3). Al cabo de este tiempo se obtiene un material vítreo que forma una capa homogénea que al contraerse se forman fragmentos como un vitral (BTO).

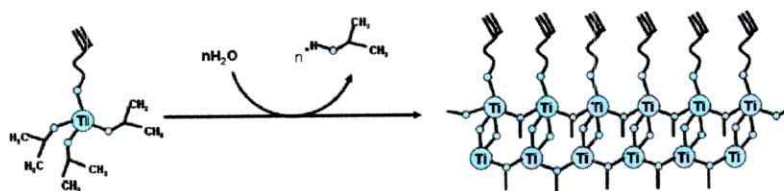


Figura 2.3. Modelo de la hidrólisis del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio para la obtención del compuesto BTO. La sustitución de un grupo isopropóxido sobre el titanio induce la alineación de las cadenas alquílicas del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio lo que reduce la velocidad de hidrólisis generando, además, una polimerización bidimensional anisotrópica.

En esa película, el compósito de BTO está sin embargo sólo parcialmente hidrolizado. Para continuar la hidrólisis, el producto se muele en mortero de ágata. Después se lava con solvente orgánico y se somete a vacío a temperatura ambiente para extraer el isopropanol que se condensa en la polimerización. El producto final es un polvo fino, color ámbar claro, insoluble en H₂O y solventes orgánicos que se rotula como BTO.

2.2.1.3. Síntesis del compósito palmitato-óxido de titanio (TiAcP)

La preparación del precursor del compósito TiAcP se realiza por la condensación directa del tetraisopropóxido de titanio con el ácido palmítico (figura 2.4). En un balón se ponen 2.85g de ácido palmítico (1×10^{-2} moles de CH₃-(CH₂)₁₄-COOH 90%). Se cierra herméticamente y en atmósfera inerte de Ar, se inyectan 2.93g de tetraisopropóxido de titanio (1×10^{-2} moles de TTIP 97%, 2.81mL). La mezcla de reacción se calienta a 30°C por 10 días con agitación. El precursor del TiAcP tiene un color amarillo claro. Se purifica aplicando vacío y calentando la mezcla a 120°C para separar el TTIP y el ácido palmítico que no han reaccionado, así como el isopropanol que se libera de la condensación. El precursor del TiAcP es viscoso y su velocidad de hidrólisis es menor comparada con la velocidad de hidrólisis del TTIP. El precursor del TiAcP es hidrolizado con la humedad ambiental (obteniéndose el TiAcP). El compósito de TiAcP se muele en mortero de ágata para continuar la hidrólisis. El producto se lava con solvente orgánico y se aplica vacío a temperatura ambiente para extraer el isopropanol que se libera durante la hidrólisis. El producto final es un polvo fino, color amarillo pálido, insoluble en H₂O y solventes orgánicos que se rotula como TiAcP.

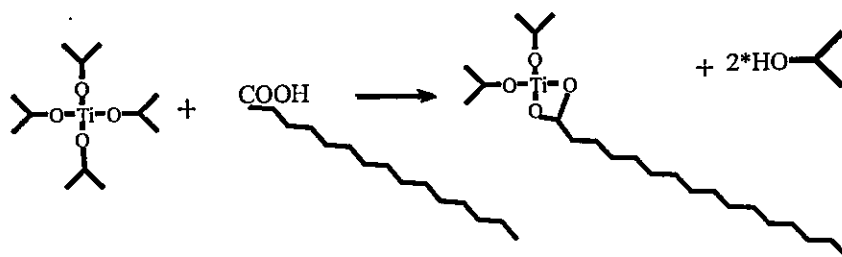


Figura 2.4. Modelo de la reacción para la obtención del precursor del TiAcP.

2.2.1.4. Síntesis del compósito lecitina-óxido de titanio (TiLec)

La lecitina utilizada es lecitina de soya, tipo suplemento alimenticio, de los laboratorios Arama de Chile. La lecitina se lavó con acetona p.a.; después se solubilizó en CHCl_3 ; tras la evaporación del solvente se obtiene una lecitina libre de aditivos. Este proceso no permite separar los distintos tipos de fosfatidicolina. La lecitina de soya obtenida es un líquido altamente viscoso (figura 2.5).

A 5.44g de lecitina de soya purificada ($\sim 1 \times 10^{-2}$ moles de fosfatidicolina, 90%) se añaden 2mL de hexano para reducir su viscosidad; se deja por 5 días en un recipiente herméticamente cerrado en un termostato a 25°C hasta alcanzar el equilibrio. Durante este tiempo, la lecitina de soya alcanza la fase laminar (L_α). Luego se adicionan en atmósfera inerte 2.93g de tetraisopropóxido de titanio (1×10^{-2} moles de TTIP 97%, 2.81mL); la mezcla se mantiene durante 25 días a 25°C . La hidrólisis del compósito TiLec se realiza dejando la mezcla por 48 h a la humedad del aire; de esta manera la entrada del agua es lenta. Se obtiene un sólido vítreo frágil de color ámbar (TiLec). El compósito de TiLec se muele en mortero de ágata para continuar la hidrólisis. Se lava con solvente orgánico y se aplica vacío a temperatura ambiente para extraer el isopropanol que se libera durante la hidrólisis. El producto final es un polvo fino, color

anaranjado claro, insoluble en H₂O y solventes orgánicos que se rotula como TiLec (figura 2.5).



Figura 2.5. (Izq.) Lecitina de soya sin purificar. (Centro) Lecitina purificada. (Der.) Compósito TiLec.

2.2.1.5. Síntesis del compósito octil-oxo-óxido de titanio (TiOC8)

La preparación del precursor del compósito TiOC8 se realiza por la condensación directa del tetraisopropóxido de titanio con el n-octanol (figura 2.6). En un balón cerrado herméticamente y al vacío se inyectan, en atmósfera inerte de Ar, 2.93g de tetraisopropóxido de titanio (1×10^{-2} moles de TTIP 97%, 2.81mL). Se le adicionan 1.315g de n-octanol (1×10^{-2} moles de n-octanol 99%, 1.09mL). La mezcla de reacción se calienta a 70°C por 30 días con agitación. El precursor del TiOC8 tiene un color amarillo intenso. Se purifica aplicando vacío y calentando la mezcla a 120°C; con ello se separan el TTIP y el n-octanol que no han reaccionado, así como el isopropanol que se libera de la condensación.

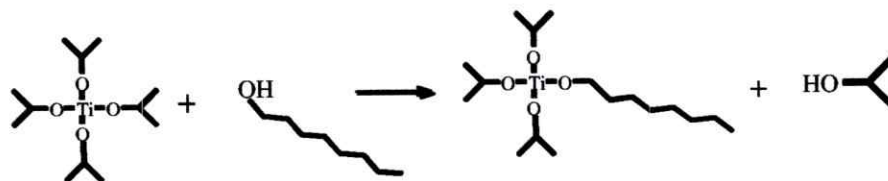


Figura 2.6. Modelo de la reacción para obtener el precursor del TiOC8.

El precursor del TiOC8 es altamente viscoso y su velocidad de hidrólisis es menor comparada con la velocidad de hidrólisis del TTIP. El precursor del TiOC8 es hidrolizado con la humedad ambiental en una capsula de Petri durante 2 días; de esta manera la entrada del agua es lenta. Al cabo de ese tiempo se obtiene un material vítreo formando una capa homogénea que al contraerse forma fragmentos como en un vitral (TiOC8). El compuesto de TiOC8 se muele en mortero de ágata para continuar la hidrólisis. El producto se lava con solvente orgánico y se somete a vacío a temperatura ambiente para extraer el isopropanol que se libera durante la hidrólisis. El producto final es un polvo fino, color ámbar claro, insoluble en H₂O y solventes orgánicos que se rotula como TiOC8.

2.2.1.6. Síntesis del compuesto octil-tiolato-oxido de titanio (TiSC8)

La preparación del precursor del compuesto TiSC8 se realiza por la condensación directa del tetraisopropóxido de titanio con el 1-octanotiol. En un balón cerrado herméticamente y al vacío se inyectan, en atmósfera inerte de Ar, 2.93g de de tetraisopropóxido de titanio (1×10^{-2} moles de TTIP 97%, 2.81mL). Luego se adicionan 1.485g de 1-octanotiol (1×10^{-2} moles de HS-(CH₂)₇-CH₃ 98.5%, 1.252mL). La mezcla de reacción se mantiene a 25°C por 15 días con agitación. El precursor del TiSC8 tiene un color amarillo intenso. Se purifica aplicando vacío para separar el 1-octanotiol que no ha reaccionado, así como el isopropanol que se libera de la condensación. El precursor del TiSC8 es hidrolizado con la humedad ambiental en una capsula de Petri inclinada durante 2 días. Al cabo de este tiempo se obtiene un material blanco que forma una capa homogénea que al contraerse forma fragmentos frágiles que se enrollan sobre si mismo (TiSC8). El compuesto de TiSC8 se muele en mortero de ágata para continuar la hidrólisis. Se lava con solvente orgánico y se aplica vacío a temperatura ambiente para extraer el isopropanol que se libera durante la

hidrólisis. El producto final es un polvo fino, color blanco, insoluble en H₂O y solventes orgánicos que se rotula como TiSC8.

2.2.1.7. Síntesis del compósito hexadecilamina-oxido de titanio (TiHDA)

A 2.464g de hexadecilamina (1×10^{-2} moles de HDA 98%) se añaden 2mL de hexano y se deja, en un recipiente herméticamente cerrado en un termostato a 25°C durante 5 días. Durante este tiempo, la HDA alcanza la fase laminar ($L\alpha$). Luego se inyectan, en atmósfera inerte de Ar, 2.93g de tetraisopropóxido de titanio (1×10^{-2} moles de TTIP 97%, 2.81mL); la mezcla se mantiene a 25°C durante 5 días. La hidrólisis del compósito TiHDA se realiza dejando la mezcla por 48 h a la humedad del aire. Se obtiene un sólido untuoso de color amarillo muy claro (TiHDA). El compósito de TiHDA se muele en mortero de ágata para continuar la hidrólisis. Se lava con solvente orgánico para extraer el HDA de exceso y se deja con vacío a temperatura ambiente para extraer el isopropanol que se libera durante la hidrólisis. El producto final es un polvo fino, untuoso, color amarillo muy claro, insoluble en H₂O y solventes orgánicos que se rotula como TiHDA.

2.2.1.8. Síntesis del compósito acetato-oxido de titanio (TiAAc)

La preparación del precursor del compósito TiAAc se realiza por la condensación directa del tetraisopropóxido de titanio con ácido acético glacial. En un balón se ponen 0.607g de ácido acético glacial (1×10^{-2} moles de CH₃-COOH, 0.636mL). Se cierra herméticamente y, en atmósfera inerte de Ar, se inyectan 2.93g de de tetraisopropóxido de titanio (1×10^{-2} moles de TTIP 97%, 2.81mL). La mezcla de reacción se calienta a 30°C por 10 días con agitación. El precursor del TiAAc tiene un color amarillo claro. Se purifica aplicando vacío y

calentando la mezcla a 120°C; con ello se eliminan el TTIP y el ácido acético que no han reaccionado, así como el isopropanol liberado en la condensación. El precursor del TiAAc es viscoso y su velocidad de hidrólisis es baja comparada con la velocidad de hidrólisis del TTIP. El precursor del TiAAc es hidrolizado lentamente en una capsula de Petri con la humedad ambiental durante 2 días. Se obtiene un material vítreo formando una capa homogénea que al contraerse se fragmenta. El producto se muele en mortero de ágata para continuar la hidrólisis. Se lava con solvente orgánico y se seca al vacío a temperatura ambiente para extraer el isopropanol que se libera durante la hidrólisis. El producto final, un polvo fino, color blanco, insoluble en H₂O y solventes orgánicos, se rotula como TiAAc.

2.2.1.9. Síntesis del compuesto fenil-oxo-óxido de titanio (TiOPh)

La preparación del precursor del compuesto TiOPh se realiza por la condensación directa del tetraisopropóxido de titanio con el fenol. En un balón se ponen 0.951g de fenol (1×10^{-2} moles de ϕ -OH 98%). El recipiente se cierra herméticamente y, en atmósfera inerte de Ar, se inyectan 2,93g de tetraisopropóxido de titanio (1×10^{-2} moles de TTIP 97%, 2,81mL). La mezcla de reacción se calienta a 70°C por 20 días bajo agitación. El precursor del TiOPh que tiene un color amarillo intenso, se purifica aplicando vacío y calentando la mezcla a 120°C; con ello se elimina el TTIP y el fenol que no han reaccionado, así como el isopropanol que se libera de la condensación. El precursor del TiOPh es viscoso y su velocidad de hidrólisis es menor que aquella del TTIP. El precursor del TiOPh es hidrolizado en una capsula de Petri con la humedad ambiental, de esta manera la entrada del agua es lenta, durante 2 días. Se obtiene un material vítreo formando una capa homogénea que al contraerse se fragmenta. El compuesto de TiOPh se muele en mortero de ágata para continuar la hidrólisis. Se lava con solvente orgánico y se aplica vacío a temperatura

ambiente para extraer el isopropanol que se libera durante la hidrólisis. El producto final es un polvo fino, color amarillo intenso, insoluble en H_2O y solventes orgánicos que se rotula como TiOPh.

2.2.2 Modificación de electrodos con monocapa auto-ensamblada de octadecanotiol (ODT-SAMs) – ensambles supramoleculares interfaciales –

El electrodo limpio fue inmerso en 45mL de etanol, conectado a la QC microbalanza y calibrada a la posición inicial (línea base). Luego de que la línea base es constante, se agregan al reactor 0.144g de octadecanotiol (ODT Aldrich 95%) disueltos en 5mL de etanol. Se registra la señal del cambio de la frecuencia. Tras observar un cambio de masa equivalente a la formación de una monocapa en el electrodo QC-Au 5MHz AT-cut, éste se extrae y se lava con etanol, agua ($18M\Omega \cdot cm$) y se seca con nitrógeno gaseoso de alta pureza. Este electrodo se rotula como QC-Au-ODT (cristal de cuarzo–capa de Au–monocapa de ODT). La naturaleza y homogeneidad de la superficie se verifica midiendo el ángulo de contacto de una gota de agua. La modificación de la superficie se ilustra en el esquema de la figura 2.7.

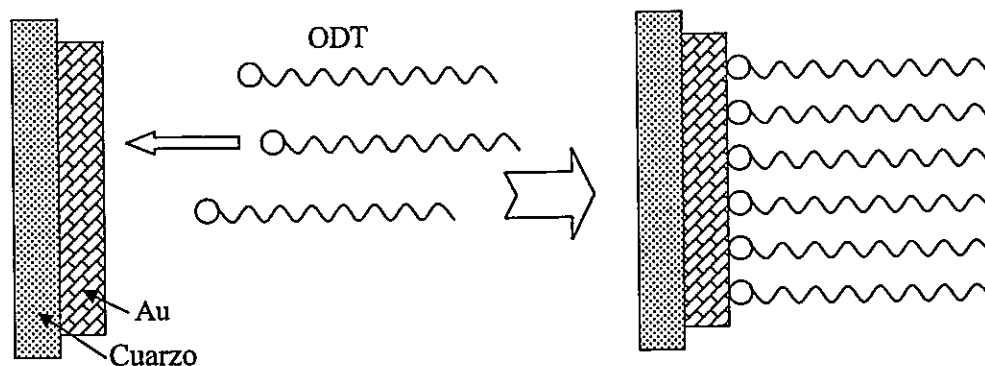


Figura 2.7. Esquema de la formación de monocapa de ODT del proceso de deposición de compósitos híbridos sobre el electrodo de QC-Au.

2.2.3. Deposición de los compósitos sobre cristales de cuarzo modificados (ensamblaje bi-heterosupramolecular).

Se sumergen los electrodos QC-Au-ODT en 45mL de etanol, y se espera hasta observar la estabilización de la señal base. Luego se inyecta la suspensión, preparada sónicando 0.001g del compósito (BTO, TiAcP, TiOPh, TiHDA y TiOC8) en 5mL de etanol durante 5 minutos. Esta suspensión se adiciona al sistema. El proceso de deposición se sigue, observando el cambio en la señal de frecuencia en la microbalanza durante un tiempo que depende de la tasa de adsorción de cada producto. La cantidad de material depositado se va evaluando a partir del cambio de frecuencia observado durante el proceso (figura 2.8). Cuando finalmente la señal se mantiene en un valor constante, se retira el electrodo de la solución y se seca con nitrógeno.

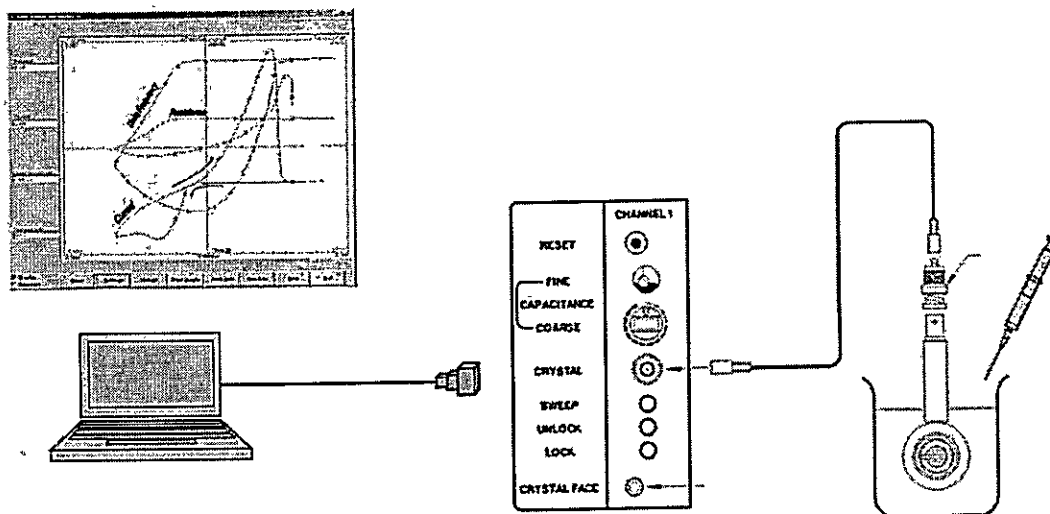


Figura 2.8. Esquema del montaje para monitorear la deposición de los compósitos con RQCM. El cristal de Cr/Au-ODT se coloca en el portacristales y se sumerge en etanol, se inyecta la suspensión del compósito y se registra la frecuencia de resonancia del cristal.

Para caracterizar la naturaleza y la homogeneidad de la superficie se mide el ángulo de contacto. El cristal se rotula como QC-Au-ODT-X (X = BTO, TiAcP, TiOPh, TiHDA, o TiOC8).

2.3. Caracterización de los nanocompuestos obtenidos

Los compósitos (BTO, TiAcP, TiOC8, TiSC8, TiHDA, TiLec, TiAAc y TiOPh) fueron caracterizados por Difracción de Rayos X de polvo, microscopía electrónica de barrido, análisis elemental, espectroscopia infrarroja y el espectro óptico por Reflectancia Difusa.

2.3.1. Análisis microelemental

Los análisis elementales se realizan por combustión completa de la muestra en un analizador elemental, Marca CE Instruments, modelo EA 1108, configurado para realizar la determinación simultánea del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Este análisis se realizó en la unidad de servicios de la universidad Católica.

La medición del contenido de titanio en cada compósito se realizó mediante termogravimetría. Una muestra pesada de compósito se pone en crisol de platino y se lleva a mufla. Se calcina por 30 minutos a 900°C y se deja enfriar en un desecador. Al final se pesa la masa de TiO₂ obtenido como resultado de la calcinación y se calcula el porcentaje de Ti en la muestra.

2.3.2. Espectroscopia FT-IR

Los espectros infrarrojos se registran en un espectrofotómetro FT-IR Broker modelo Vector 22 acoplado a un computador con el programa OPUS para el

procesamiento de datos (Universidad Católica). Los compósitos se evalúan directamente empleando el portamuestra para pastillas. Para ello se preparan pastillas de KBr con una concentración de 2% (p/p) de la muestra. Los espectros se obtienen en un rango de 4000cm^{-1} a 350cm^{-1} con una resolución de 4cm^{-1} .

2.3.3. Espectroscopia de efecto Raman

Los espectros Raman fueron obtenidos en un microscopio confocal Raman CRM-200 de la empresa WiTec, con un láser de excitación de 220nm, acoplado a una cámara CCD como detector y controlado por el programa "WiTec ScanCtrl spectroscopy Plus" © copyright WiTec 1998-2005. Como soporte se utilizó un portamuestras de vidrio convencional. Este análisis se realizó en la Universidad del Norte (Antofagasta).

2.3.4. Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de ^1H y ^{13}C se obtuvieron en un espectrómetro Bruker AMX-300 (Universidad de Santiago) disolviendo los compuestos en cloroformo deuterado. Se utilizó tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

2.3.5. Difracción de Rayo X de muestras policristalinas

La Difracción de rayos X de polvo de los compósitos pulverizados se realizó en un Difractómetro Siemens D-5000, para muestras policristalinas: Longitud de onda, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, correspondiente a un ánodo de Cu. Potencia 40 KV / 30mA (Facultad de Ingeniería – U. Chile). Las intensidades relativas se registraron en un rango de dispersión de 1.8° a 80° de ángulo 2θ en portamuestra convencional.

2.3.6. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras soportadas en portamuestras adecuado (aluminio), adheridas con una película conductora, y cubiertas con una capa de oro de 100nm ("sputtering") se observaron en el microscopio electrónico de barrido JEOL JEM-1200 ex II, operando en el rango 15-30kV y controlado por su correspondiente software de fabrica. Se obtienen micrografías con diferentes aumentos. Este análisis se realizó en la Universidad de Concepción.

2.3.7. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

Muestras de los compósitos BTO y TiAcP fueron preparadas de dos formas diferentes, una para realizar la microscopia de baja resolución y otra para alta resolución. En la primera se usa el procedimiento convencional de rejillas de cobre y deposición por suspensión. Para ello se suspende la muestra en un solución de etanol-agua (50:50 v/v), se sonica por un minuto, y se deposita un gota de la suspensión en la rejilla de cobre con membrana de carbono utilizando una micropipeta. La segunda forma consiste en la fabricación de un disco mediante el uso de resinas especiales para la microscopia de alta resolución (HRTEM). Para ello primero se preparan la resina epóxica (Gatan™) y se mezcla con el compósito. Con ella se rellena un tubo de bronce de 3mm de diámetro y se deja curando a 80°C.

Luego se corta un disco de muestra de 1mm con un disco de diamante. El espesor de disco se reduce con lija al agua hasta unos 150µm. Tras ello el disco se coloca en el portamuestra de un equipo de desgastamiento rotatorio "Dimpling Grinder" para desgastarlo hasta alcanzar un espesor de 10 µm. Luego ese disco se vuelve a desbastar con un cañón de iones de argón a alto vacío hasta lograr una perforación en el centro del mismo con el equipo "LAMP Ion Mill".

Las medidas de HRTEM se realizaron en un microscopio Tecnai Modelo ST F20, marca FEI, 2005, con una potencia de 200 KV y equipado con EDS, FEG, STEM y cámara CCD para el análisis elemental. Puede usarse a menores voltajes, hasta 120 kV. Este análisis se realizó en el departamento de Geología en la facultad de Ingeniería de la Universidad de Chile.

2.3.8. *Análisis Térmico Diferencia y Termogravimétrico*

Los termogramas se registraron en un equipo NETZSCH TG209. La masa de las muestras fluctúa de 2 a 3mg. La muestra seca es encapsulada en un portamuestra de aluminio que se ponen en la termobalanza. La temperatura se eleva desde los 20°C hasta los 550°C a una tasa de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno con flujo constante. Este análisis se realizó en la Universidad de Concepción.

2.3.9. *Reflectancia Difusa y Brecha de Energía Electrónica*

Los espectros de reflectancia difusa fueron medidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2450, acondicionado con una esfera integrante ISR-2200. Como referencia de blanco se utilizó BaSO₄. Para conocer el valor de la energía de brecha fotónica (E_g) para una transición directa [19] se relacionó el canto de absorción del espectro $\alpha(\nu)$ con la energía fotónica $\hbar\nu$ mediante:

$$\alpha(\nu) = \frac{(\hbar\nu - E_g)^2}{\hbar\nu} \quad (2.1)$$

Esta ecuación se puede expresar como:

$$[\alpha(\nu) \times \hbar\nu]^2 = (\hbar\nu - E_g) \quad (2.2)$$

Así se puede obtener el valor de E_g de la grafica $[\alpha(\nu) \times \hbar\nu]^2$ vs la energía fotónica ($\hbar\nu$) cuando $[\alpha(\nu) \times \hbar\nu]^2 \Rightarrow 0$ [19-22]. Este análisis se realizó en nuestro laboratorio.

2.3.10. Medidas de cambio de frecuencia en Nanobalanza QCM

Las medidas de deposición de los compósitos sobre cristales de cuarzo se monitorearon en una Microbalanza de Cristal de Cuarzo RQCM-Maxtek (Maxtek Inc.) controlada por el programa de la misma marca comercial. Las deposiciones se hicieron sobre cristales de cuarzo pulidos 5-MHz Cr/Au, corte AT de 2.54cm de diámetro sobre un portacristales CH-T100 teflón®, con conector SMB. En la figura 2.9 se muestra la ubicación del cristal en el portamuestra [23]. La resolución de frecuencia del sistema Cristal-microbalanza utilizada es de 0.03Hz @ 6.0MHz, con lo que se alcanza una resolución de masa de 0.4ng/cm².

2.3.10.1. Limpieza de los cristales

Los electrodos de cristal de cuarzo 5MHz se limpiaron en solución piraña (H₂SO₄:H₂O₂ 3:1) por 5 minutos, tres inmersiones sucesivas con cambio de la solución piraña. Posteriormente se lavaron con agua (18 MΩ·cm) y se secan directamente con un flujo de nitrógeno extrapuro (99.999% AGA).

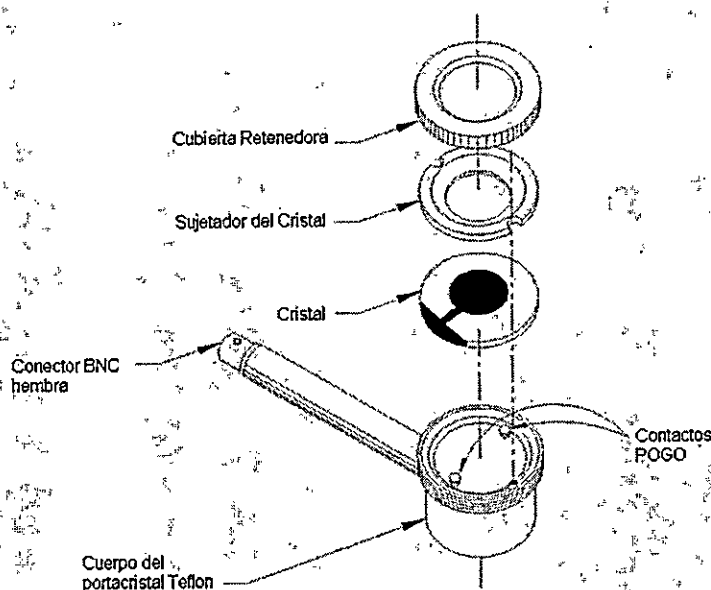


Figura 2.9. Montaje del Cristal de Cuarzo para las medidas de deposición en suspensión de los compósitos.

2.3.11. Ángulo de contacto

Las medidas de ángulo de contacto se registraron con un goniómetro "PocketGoniometer" modelo P2 Fibro System AB. Los resultados fueron analizados con el programa PocketGoniometer® version 1.7.4.0. Se usó agua como líquido de prueba. Las medidas se realizaron en el modo de estado estacionario aplicando una gota, registrando el efecto en una foto digital sobre la cual se mide el ángulo de contacto. Para cada muestra, el ángulo de contacto se mide de 5 a 10 veces con diferentes gotas y en diferentes sitios del cristal. Los valores informados corresponden al promedio de las mediciones.

2.4. Cálculos y simulaciones

Con el fin de explorar posibles correlaciones entre la estructura de los compósitos y las propiedades, se realizaron simulaciones de las interacciones

entre las especies que intervienen durante la hidrólisis y polimerización de los compósitos. Se buscó obtener información sobre la influencia de las características estructurales de los precursores sobre esos procesos.

Dada la naturaleza y gran tamaño de los sistemas extendidos, se realizaron simulaciones a nivel semiempírico. Para estos cálculos se utilizaron aproximaciones disponibles en el programa HyperChem™ V7.01 para Windows, Molecular Modeling System (evaluation copy) usando el método Zindo-1 [24]. Los datos para la simulación de la estructura del TiO₂, rutilo, fueron obtenidos de la literatura [25-27]. Para el cálculo de especies laminares en TiO₂, utilizamos como referencia de celda unitaria aquella informada en el trabajo de A. V. Bandura [28]. En el caso de los cálculos de condensación, hidrólisis y sistemas moleculares, se realizó una optimización de la geometría mediante mecánica molecular y después en Zindo-1. Se evaluaron los cambios en la energía del sistema.

CAPITULO TRES

**RESULTADOS: CARACTERIZACION DE LOS
COMPOSITOS****3.1. Caracterización del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio
[(iPr-O)₃-Ti-(O-3-butilil)]***3.1.1. Espectroscopia Vibracional Infrarrojo con transformada de Fourier y de
efecto Raman (FT-IR, Raman)*

En la figura 3.1, se muestran los espectros FT-IR del 3-butinol, y del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio. Tanto en el espectro de FT-IR del alcohol como en el compuesto de titanio se observó la presencia de las bandas características para el enlace $\text{-C}\equiv\text{CH}$ (2117cm^{-1}) y $\text{H-C}\equiv$ a (3293cm^{-1}). Sólo en el espectro del alcohol se muestra las bandas $\nu(\text{OH})$ a 3353cm^{-1} y $\delta(\text{O-H})$ a 1637cm^{-1} que indica la pérdida del grupo OH en el compuesto de titanio.

Los espectros del 3-butinol y del compuesto se diferencian además por la presencia de tres bandas $\nu(\text{C-O})$ en el compuesto mientras que el 3-butinol sólo presenta una. En el caso del alcohol, esta banda corresponde al grupo C-OH, mientras que en el compuesto tenemos tres tipos diferentes de grupos C-O todos unidos al titanio pero proveniente de los grupos isopropóxido y de 3-butinóxido. Así que asignamos la banda a 1047cm^{-1} al $\nu(\text{C}_{\text{but}}\text{-O})$, a 1122cm^{-1} y otra a 1010cm^{-1} al $\nu(\text{C}_{\text{iprop}}\text{-O})$. Se observan cambios o desplazamientos de las frecuencias de vibraciones de todos los átomos del radical 3-butinóxido respecto a aquella en el alcohol puro. Aparece una nueva banda entre 1125 y 1010cm^{-1} que se puede asignar al enlace $\text{TiO-C}[29]$. En el espectro del

tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio se aprecia una banda a 779 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de estiramiento del TiO_2 .

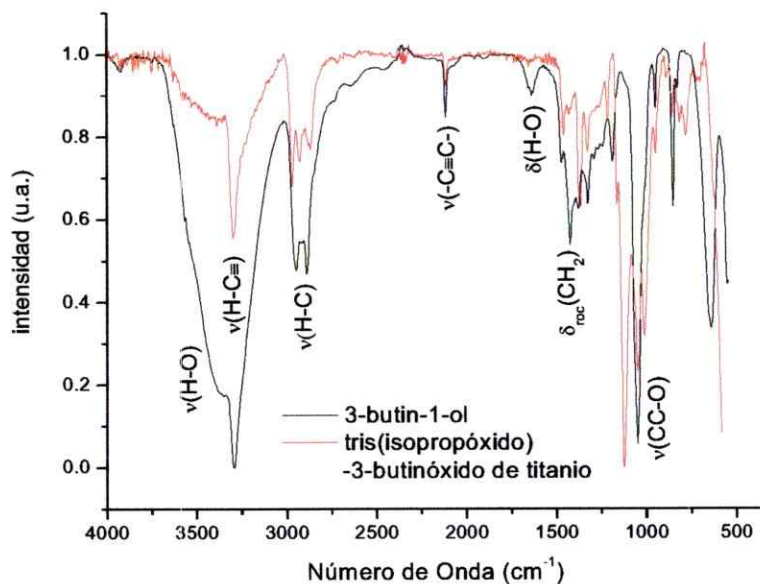


Figura 3.1. Comparación de los espectro FT-IR del 3-butin-1-ol y del compuesto tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio

3.1.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) protónica (^1H) y de carbono (^{13}C).

Se tomaron los espectros de ^{13}C y ^1H del 3-butin-1-ol y del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio en CDCl_3 para conocer su estado de pureza y comprobar si efectivamente este nuevo radical orgánico está efectivamente enlazado al titanio, lo cual debería apreciarse en una modificación del entorno químico del átomo de carbono enlazado directamente al átomo de oxígeno.

3.1.2.1. RMN de Carbono (^{13}C)

El 3-butin-1-ol muestra cuatro señales: CH_2 (22.5ppm), CH_2OH (60.6ppm), $-\text{C}\equiv$ (81.2ppm), $\equiv\text{CH}$ (69.9ppm); en tanto que el tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio muestra 5 señales, las que incluyen la señal característica de los grupos metilos de los radicales isopropílicos a 26.3ppm. Las señales son: $^{\text{iPr}}\text{CH}_3$ (26.3ppm), CH_2 (22.7ppm), $\text{CH}_2\text{O}-$ (25.7ppm), $-\text{C}\equiv$ (81.7ppm) y $\equiv\text{CH}$ (72.1ppm).

La pérdida completa de la señal CH_2OH (60.6ppm) indica que no existe alcohol sin reaccionar y por lo tanto las demás señales corresponden exclusivamente a los grupos enlazados al Ti. La señal del grupo metileno unido al OH en el alcohol al perder el átomo de hidrógeno se desplaza desde 60.6ppm a 25.7ppm ratificando la formación de un enlace $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ del titanio con el grupo 3-butinóxido. La ausencia de otras señales indica la efectividad del proceso de purificación del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio.

3.1.2.2. RMN de Hidrógeno (^1H)

El 3-butin-1-ol muestra cuatro señales: $\equiv\text{CH}$ a 2.07ppm (1), CH_2 a 2.45ppm (2), $-\text{CH}_2\text{O}-$ a 3.73ppm (2) y OH a 3.08ppm (1). Los números entre paréntesis indican el valor redondeado de la integración. En el tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio se observan las siguientes señales: una señal ancha asignable a los hidrógenos metílicos de los grupos isopropilo a 1.25ppm (13); y señales para los grupos $\equiv\text{CH}$ a 1.96ppm (1), CH_2 a 2.58ppm (2), y tres señales conjugadas a 4.36, 4.53 y 4.71ppm respectivamente que proponemos corresponden tanto a los hidrógenos de los carbonos $-\text{CH}_x-\text{O}-\text{Ti}$ ($x=1,2$), como a los grupos isopropilos y aquellos del radical insaturado, que en total integran para 5 átomos de hidrógeno.

El espectro RMN ^1H confirma la presencia de la insaturación orgánica por la señal $\equiv\text{CH}$ (1.96ppm). Mediante el proceso de integración se observa

además que en la especie analizada existen solo dos grupos isopropilo por cada grupo butinilo. De ello se deduce que esta especie se encuentra en forma dimérica. El hecho de que la señal del grupo OH en el 3-butinol desaparece en el tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio confirma una vez más la sustitución en el TTIP. De acuerdo a estos resultados podemos concluir que se trata de un alcoholisis parcial del TTIP en la que un grupo iso-propóxido se ha reemplazado por un radical 3-butinóxilo.

Se confirma así la condensación de 3-butin-1-ol sustituyendo un grupo iso-propóxido. Debido a que la hidrólisis es una reacción fuerte y podría involucrar los grupos butinóxilos, la relación final entre los grupos butinóxidos y los átomos de titanio (posterior a la hidrólisis) sería un indicador de la resistencia a la hidrólisis de estos grupos y de la polimerización durante la hidrólisis. Así, se ha logrado sintetizar un compuesto con una doble insaturación, la cual podría ser usada como centro de reacciones orgánicas típicas (adiciones nucleofílicas) si conserva después de una hidrólisis.

La estructura propuesta para el precursor tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio se muestra en la figura 3.2. Por impedimento estérico de los grupos iso-propóxidos, los grupos 3-butinóxidos estarían ubicados en posiciones opuestas.

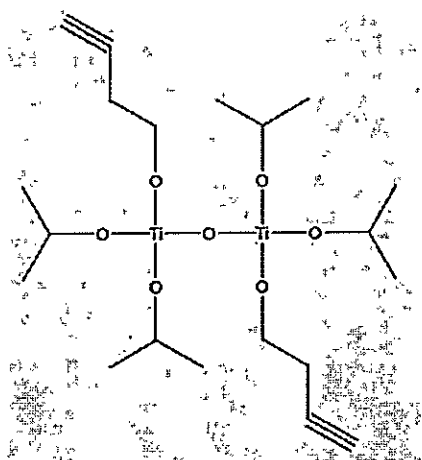


Figura 3.2. Estructura propuesta para el tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio.

3.2 Caracterización del Compósito butinil-oxo-óxido de titanio (BTO)

3.2.1 Espectroscopia Vibracional Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)

En la figura 3.3, se muestran los espectros FT-IR del 3-butinol, del TiO_2 coloidal y del compósito BTO. En el espectro de FT-IR del BTO se comprueba la existencia de la insaturación por la presencia de las bandas características del enlace $\text{-C}\equiv\text{CH}$ (2117cm^{-1}).

Al comparar los espectros de BTO y 3-butinol encontramos picos similares en ambos. Sin embargo se observan cambios o desplazamientos de las frecuencias de vibraciones de todos los átomos del radical 3-butinóxido respecto a aquellas en el alcohol puro. Aparece una banda entre $1125\text{-}1010\text{cm}^{-1}$ que se puede asignar al enlace TiO-C [29]. Otro cambio que se aprecia en el espectro del BTO respecto al 3-butinol es la desaparición de las bandas a 1047 , 852 y 642cm^{-1} . La primera de estas bandas, asignada a la

vibración de estiramiento del grupo (CC-O) en alcoholes, se reduce drásticamente en el producto. La banda $\nu(\text{O-H})$ a 3353cm^{-1} desaparece debido a la ausencia del grupo OH, observándose en ese rango únicamente la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$ a 3298cm^{-1} , en posición coincidente con la del 3-butinol.

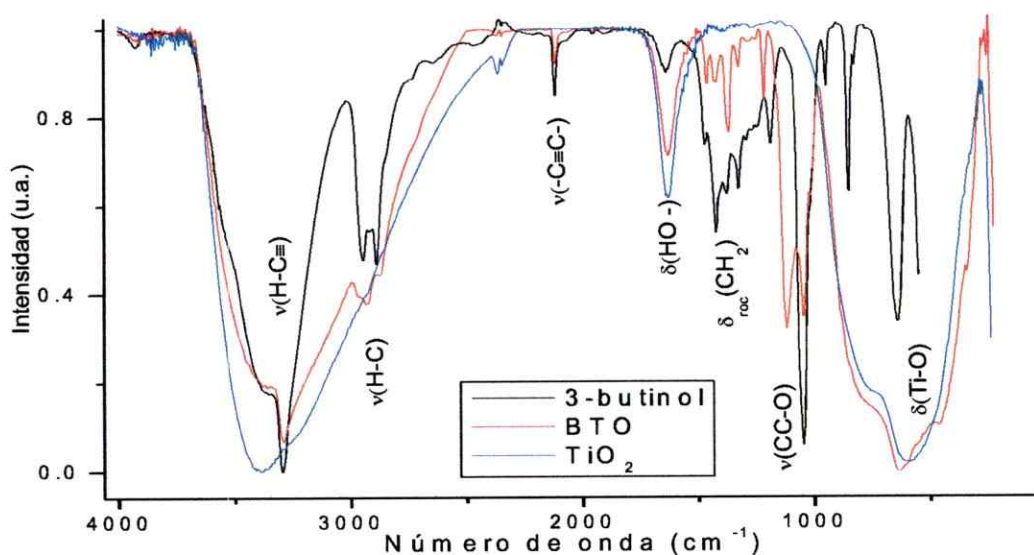


Figura 3.3. Espectro de FT-IR del BTO, TiO_2 coloidal y 3-Butinol

En el espectro FT-IR del BTO aparece una vibración a 2117cm^{-1} que corresponde a $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ y otra asignable a $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$ en el radical 3-butinóxido. Al comparar los espectros de BTO y 3-butinol encontramos picos similares en ambos. La ausencia de los picos referidos al grupo OH en el espectro de BTO confirma la condensación efectiva. Además la presencia de bandas entre 1125 y 990cm^{-1} debidas al enlace Ti-O-C reafirma la presencia del enlace con el grupo butinóxi-. El espectro del 3-butinol presenta solo un pico debido a la flexión de grupo C-OH, pero el espectro del BTO muestra dos bandas adicionales.

En el espectro de FT-IR se comprobó la existencia de la insaturación luego de la hidrólisis. Ello que indica que el radical esta enlazado de forma

estable. Se observan corrimientos de las frecuencias características del radical 3-butinóxido así como de aquellas correspondientes a los enlaces Ti-O.

La banda $\delta(\text{Ti-OH})$ a 1630cm^{-1} indica que existen grupos OH sobre la superficie del compuesto [29]. Es de notar que esta banda solo aparece después que el precursor es hidrolizado, no observándose en el alcohol 3-butinol ni en el TiO_2 (Anatasa), confirmando así la asignación propuesta por esos autores. En el espectro del compuesto se aprecia una banda triple entre 900 y 400cm^{-1} , que corresponde a vibraciones de estiramiento típicas del TiO_2 . Esta banda muestra tres tipos diferentes de enlace Ti-O-Ti, que corresponderían a los enlaces Ti-OTi, Ti-OC (3-butinóxido) y Ti-OH superficiales.

La ausencia de los picos referidos al grupo OH en el espectro del BTO junto a la persistencia de la insaturación tras la hidrólisis concuerda con una sustitución de un grupo isopropóxido en el TTIP por el 3-butinóxido. De acuerdo a lo anterior, el radical con el triple enlace está enlazado de forma estable en el compuesto hidrolizado. El hecho que el producto hidrolizado mantenga una insaturación abre la posibilidad de funcionalizar el compuesto a través de reacciones orgánicas típicas para especies insaturadas (adiciones nucleofílicas).

3.2.2. Espectro Raman del compuesto BTO.

El espectro Raman para el BTO (figura 3.4) muestra tres bandas de intensidad relativamente alta en el rango de los $150-700\text{cm}^{-1}$, las que fueron asignadas a modos de vibración de tensión del TiO_2 . La observación de una banda a 2116cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de vibración de tensión del triple enlace $\nu(-\text{C}\equiv\text{C}-)$, ratifica la presencia de la insaturación en el BTO recién comentada.

A 1120cm^{-1} se encuentra también la banda de vibración de tensión que suponemos corresponde al $\nu(\text{TiO}-\text{C})$. También las bandas características para grupos CH_2 y $\text{C}-\text{O}$ pueden ser detectadas en el espectro. En la tabla A.2 del anexo se muestran todas las frecuencias de vibración así como los modos normales asignados.

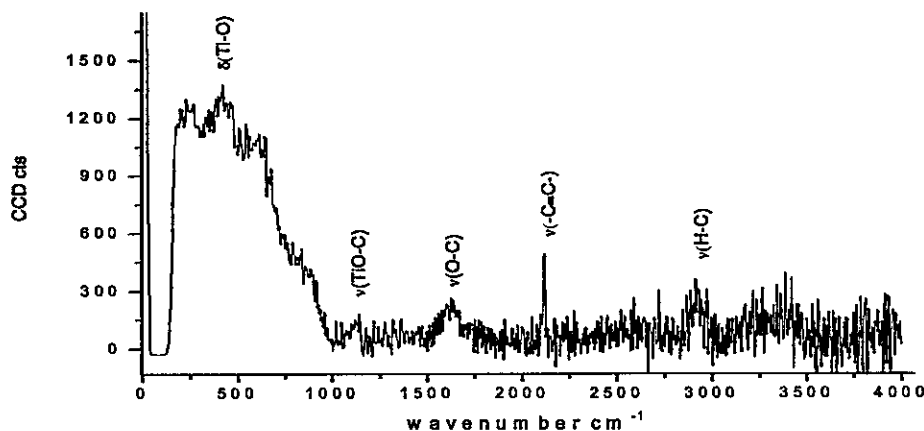


Figura 3.4. Espectro Raman del compuesto BTO.

3.2.3. Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental se listan en la tabla 3.1. La relación molar obtenida a partir de los datos experimentales concuerda con la correspondiente a la fórmula estequiométrica $(\text{TiO}_2)_1(\text{BTO})_1 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Esto indica que la relación de $\text{Ti}:\text{OB}$ ($\text{OB} = 3\text{-butinóxilo}$) 1:1 de partida se mantiene en el producto. Esto demuestra que, a pesar que la hidrólisis es un proceso fuerte, el ligando insaturado no se hidroliza, posiblemente debido a su hidrofobicidad. Esto abre la posibilidad de usar la insaturación para funcionalizar este material mediante reacciones de química orgánica.

Fórmula Propuesta	C		H		Ti	
	T.	E.	T.	E.	E.	T.
$(\text{TiO}_2)_1(\text{BTO})_1 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	30.3	30.4	3.8	4.0	30.3	30.3

Tabla 3.1. Resultados del análisis elemental del compuesto BTO. Se comparan los valores experimentales con los valores calculados para la fórmula propuesta.

Si consideramos que los sitios reactivos frente a la hidrólisis-condensación son los grupos iso-propóxidos, la estequiometría obtenida concuerda con aquella propuesta para el precursor tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio. Además, puesto que la relación molar Ti:OB 1:1 se mantiene durante el proceso, éste no puede corresponder al de un crecimiento tridimensional de la estructura. Ello de hecho se refleja en el patrón de difracción de rayos X que se discute en la sección siguiente.

En la figura 3.5, se muestra un modelo para la obtención del compuesto BTO. Primero la formación del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio por sustitución de un grupo i-Pr-O-. Luego la hidrólisis y polimerización de sus grupos isopropoxi- que, finalmente llevan al producto BTO con una estructura laminar.

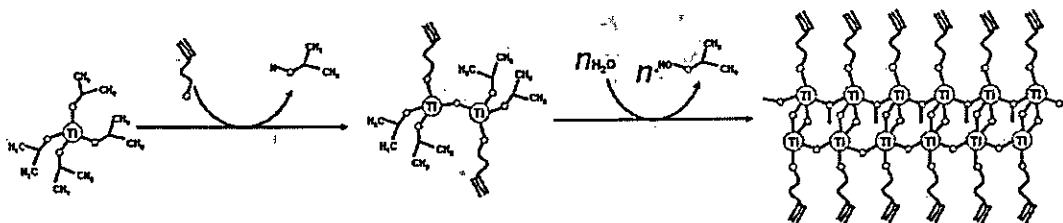


Figura 3.5. Modelo de reacción propuesto para obtener el compuesto BTO.

3.2.4. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)

Este perfil (figura 3.6) muestra que el compuesto BTO tiene poca cristalinidad observándose una baja cantidad de cuentas. Sin embargo, se observa una

línea relativamente bien definida que indica una distancia máxima de separación entre "planos" de 14.3Å que puede asignarse a una reflexión 001.

Cómo se observó en los espectros de NMR y FT-IR discutidos anteriormente, el grupo 3-butinóxilo está unido covalentemente al titanio en el precursor manteniéndose así durante el proceso de hidrólisis. Como se mencionó arriba, los nuevos enlaces Ti-O-Ti irían formando especies laminares a costa de la eliminación de grupos iso-propóxido solamente. A pesar de ello, la polimerización del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio produce una matriz inorgánica relativamente desordenada con baja cristalinidad. Ello posiblemente se debe a que la cadena del 3-butinol es corta, no pudiendo dirigir con mucho éxito la orientación de las moléculas durante la polimerización necesaria para lograr coherencia estructural de largo alcance. Mejores resultados se esperarían con surfactantes de cadena mas larga.

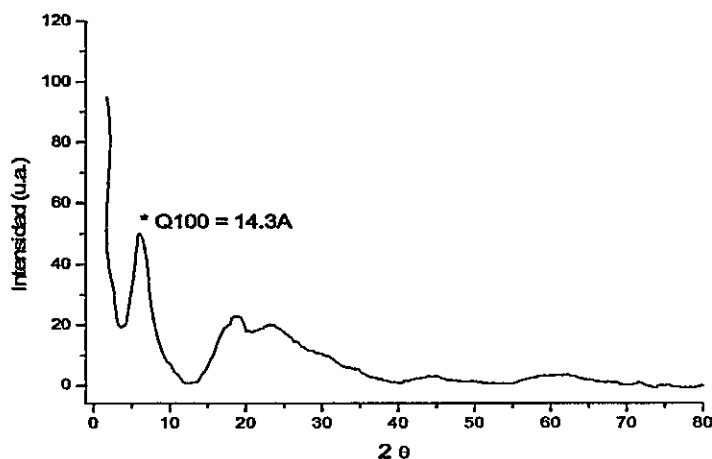


Figura 3.6. XRD del compuesto BTO obtenido de la condensación del TTIP y el 3-butinol.

De acuerdo a un modelo construido utilizando esferas de radios de van der Waals, la longitud de la molécula del 3-butinol es de aproximadamente 5.3 Å. Análogamente el espesor de una capa bimolecular de óxido de titanio es

aproximadamente 4.8\AA por lo tanto un arreglo laminar de BTO originaría una separación periódica entre las láminas de 15.4\AA .

Esta distancia de separación teórica es un poco mayor que la separación obtenida del difractograma para el compuesto BTO (14.3\AA). Ello sugiere que estamos efectivamente ante una bicapa de radicales $-\text{O}$ -butinilo que se interpenetran alrededor de 1.1\AA (equivalente a la longitud de la insaturación). Este modelo se ilustra en la figura 3.7.

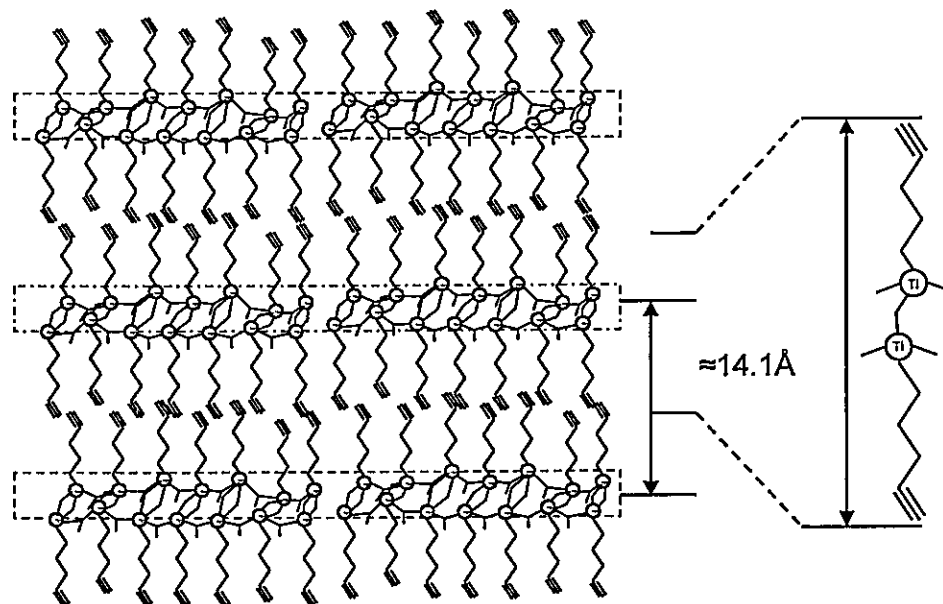


Figura 3.7. Modelo de capas del BTO. La distancia interlaminar obtenida utilizando modelos de esferas de van der Waals es de 14.1\AA .

3.2.5. Microscopías Electrónicas de Barrido (SEM)

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observaron fragmentos grandes de material. Los fragmentos muestran bordes definidos y cortes extendidos. También se observan escalones, láminas levantadas, apilamiento de capas que atraviesan todo el fragmento y que son producto de

las fracturas de los mismos (figura 3.8). También es muy notorio la cantidad de material más pequeño, y que se presenta como escamas adheridas a los fragmentos más grandes. Cada escama se muestra muy delgada.

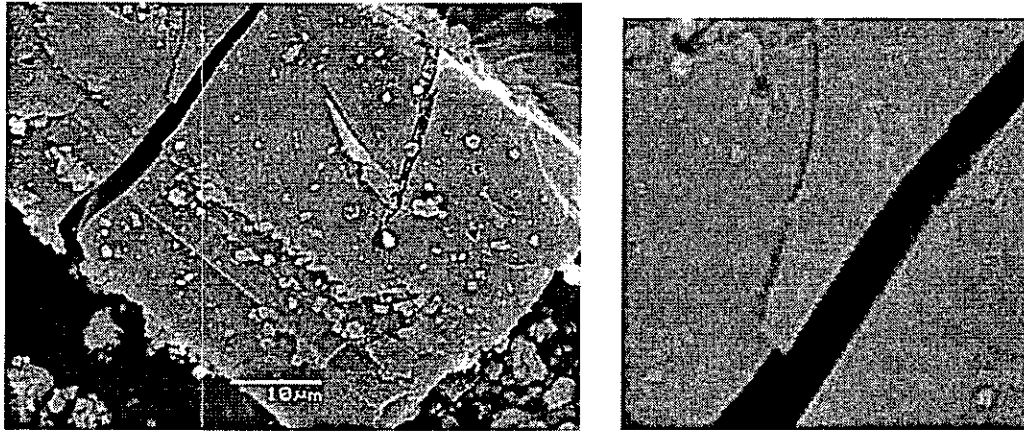


Figura 3.8. Microscopía electrónica de barrido del BTO. A la derecha una zona ampliada donde se observa una lámina levantada, así como el espesor de la misma.

El apilamiento de las capas se puede observar con mayor facilidad en la figura 3.9. Estos tipos de morfologías son característicos en materiales en estructuras laminares [30].

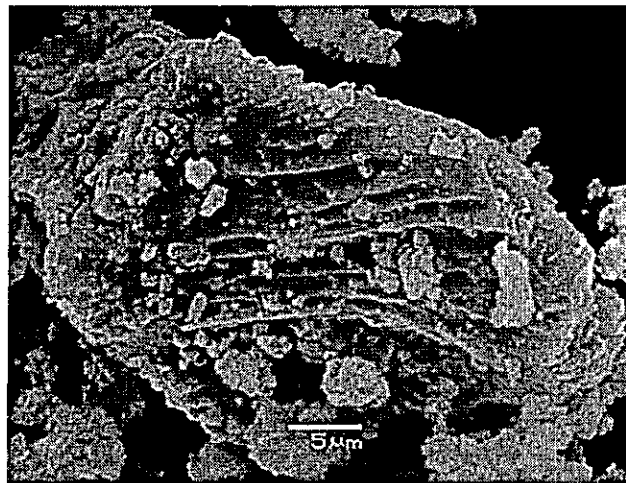
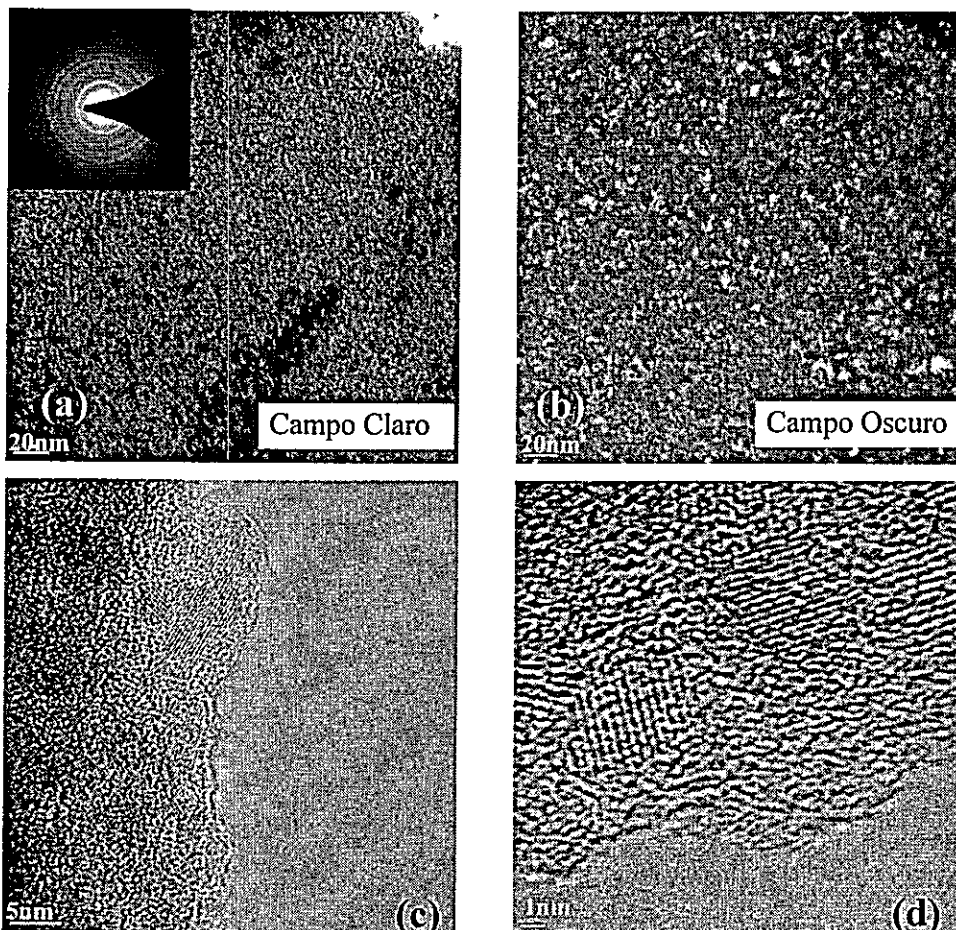


Figura 3.9. Microscopías de barrido electrónico del BTO.

3.2.6. Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las microscopias de transmisión (figura 3.10) mostraron un material amorfo que bajo el campo oscuro permite observar la presencia de microcristales de TiO_2 .



Continua pag. siguiente

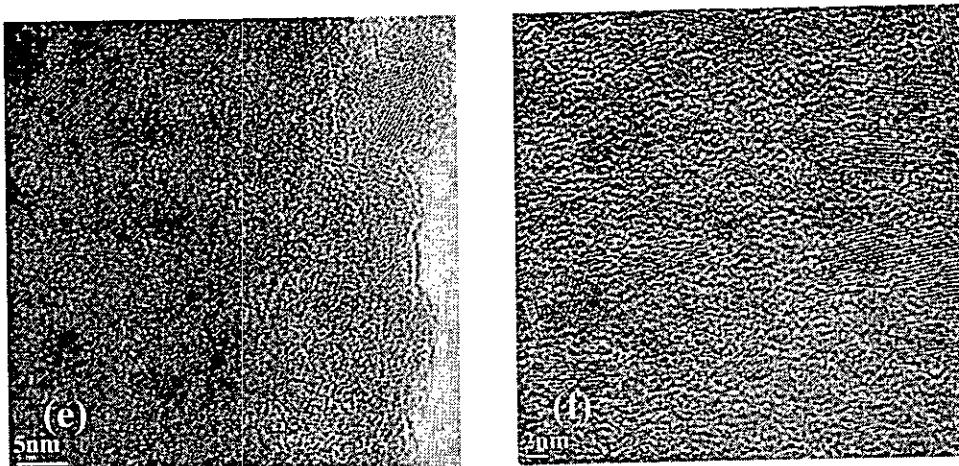


Figura 3.10. Imágenes de HRTEM del compuesto 3-butanol-TiO₂ (BTO). Se encuentran nanocristales de anatasa. (a - b) comparación por cambio de campo con patrón de difracción electrónica. Zonas claras indican alta cristalinidad. (c-f) bordes del BTO y presencia de planos atómicos en cristales de TiO₂.

La difracción electrónica confirma el carácter amorfo del material. Con un mayor aumento se detectan los planos del TiO₂ sobre los nanocristales. Al observar cerca del borde de los cristales se puede apreciar la presencia de diferentes niveles de material. Mediante la medición de la desviación de los planos del TiO₂ cerca de esos bordes, pudimos definir el borde de cada capa. Sin embargo no fue posible preparar una muestra con corte transversal para confirmar la naturaleza laminar sugerida por los estudios de XRD y SEM.

Suponemos por la presencia de los nanocristales de TiO₂, la hidrólisis lenta del radical 3-butinóxido por efecto del tiempo, la luz y la humedad ambiental que conlleva a la degradación del material.

3.2.7. Análisis Elemental por dispersión de rayos X (EDAX)

El análisis elemental EDAX (figura 3.11) mostró la presencia de Ti, O y C. Esto verifica el contenido de material orgánico y los resultados de los análisis

microelemental y de FT-IR. La relación atómica entre el Ti y el oxígeno observada es aproximadamente 1:2. Ver tabla 3.2.

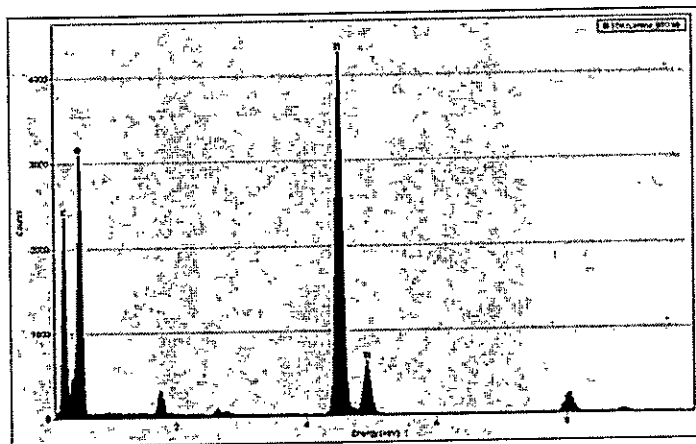


Figura 3.11. Análisis EDX para el compuesto BTO. La relación atómica Ti:O es 1:2

Elemento	Peso %	Atómico %	incertidumbre %	Corrección	k-Factor
O(K)	38.778	65.473	0.507	0.514	1.980
Ti(K)	61.221	34.526	0.443	0.985	1.299

Tabla 3.2. Resultados del análisis elemental por EDX para el compuesto BTO.

3.2.8. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido y Termogravimetría

En la figura 3.12 se muestra el DSC y el TG para el compuesto BTO en el rango de 30°C a 550°C. El TG muestra una pérdida de masa de 17% a partir de 50°C hasta los 182°C. Entre los 182°C y los 324°C hay una pérdida de masa de 8%. Luego entre los 324°C y los 550°C, se libera un 18% de masa. En total existe una pérdida de masa entre los 50°C y los 550°C de un 43%, que equivale al porcentaje de material orgánico según la fórmula obtenida para el BTO según el análisis elemental $[(TiO_2)_1(BTO)_1 \cdot 0.5H_2O]$.

Evidentemente las pérdidas de masa ocurren por un mecanismo cuya complejidad se refleja en los diferentes escalones que se pueden detectar en el TG.

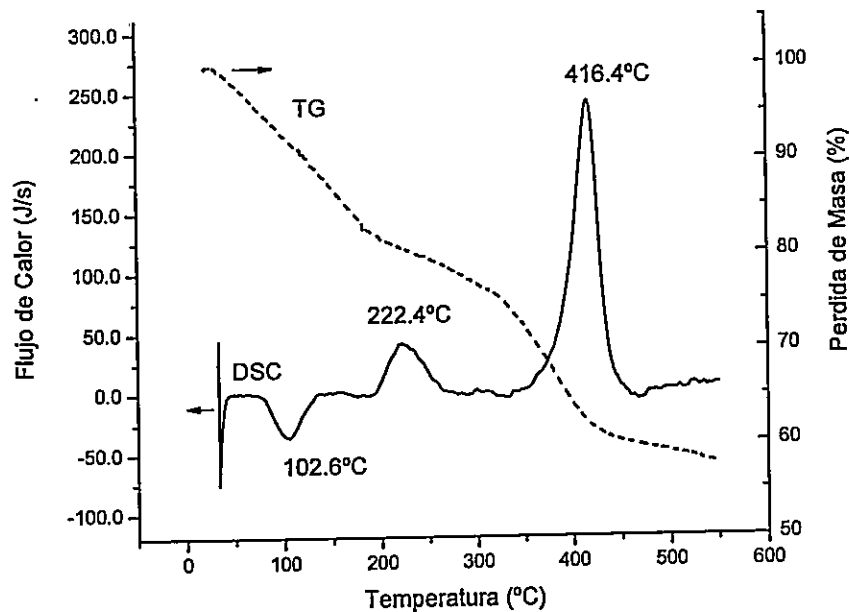


Figura 3.12. Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del BTO. Atmósfera de N_2 . Rampa de calentamiento $10^\circ C/min$.

El DSC presenta tres procesos importantes, un pico endotérmico pequeño a $102^\circ C$, y dos picos exotérmicos a $222.4^\circ C$ y $416.4^\circ C$ respectivamente.

3.2.9. Estudio de adsorción de Nitrógeno

El compósito BTO durante el estudio de adsorción de Nitrógeno mostró un área de BET relativamente grande de $220 m^2/g$ con un volumen de microporo de $0.09 ml/g$ y un diámetro BET de poro promedio de 13.8 \AA . La isoterma de adsorción - desorción de N_2 presentó un comportamiento tipo I prácticamente

sin histéresis (figura 3.13). La gran área superficial BET nos indica que estamos ante un material muy poroso y con muchas posibilidades de aplicación la catálisis heterogénea.

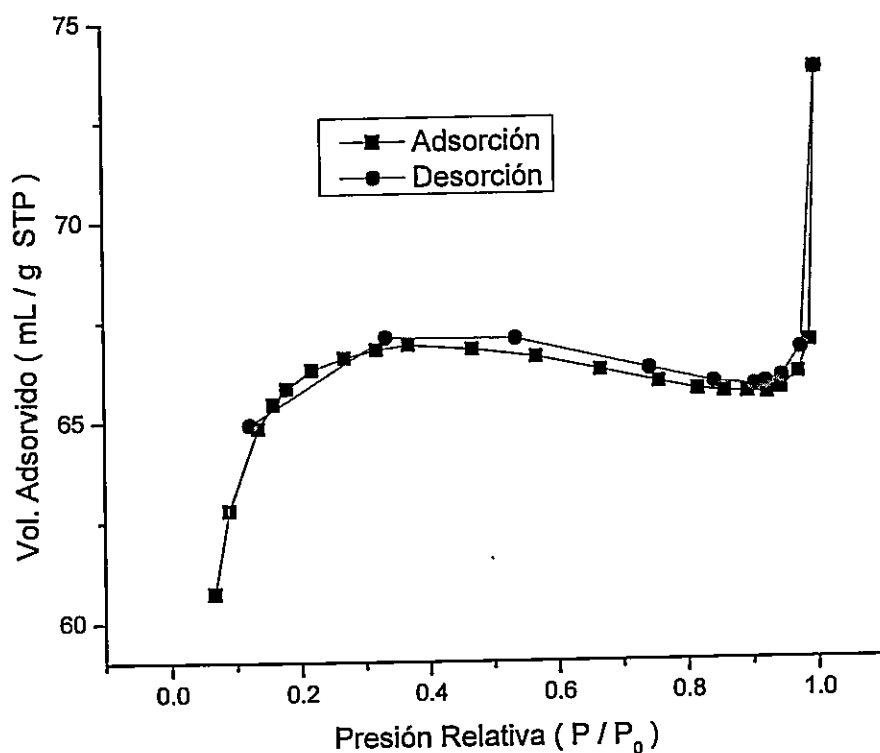


Figura 3.13. Isotherma de adsorción - desorción de N₂ para el compuesto BTO.

En conclusión, los resultados muestran que la polimerización del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio durante la hidrólisis genera un material de naturaleza laminar debido a que se ha logrado, por intercambio de un ligante, una hidrólisis anisotrópica del TTIP. Este proceso causado por las interacciones del componente orgánico, logra orientar y dirigir la polimerización hacia una geometría bidimensional.

Debido a las diferencias estructurales entre el 3-butinol y el isopropanol, la sustitución reduce considerablemente la velocidad de hidrólisis del tris(isopropóxido)-3-butinóxido de titanio. La presencia de un triple enlace reduce las dificultades estéricas y facilita las interacciones hidrofóbicas entre los ligantes dificultando aun más la entrada de moléculas de agua para una hidrólisis total del alcóxido originándose así una especie metaestable parcialmente hidrolizada.

3.3. Caracterización del Compósito Palmitato-oxido de titanio (TiAcP)

3.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)

En la figura 3.14, se muestran los espectros FT-IR del ácido palmítico, el TiO_2 coloidal y del compósito TiAcP. En el espectro de FT-IR del TiAcP se observa la presencia de material orgánico saturado por las bandas características de los grupos CH_2 y CH_3 a 2956 , 2920 y 2852cm^{-1} levemente corridas a mayores frecuencias, que las observadas en el ácido palmítico puro a 2954 , 2917 y 2848cm^{-1} respectivamente.

Además de esas bandas, en el ácido palmítico puro se observan las bandas del grupo carboxílico: la banda del OH como monómero (3442cm^{-1}), una banda a 1702cm^{-1} que asignamos a la frecuencia de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$; bandas a 1432 y 1099cm^{-1} del enlace C-O, y a 1409 , 1311 , 1010cm^{-1} provenientes del enlace (CC-O). De todas esas bandas del grupo carboxílico en el espectro del TiAcP aparecen solo dos bandas, la banda del $\nu(\text{CC}-\text{O})$ y la banda del $\nu(\text{C}-\text{O})$ a 1538 y 1455cm^{-1} respectivamente. La desaparición de las bandas en las cuales está involucrado el enlace CO-H y $\nu(\text{C}=\text{O})$ está indicando la modificación de los enlaces, por la sustitución con el TTIP. La aparición de una banda a 1538cm^{-1} , la cual asignamos al enlace Ti-O-C [29] indica que el grupo OH de la cabeza polar es reemplazado por un grupo O-Ti, ratificando así lo anterior. Todas estas evidencias nos hacen suponer que, a la luz de estas evidencias, la condensación entre el ácido palmítico y el TTIP por medio del enlace CO-H y del C=O con formación de dos enlaces Ti-O-C resulta ser efectiva.

En el compósito TiAcP se observa también una banda ancha centrada a 721cm^{-1} , de poca intensidad y diferente a las bandas del ácido palmítico en este

rango, que puede ser considerada como la vibración de estiramiento del enlace Ti-O-Ti,

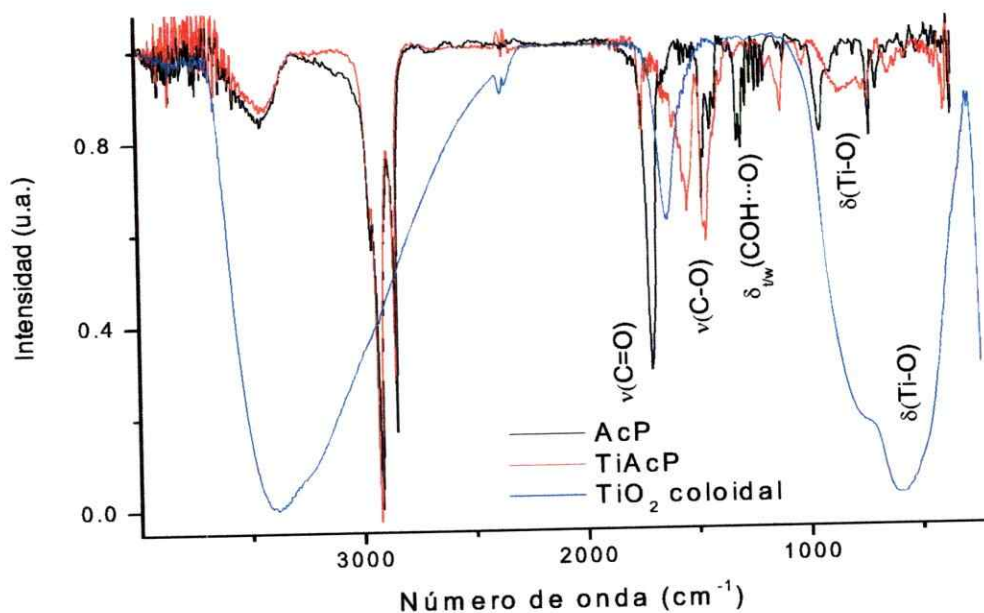


Figura 3.14. Espectros FT-IR normalizados del compuesto ácido palmítico-TiO₂ (TiAcP) comparado con el del ácido palmítico.

La ausencia de la banda a 1630cm⁻¹ indicaría que no hay agua absorbida en la superficie en el compuesto TiAcP, ya que no existirían grupos OH enlazados directamente al Ti, estos grupos OH se mostrarían en el análisis elemental como moléculas de agua.

3.3.2. Espectro Raman del compuesto TiAcP.

El espectro Raman (figura 3.15) del TiAcP muestra tres bandas de gran intensidad en el rango de los 150-700cm⁻¹ que hemos asignados a modos de vibración de tensión del TiO₂. Las bandas de gran intensidad a 2893, 2850, 2717cm⁻¹ y de menor intensidad a 1295cm⁻¹ confirman la presencia de la cola hidrofóbica del ácido palmítico en el compuesto TiAcP. También se detectan las

bandas del grupo polar a 1435 y 1067cm^{-1} para el modo $\nu(\text{C-O})$ y 448cm^{-1} para el modo $\delta(\text{C-O})$.

También son visibles bandas a 1590cm^{-1} y a 1121cm^{-1} que se asignaron a la vibración de tensión $\nu(\text{Ti-O-C})$ indicándonos que la condensación del grupo polar con el TTIP involucra un enlace (Ti-O-C) . Lo anterior también confirma la condensación del ácido palmítico con el TTIP. En la Figura 3.15 y la tabla A.5 del anexo se muestran los modos normales asignados a las bandas.

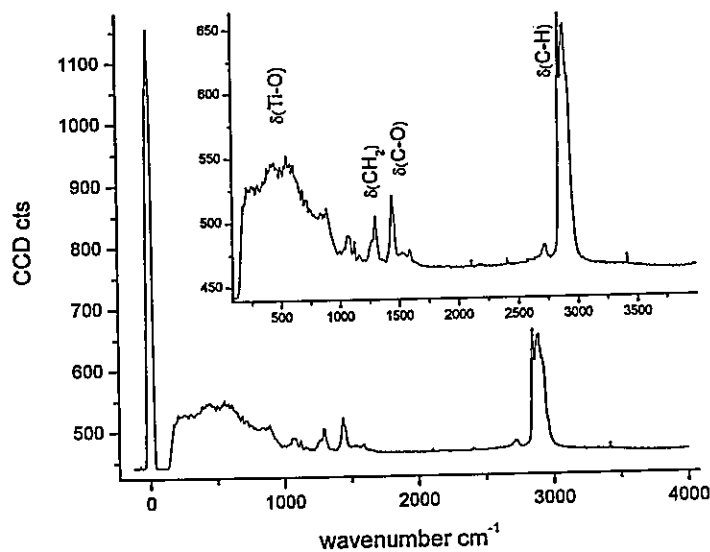


Figura 3.15. Espectro Raman del compuesto ácido palmítico- TiO_2 (TiAcP)

3.3.3. Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental se listan en la tabla 3.3. La relación molar obtenida a partir de los datos experimentales corresponden a la fórmula estequiométrica $(\text{TiO}_2)_1-(\text{AcP})_{0.7} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Esto indica que existe la relación de Ti:AcP (AcP = palmitato), 1:0,7, es menor a la esperada, indicando que se produciría, en un cierto grado, también la hidrólisis del sustituyente palmitato.

Esta fracción es, sin embargo, suficiente para que el sustituyente actúe como director estructural de las unidades de TTIP modificadas.

Fórmula Propuesta	C		H		Ti	
	T.	E.	T.	E.	T.	E.
$(\text{TiO}_2)_1-(\text{AcP})_{0.7}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	49.1	49.8	9.1	10.2	17.0	17.9

Tabla 3.3. Resultados del análisis elemental del compuesto TiAcP. Se comparan los valores experimentales con los valores calculados para la fórmula propuesta.

Si consideramos que los sitios reactivos en el proceso la hidrólisis-condensación son los grupos iso-propóxidos, estos resultados están de acuerdo con la presencia de un precursor donde un grupo i-propóxido es sustituido por un grupo palmitato. Ya que la relación molar Ti:AcP es 1 a 0,7, la estructura del sólido debe tener aproximadamente dos grupos palmitato por cada tres átomos de Ti. En esas condiciones la propagación del proceso hidrólisis condensación ocurriría en un plano generándose especies laminares. Ello se refleja de hecho en el patrón XRD del producto discutido a continuación.

3.3.4. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)

En la figura 3.16 se muestra la comparación entre los difractogramas del TiAcP y del Acido palmítico. Como se observa, en el difractograma del compuesto TiAcP desaparecen todas las reflexiones que se observan para el ácido palmítico en ángulos mayores a 4° , indicando que la fase del surfactante ya no está presente. Se forma una nueva fase mesoestructurada con una reflexión a 2.18° que equivale a 40.5\AA , así como otras a 3.3° (26.77\AA) y a 6.82° (12.96\AA).

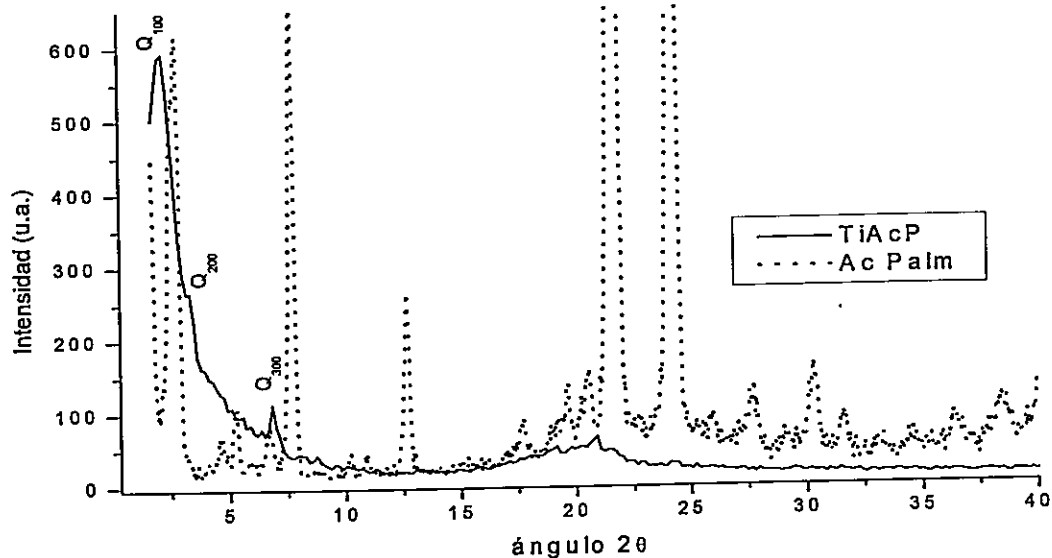


Figura 3.16. Difractograma del ácido palmítico y del compuesto TiAcP entre 1.7° y 40° . A ángulos mayores a los 40° el compuesto no presenta reflexiones.

La distancia interlaminar del compuesto TiAcP es de 40.5\AA ; esta distancia resulta ser algo menor a la longitud de dos moléculas de ácido palmítico ($2 \times 20.8\text{\AA}$). La explicación más directa de lo anterior es suponer, que existe una bicapa de moléculas de ácido palmítico que se interpenetran entre si; de tal manera que la distancia final entre capa y capa de matriz inorgánica es de 40.5\AA menor a los 45\AA teóricos calculados con un modelo de esferas de van der Waals y una capa de TiO_2 con un espesor de 4.8\AA . Por lo tanto, la interpenetración de las colas hidrofóbicas sería aproximadamente de 5\AA [31]. En la figura 3.17 mostramos este modelo que suponemos permite explicar las evidencias experimentales obtenidas en el estudio del compuesto TiAcP.

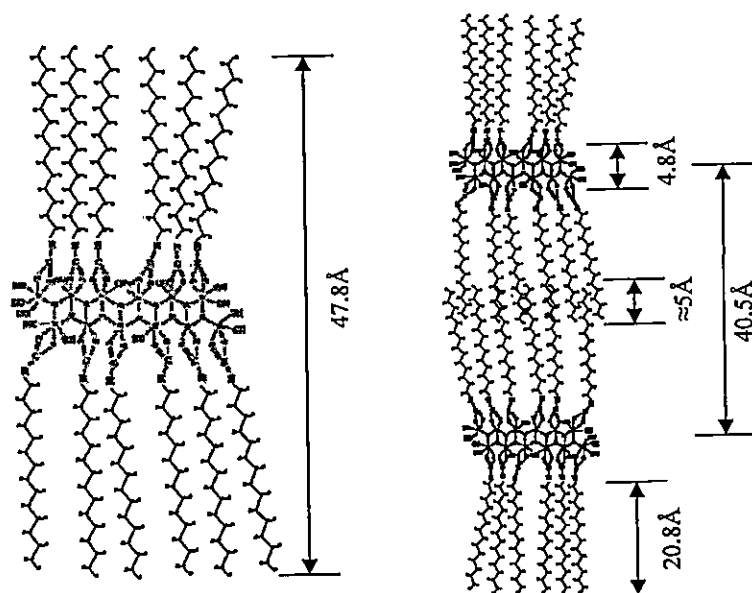


Figura 3.17. Modelo de capas interpenetradas para el compuesto TiAcP. Considerando que la longitud de cada molécula de ácido palmítico es de 20.8 Å y que el espesor de la bicapa de TiO₂ es 4.8 Å se obtiene una distancia interlamina de 47.8 Å mayor que la obtenida por difracción de rayos X. Lo anterior lleva a considerar la existencia de interdigitación entre colas del surfactante.

3.3.5. Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM)

En las imágenes de microscopía de barrido se observaron grandes fragmentos de material. Estos fragmentos muestran bordes definidos y cortes extendidos. También se observan escalones, láminas levantadas, apilamiento de capas que atraviesan todo el fragmento y que son producto de las fracturas de material (figura 3.18).

La presencia de líneas paralelas en todo el material indica que está constituido por placas y láminas, es decir, que el material presenta una naturaleza laminar [30].

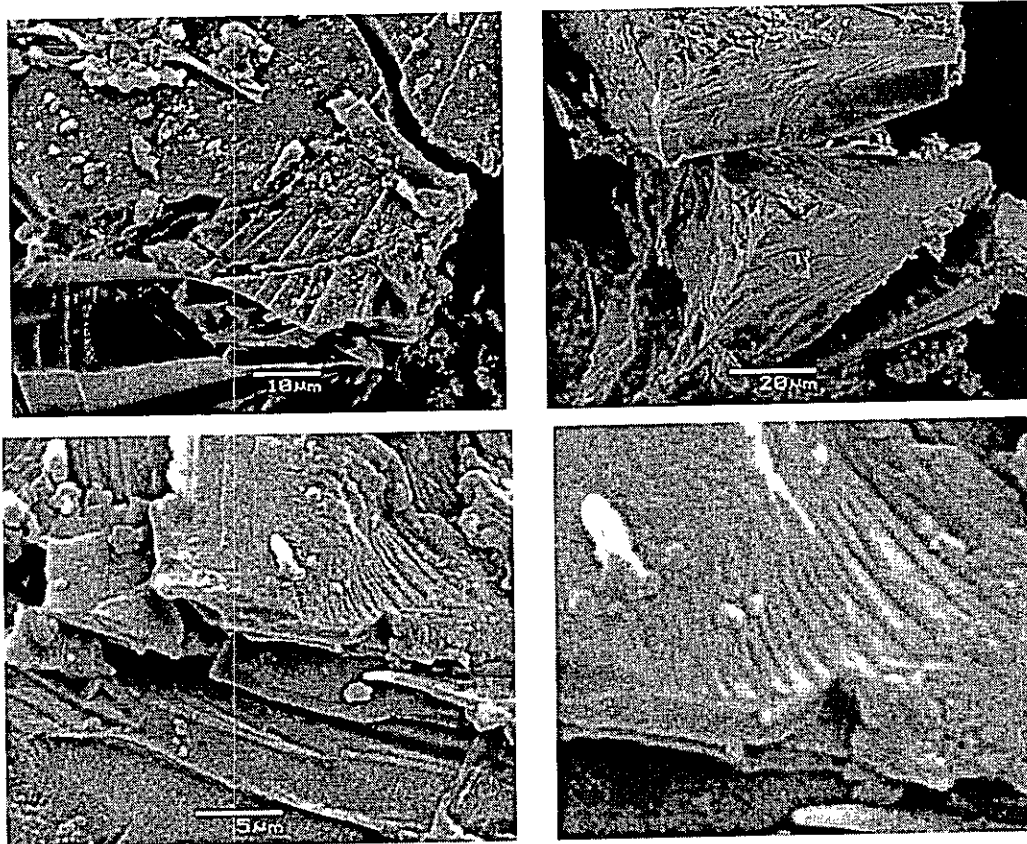


Figura 3.18. Microscopías de barrido electrónico del TiAcP. La presencia de escalones y apilamiento de capas es notorio en toda la muestra del material.



Figura 3.19. Microscopia SEM del TiAcP

3.3.6. Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)

En la figura 3.20 se presenta las microscopías HRTEM del compuesto TiAcP. En la figura 3.20 (a), se observa la vista general de un fragmento, con forma de hojuela corrugada y con los bordes enrollados sobre si mismos. En las figura 3.20 (b-d) se presentan las ampliaciones por zonas del mismo fragmento.

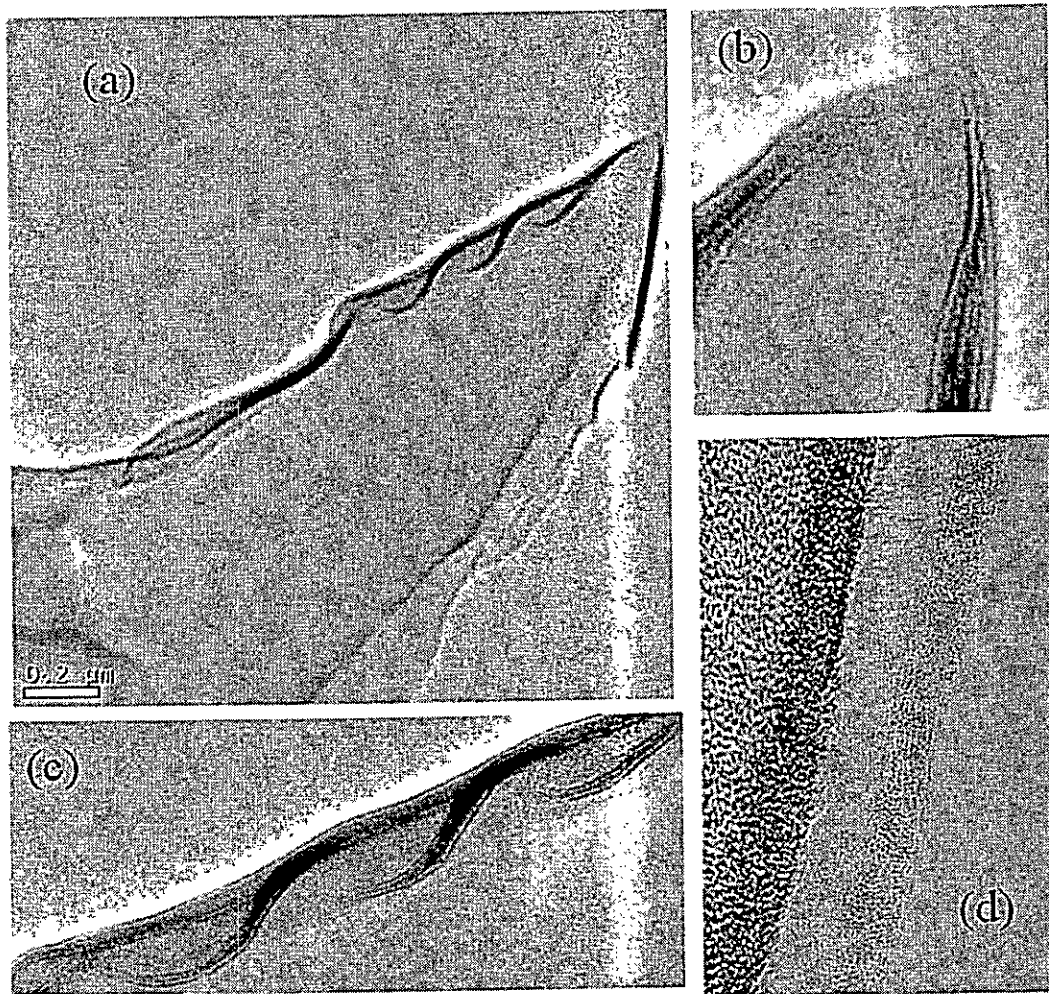


Figura 3.20. Microscopías de HRTEM para el compuesto TiAcP. a) fragmento laminar del TiAcP. b) ampliación de la punta del fragmento, se observan líneas dobles en el borde del material. c) ampliación de borde superior izquierdo del fragmento, se observan líneas paralelas en el borde. d) ampliación de las líneas

paralelas del borde del fragmento.

La forma de lámina del fragmento (ancha pero delgada, corrugada, ondulante) nos indica la naturaleza laminar de la estructura del compuesto TiAcP. La presencia de líneas definidas en los bordes nos indica que no se trata de una sola lámina, sino de un apilamiento de láminas. La micrografía de alta resolución (d) nos permite estudiar el borde de estas láminas. Encontramos un cambio regular de contraste cuyo espesor es en promedio 5.4nm. Esta distancia es muy similar a los 4.05nm obtenidos del XRD.

El hecho que a pesar del alto poder de ordenamiento y, por lo tanto, de actuar como director de estructural que por el largo de su cadena tiene el ácido palmitito, la cristalinidad del producto sea baja, se puede explicar por el desorden térmico de las colas de los componentes, que se acrecentaría por la relativamente baja cantidad de especie orgánica por átomo de titanio.

Con base en todos los resultados anteriores, proponemos una estructura de láminas con baja coherencia y periodicidad donde las moléculas de la bicapa de palmitato están unidas covalentemente a la red polimérica de TiO_2 desordenada. Este modelo se presenta en la figura 3.21.

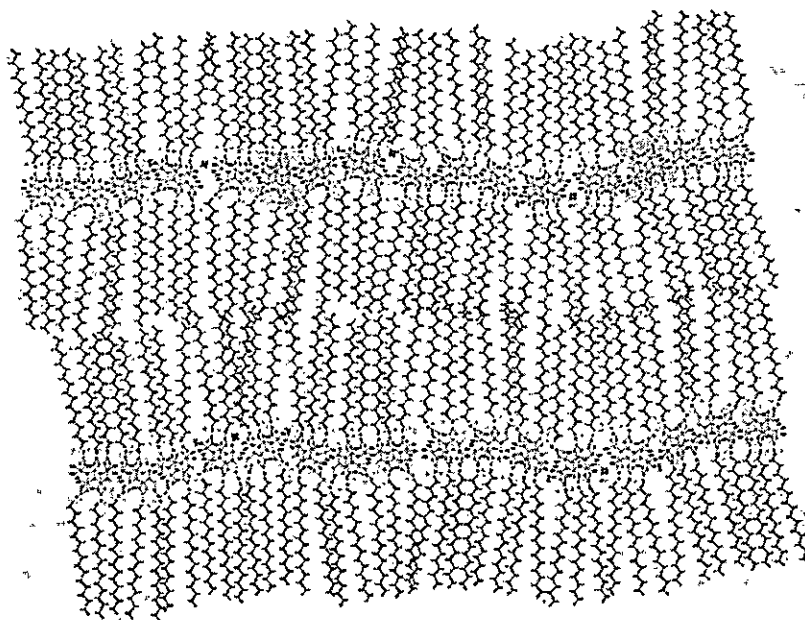


Figura 3.21. Modelo de bicapa de surfactante y formación de láminas por polimerización con alto grado de desorden local.

3.3.7. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido y Termogravimetría

En la figura 3.22 se muestra el DSC y el TG para el compuesto TiAcP en el rango de 30°C a 550°C. El TG muestra una pérdida de masa de 5% a partir de 80°C hasta los 180°C. Por la temperatura de pérdida podemos suponer que se trate de moléculas de agua intercaladas. Este porcentaje está en concordancia con la cantidad de agua indicada en el análisis elemental. Entre los 180°C y los 230°C hay una pérdida de masa de 11%. Luego entre los 230°C y los 397°C, se libera un 32% de masa. Entre los 397°C y los 440°C se pierde un 12%. En la última fase del TG, entre los 440°C y los 550°C hay una pérdida de masa del 14%. En total, entre los 180°C y los 550°C se pierde un 66%, que equivale al porcentaje de material orgánico según el análisis elemental $[\text{TiO}_2\text{-(AcP)}_{0.7}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$. Lo anterior indica que el compuesto TiAcP es estable hasta los 180°C.

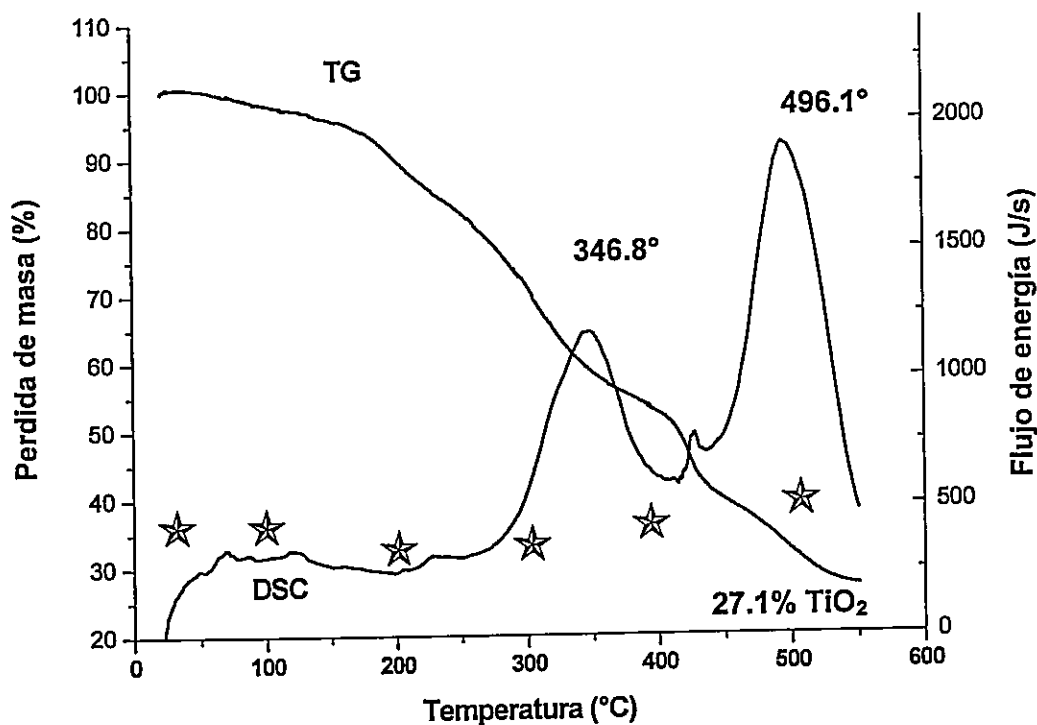


Figura 3.22. Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiAcP. Atmósfera de N₂. Rampa de calentamiento 10°C/min. Las estrellas marcan las temperaturas de las muestras calcinadas para análisis por XRD.

El DSC presenta tres picos exotérmicos a 346.8°C, 427°C y 496.1°C respectivamente. Entre los 100° y los 200°C del TG se observa una pérdida de material que consideramos de una fracción de agua, la misma que puede estar sustituyendo el grupo palmitato en una hidrólisis forzada debido la temperatura.

Para obtener mayor información de los procesos exotérmicos del DSC, se realizó una calcinación controlada del compuesto en un horno con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Se calentó a 100°, 200°, 300°, 400° y 500°C, en crisoles abiertos a la atmósfera, permitiendo así eventuales reacciones de combustión. Las dos primeras muestras (100° y 200°C) se realizaron para saber si el producto podía adquirir, manteniendo la estructura laminar, una mayor

cristalinidad. Las tres ultimas muestras (300°-500°C) para saber la naturaleza de los picos exotérmicos del DSC.

En la figura 3.23 se muestran los difractogramas de polvo de las muestras de TiAcP calcinadas a las distintas temperaturas comparadas con el difractograma del compuesto sin tratamiento térmico (25°C). Se observa que la muestras a baja temperatura (<300°C) no muestran reflexiones diferentes a la Q_{001} , e incluso existe perdida de la intensidad de esta reflexión, lo que indica que el movimiento térmico daña la coherencia de los planos.

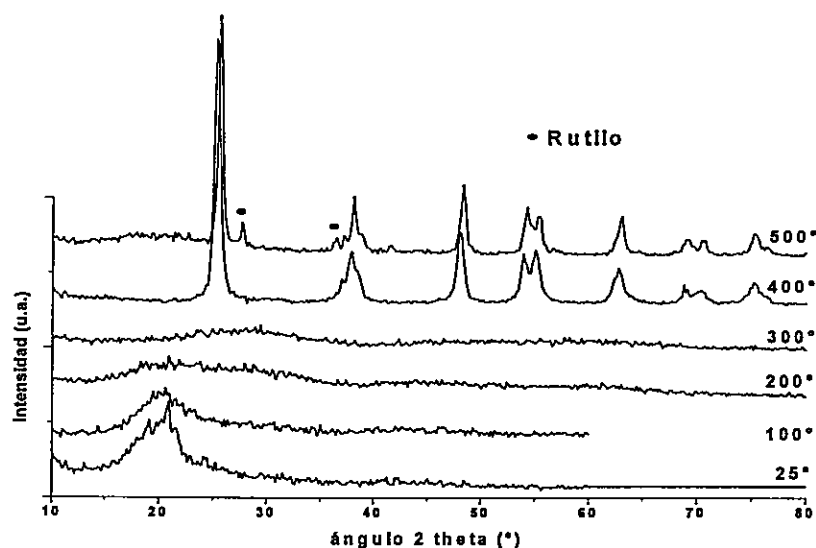


Figura 3.23. Estudio por difracción de rayos X de polvo de muestras de TiAcP calcinadas a diferentes temperaturas. Calcinación en atmósfera abierta. Rampa de temperatura de 10°C/min. Formación de anatasa por encima de los 300°C

En las muestras a alta temperatura (>300°C) se observa la aparición de una fase cristalina. Esta fase que aparece a 400°C se identifica como anatasa. Es importante observar que a 300°C, ésta aún no existe. Sólo tras la evaporación del surfactante se reestructuraría la matriz inorgánica generando anatasa. La muestra a 500°C revela un aumento de la cristalinidad, observándose

reflexiones más agudas así como también otras nuevas más pequeñas. Aunque la anatasa (TiO_2 3-D) es más estable que el compuesto laminar (TiO_2 2-D), la presencia del surfactante impide la formación de la anatasa a temperaturas por debajo de los 300°C , mostrando la importancia del director estructural para mantener la estructura laminar de la matriz inorgánica. Solo tras retirar parcial o totalmente el director, se produce el colapso de la matriz para formar especies más estables como la anatasa.

A 100°C , se reduce la intensidad de la reflexión Q_{001} , indicando una pérdida de coherencia de las láminas y disminuyendo la distancia de los 40.5\AA (25°C) a 35.34\AA (100°C). Esto ultimo muestras como las láminas se empiezan a juntar debido posiblemente al enrollamiento de las colas hidrofóbicas por efecto de la temperatura [31].

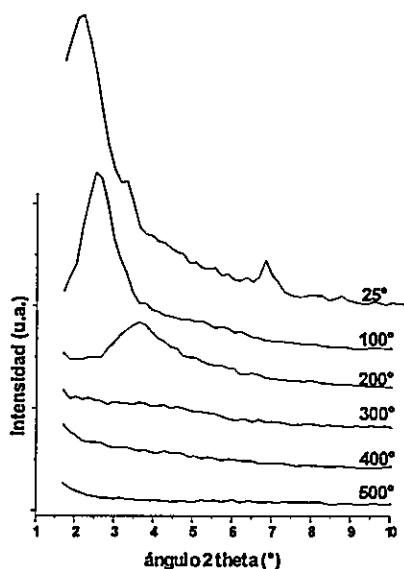


Figura 3.24. Difracción de rayos X de polvo a bajo ángulo de muestras de TiAcP calcinadas a diferentes temperaturas. Calcinación en atmósfera abierta. Rampa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se observa formación de anatasa por encima de los 300°C .

Al llegar a 300°C , se observa (figura 3.24) que el surfactante ya se ha desorientado completamente respecto a su posición perpendicular a las capas

de la matriz inorgánica original, perdiéndose la coherencia entre las capas y, por ende, disminuyendo la intensidad de las reflexiones a ángulo bajo. Cuando se alcanza esa temperatura no existe ya ninguna reflexión en todo el rango de ángulos de Bragg utilizados, indicando la pérdida total de la coherencia entre los planos cristalinos.

Más allá de los 300°C se observa la formación de anatasa [32].

TiO_2 (mesoestructurado) \rightarrow T=346.8°C \rightarrow TiO_2 (anatasa)

ΔH_{trans} (mesoestructurado \rightarrow anatasa) = 66 kJ/mol (exotérmico)

La muestra calcinada a 500°C revela la aparición de rutilo [32].

TiO_2 (anatasa) \rightarrow T=496.1°C \rightarrow TiO_2 (rutilo)

ΔH_{trans} (anatasa \rightarrow rutilo) = 111 kJ/mol (exotérmico)

Una fracción de las pérdidas de material en los procesos exotérmicos observados corresponden a la condensación de agua, alcohol o ácido carboxílico, según sea el caso, asociada a la formación de puentes Ti-O-Ti [32].



En la figura 3.25 se esquematiza las transformaciones que se supone ocurren durante el calentamiento del compuesto TiAcP en una atmósfera rica en O_2 . (a) estructura inicial del compósito a temperatura ambiente; (b) hidrólisis forzada que libre al surfactante pero lo deja intercalado con disminución de la distancia interlaminar; (c) salida del material orgánico intercalado y acercamiento de las laminas inorgánicas; (d) transformación de fase del material mesoestructurado a anatasa con liberación de energía; (e) transformación de fase de anatasa a rutilo.

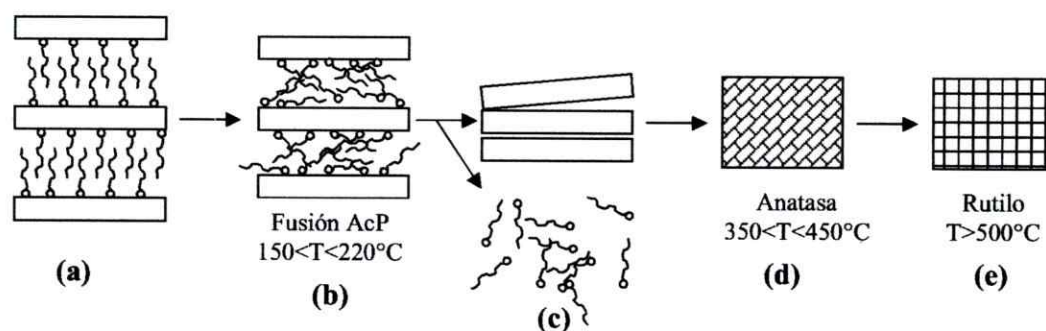


Figura 3.25. Modelo de transformaciones térmicas que sufre el TiAcP según datos de difracción de rayos X de las muestras calcinadas en atmósfera con O_2 . (a) 25°C ; (b) 150°C ; (c) 300°C ; (d) 346°C y (e) 496°C .

3.3.8. Estudio de Adsorción de Nitrógeno

Durante el estudio de adsorción de Nitrógeno, el compuesto TiAcP muestra un área de BET de $4.3\text{m}^2/\text{g}$ con un volumen de microporo de $2 \cdot 10^{-4}\text{ml/g}$ y un diámetro de poro BET promedio de 29.3\AA . La isoterma de adsorción-desorción de N_2 presenta un comportamiento tipo II prácticamente sin histéresis (figura 3.26).

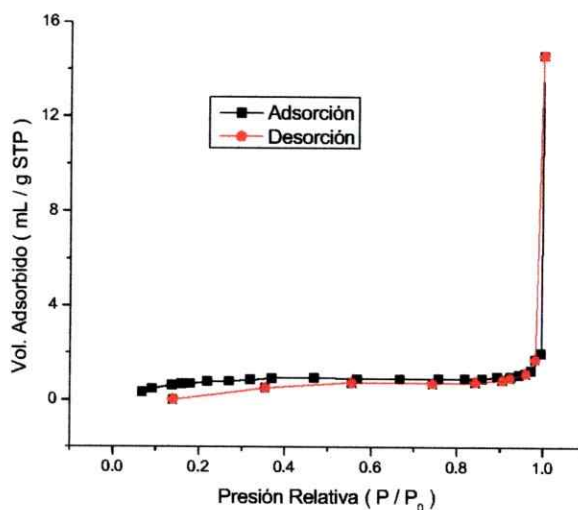


Figura 3.26. Isotherma de adsorción - desorción de N_2 para el compuesto TiAcP.

La baja área superficial de BET nos indica que el material es poco poroso y compacto, tal como se observa en las micrograffas SEM.

3.4. Caracterización del Compósito Lecitina-oxido de titanio (TiLec)

3.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)

En la figura 3.27 se compara el espectro de FT-IR del compuesto TiO_2 -Lecitina con el de la lecitina pura. Tanto la lecitina pura como el compuesto presentan las bandas típicas para los grupos CH_2 en cadenas hidrofóbicas a 3008 , 2925 y 2856cm^{-1} . Se observa en general que la formación del compuesto no produce cambios en la frecuencia de vibración en esos grupos. Sin embargo, se observan cambios significativos en la frecuencia de vibración asociadas a los grupos involucrados en cabeza polar de la lecitina.

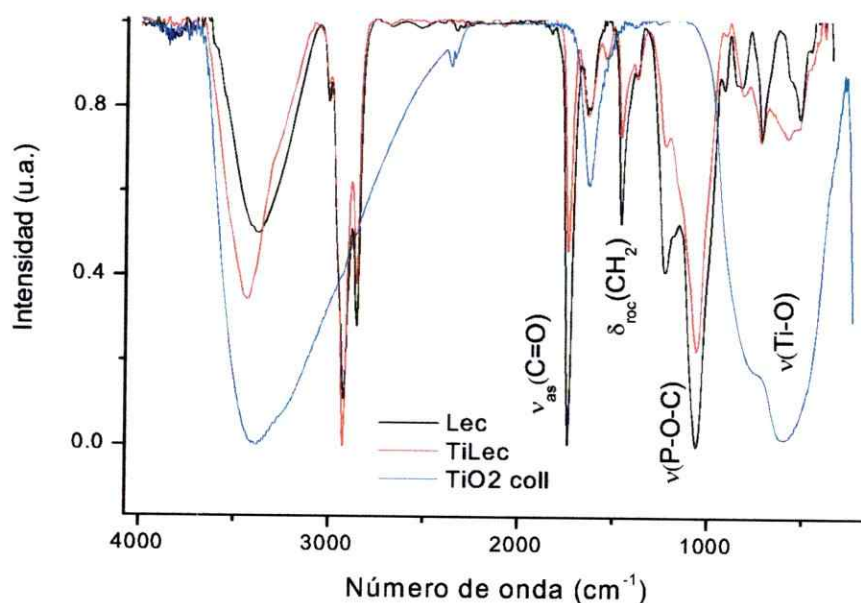


Figura 3.27. Comparación de espectros FT-IR normalizados del compuesto Lecitina- TiO_2 (TiLec) y de la lecitina de soya.

El modo $\nu(\text{C-N})$ en la lecitina a 1386cm^{-1} se desplaza a 1378cm^{-1} en el compósito; de igual manera la banda asignada al modo $\nu_s(\text{CC-N})$, se desplaza de los 831cm^{-1} en la lecitina al 821cm^{-1} en el compósito. El modo $\nu(\text{P=O})$ cambia la intensidad de la banda y también su posición de 1228cm^{-1} a 1226cm^{-1} en el compósito.

También el modo de vibración $\nu_{as}(\text{CO-C})$ sufre un cambio desde los 1174cm^{-1} hasta los 1157cm^{-1} y el modo $\delta_{sc/roc}(\text{CO})$ cambia levemente de los 723cm^{-1} a los 725cm^{-1} indicando que los grupos carboxílicos estarían interactuando con las láminas inorgánicas. Se aprecia también un cambio leve en el modo de vibración $\nu_{as}(\text{P-O-C})$, desde 1061cm^{-1} a 1058cm^{-1} ; además de la aparición de una banda pequeña en el espectro del compósito a 1548cm^{-1} que aún no se ha logrado asignar.

En el compósito TiLec se encuentra además una banda ancha, de poca intensidad y diferente a las bandas de la lecitina pura en este rango, centrada a 586cm^{-1} asignable a la vibración de estiramiento del enlace Ti-O-Ti. Otro cambio observable es la aparición de una banda a 3430cm^{-1} proveniente de enlaces O-H en el TiO_2 . Todos esos cambios están ubicados en los grupos polares de la molécula, lo que nos muestra que la interacción de la lecitina con la matriz inorgánica involucra al grupo fosfato y los grupos COO- . De estos análisis se puede concluir que en el compósito se producen interacciones que afectan los modos vibracionales de la cabeza polar de la lecitina y del TiO_2 , mientras que aquellos de las colas hidrofóbicas de la lecitina se encuentran entre las láminas de TiO_2 pero relativamente alejados de las mismas.

3.4.2. Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental se listan en la tabla 3.4. La relación molar obtenida a partir de los datos experimentales corresponde a fórmula

estequiométrica $(\text{TiO}_2)_3(\text{Lec})_1$. Una fracción importante de lecitina resulta resistente al proceso de hidrólisis y se mantiene en el compuesto donde regula la velocidad de hidrólisis y dirige estructuralmente la condensación de las unidades de TTIP y limita la hidrólisis.

Fórmula Propuesta	C		H		Ti		N	
	T.	E.	T.	E.	T.	E.	T.	E.
$(\text{TiO}_2)_3(\text{Lec})_1$	50.9	50.4	9.3	7.6	13.9	11.8	1.4	0.9

Tabla 3.4. Resultados del análisis elemental del compuesto TiLec. Se comparan los valores experimentales con los valores calculados para la fórmula propuesta.

Dada la relación molar, la estructura del sólido tiene tres grupos TiO_2 por cada molécula de lecitina. Por ello la formación de estructuras tridimensionales es en principio posible, sin embargo, los difractogramas del producto que se analizan en la sección siguiente excluyen esa posibilidad. La relativa baja relación molar de la lecitina observada y su eficiente efecto como protector de hidrólisis y director de estructura se puede comprender considerando el gran tamaño de la cabeza de la lecitina ($\sim 1300\text{\AA}^3$ vs. 250\AA^3 , calculado usando modelos de van der Waals, para la lecitina y un grupo OH respectivamente:) [33]; usando los radios atómicos de A. Gavezotti, [34].

3.4.3. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)

En la figura 3.28 se comparan los difractogramas de la lecitina de soya pura y del compuesto TiLec. Se conoce que la lecitina presenta un fase laminar en un amplio rango de concentraciones tanto en solventes acuoso como no polares; por ese motivo nos pareció adecuada como director estructural. Eso se refleja en el difractograma de la lecitina donde se observan reflexiones a ángulo bajo: 2.02° (43.7\AA), 2.82° (31.3\AA) y 3.14° (28.1\AA) indicando un estado meso-

estructurado. Estas reflexiones se modifican al formarse el compuesto TiLec, originando el producto una única reflexión a 2.66° (33.2\AA).

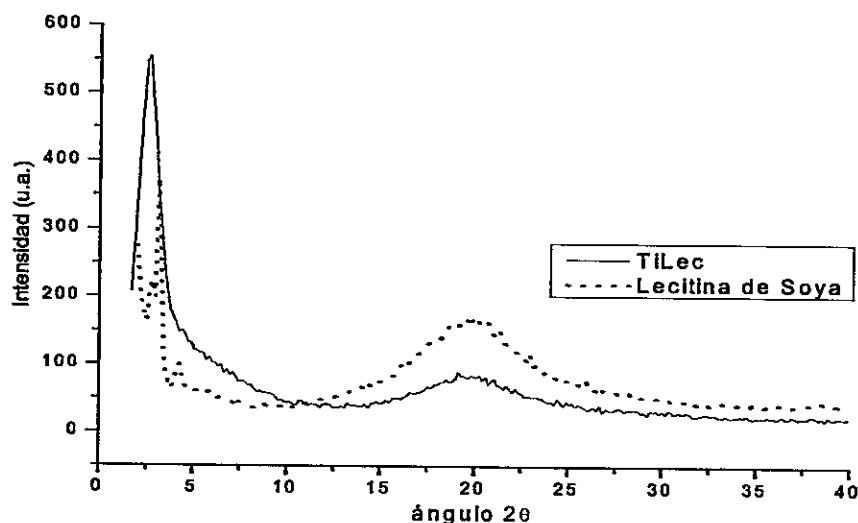


Figura 3.28. Diffractograma de la lecitina de soya y del compuesto TiLec entre 1.7° y 40° . A ángulos mayores a los 40° no se observa ninguna reflexión para el compuesto.

En este caso la distancia de separación interlamina en el compuesto TiLec es menor que la longitud de las moléculas del director estructural (lecitina). Esto se puede explicar si consideramos la relación estequiométrica determinada para este compuesto, titanio:lecitina (3:1), entre el peso de lecitina por átomo de titanio. Esta relación es 3 a 1, titanio a lecitina, y además, si consideramos el tamaño de la cabeza polar de la lecitina, podemos encontrar que la cabeza estaría ocupando una mayor área superficial de la red inorgánica, para aumentar su interacción con los átomos de Ti, esto obliga a que las colas se inclinen en un ángulo de 36.2° respecto a la normal de las láminas según un modelo geométrico. En la figura 3.29, se muestra un esquema de la orientación de las moléculas de lecitina dentro de las láminas de TiO_2 .

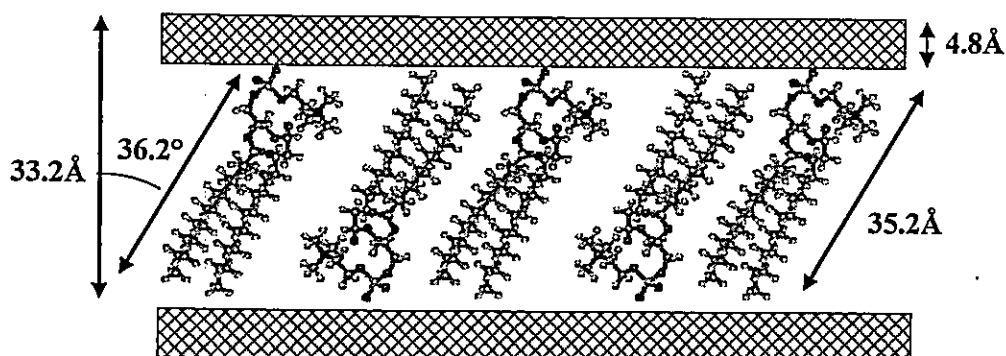


Figura 3.29. Modelo geométrico para explicar la orientación de las moléculas de lecitina dentro de las láminas de TiO_2 , construido utilizando la distancia interlaminar observada experimentalmente y el tamaño de las moléculas de lecitina calculada usando radios de van der Waals.

3.4.4. Microscopías Electrónicas de Barrido (SEM)

En las imágenes de microscopía de barrido se observaron grandes fragmentos de material. Estos fragmentos muestran bordes definidos y cortes extendidos. También se observan escalones, láminas levantadas, apilamiento de capas que atraviesan todo el fragmento y que son producto de las fracturas de los fragmentos (figura 3.30).

La presencia de líneas paralelas en todo el material indica que éste está constituido por placas y láminas [30].

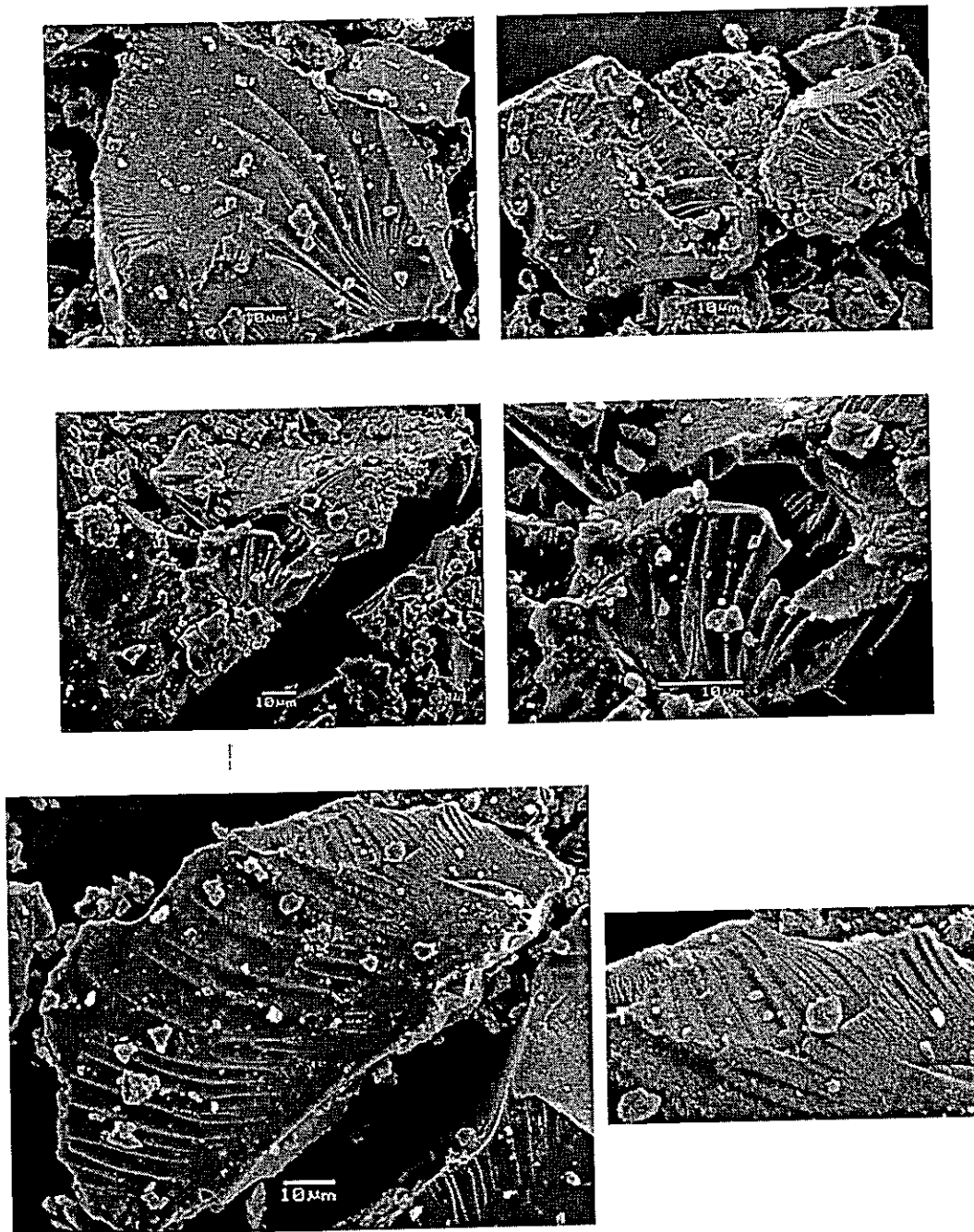


Figura 3.30. Microscopias de barrido electrónico del TiLec. La presencia de escalones y apilamiento de capas son notorios en toda la muestra.

3.4.5. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido y Termogravimetría

En la figura 3.31 se muestra el DSC y el TG para el compuesto TiLec en el rango de 30°C a 550°C. El TG muestra, entre los 30°C y los 180°C, una leve pérdida constante de masa (6%). Superado los 220°C se presenta una gran pérdida de masa, aproximadamente un 36% hasta los 335°C. A partir de 335°C hasta los 550°C se pierde masa de manera casi constante, sumando un total de 23% para este último paso.

En total existe una pérdida de masa entre los 50°C y los 550°C de un 63%, que es similar al porcentaje de material orgánico que contiene el compuesto TiLec según el análisis elemental). Lo anterior indica que el compuesto $(\text{TiO}_2)_3(\text{Lec})_1$ es estable hasta los 220°C. Así que toda la materia orgánica se pierde durante todo este rango de temperatura en diferentes mecanismos.

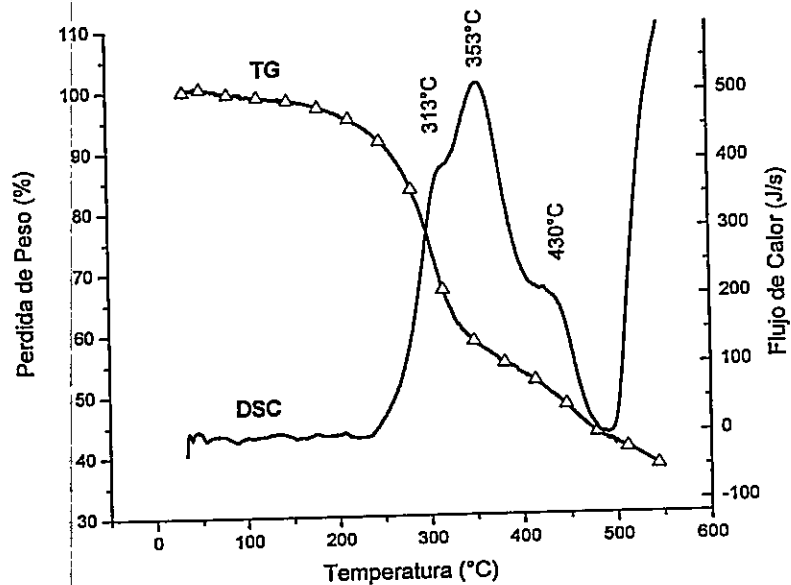


Figura 3.31. Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiLec. Atmósfera de N_2 . Rampa de calentamiento 10°C/min.

3.5. Caracterización del Compósito octil-oxo-óxido de titanio (TiOC8)

3.5.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)

En la figura 3.32, se muestran los espectros FT-IR del n-octanol, el TiO_2 coloidal y del compuesto TiOC8. En el espectro de FT-IR del TiOC8 se observa la presencia de material orgánico saturado que se refleja en las bandas características de los grupos CH_2 y CH_3 a 2956, 2925 y 2856cm^{-1} levemente desplazadas hacia mayores frecuencias respecto a las observadas en el octanol a 2954, 2923 y 2854cm^{-1} .

Además de esas bandas, en el n-octanol se presentan las bandas características del grupo alcohol: la banda del grupo OH formando puentes de hidrogeno asignada al modo $\nu(\text{O-H})$ a 3670 y 3330cm^{-1} una banda fuerte a 1386cm^{-1} que asignamos a la frecuencia de deformación dentro del plano $\delta_{\text{scroto}}(\text{O-H})$; bandas a 1050 y 989 y 894cm^{-1} correspondiente al enlace C-O y a la vibración de estiramiento $\nu(\text{CC-O})$. Al formarse el compuesto todas las bandas en que está involucrado el grupo hidróxilo desaparecen mientras que las bandas del enlace C-O modifican sus frecuencias y aumentan considerablemente de intensidad. Se observa la banda a 1533cm^{-1} del $\nu(\text{C-O})$ y otra a 1054cm^{-1} del $\nu(\text{CC-O})$. Esto indica que el enlace CO-H desaparece por cambio del átomo de hidrogeno por uno átomo de titanio durante la condensación. La aparición de una banda a 1101cm^{-1} , la cual asignamos al enlace Ti-O-C [29] nos indica que el grupo OH de la cabeza polar es reemplazado por un grupo O-Ti. Esto explicaría la modificación de las bandas del grupo hidróxilo y confirma la condensación con el TTIP.

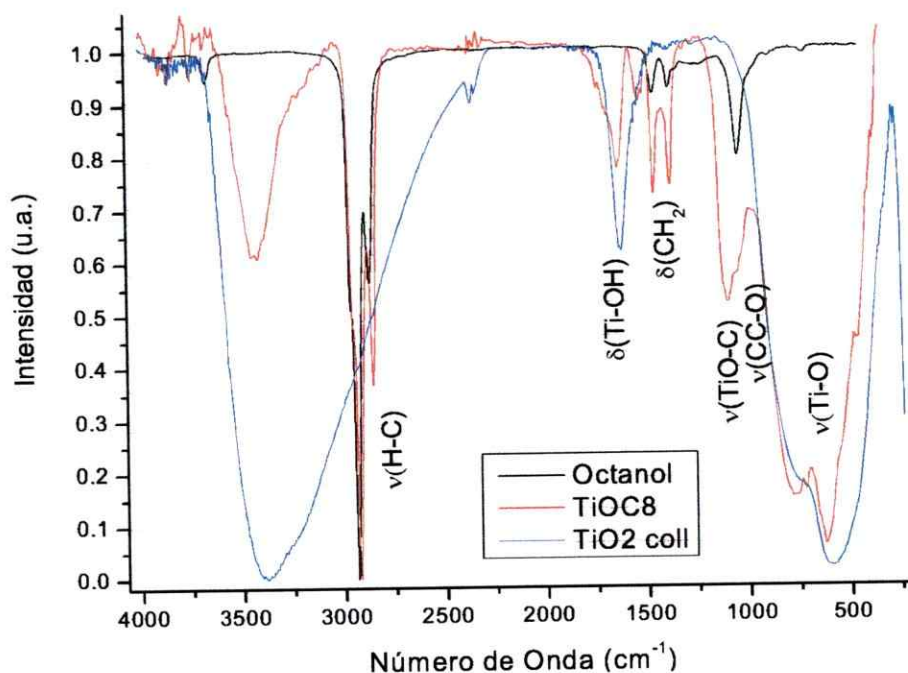


Figura 3.32. FT-IR del compuesto Octanol-TiO₂ (TiOC8) comparado con la Octanol. Se muestran los espectros normalizados.

Se aprecia una banda triple entre 900 y 400cm⁻¹, que corresponde a las vibraciones de estiramiento típicas en el TiO₂. Esas tres bandas pueden ser considerados como correspondientes a los enlaces Ti-O-Ti, Ti-O-C (octi-O-) y Ti-OH. Este último enlace se evidencia además por la banda a 1643cm⁻¹ correspondiente a la deformación de grupo Ti-OH δ(Ti-OH).

3.5.2. Espectro Raman del compuesto TiOC8.

El espectro Raman (figura 3.33) del compuesto TiOC8 mostró tres bandas de gran intensidad en el rango de los 150cm⁻¹ - 700cm⁻¹ que fueron asignadas a modos de vibración de tensión del TiO₂ (273, 441 y 614cm⁻¹). Las bandas de gran intensidad a 2893, 2853, 2721cm⁻¹ y de menor intensidad a 1295cm⁻¹ confirman la presencia de la cola hidrofóbica del octanol en el compuesto TiOC8.

También se encontraron las bandas del grupo polar a 1440 y 1067 cm^{-1} correspondiente al modo $\nu(\text{C-O})$.

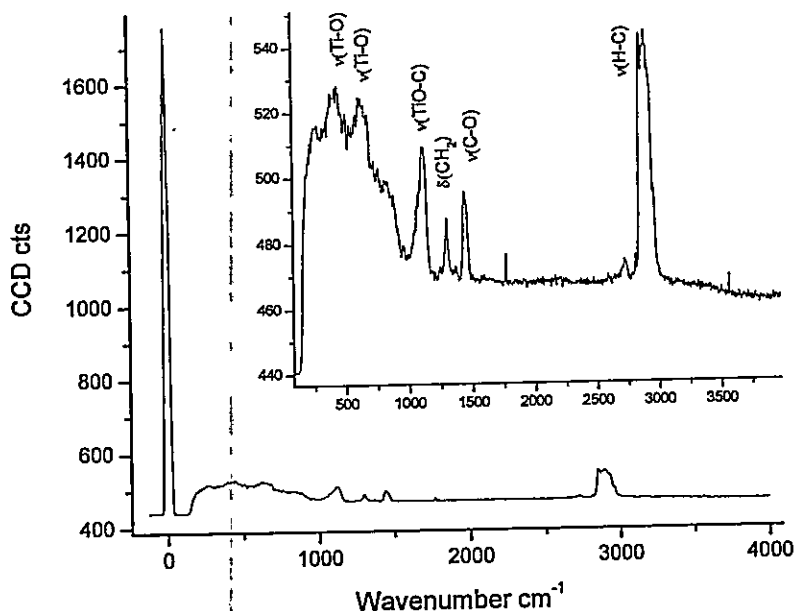


Figura 3.33. Espectro Raman del compuesto Octanol- TiO_2 (TIOC8)

También se encontraron una banda a 1112 cm^{-1} que se asignó a la vibración de tensión $\nu(\text{Ti-O-C})$ y que nos indica que la condensación del grupo polar con el TTIP involucra un enlace (Ti-O-C). Lo anterior confirma la condensación del octanol con el TTIP. En la tabla A.7 del anexo se muestran todas las frecuencias de vibración y los modos normales asignados.

3.5.3. Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental del producto se listan en la tabla 3.5. La relación molar obtenida a partir de los datos experimentales corresponde a fórmula estequiométrica $(\text{TiO}_2)_{1-(\text{OC}_8)_{0.6} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}}$. Esto indica que existe una

relación de Ti:OC8 (OC8 = octil-o-) igual a 1:0,6 menor a la relación de partida durante la síntesis (1:1).

Fórmula Propuesta	C		H		Ti	
	T.	E.	T.	E.	T.	E.
$(\text{TiO}_2)_1-(\text{OC}_8)_{0.6} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$	37.0	37.0	6.8	8.5	31.1	32.7

Tabla 3.5. Resultados del análisis elemental del compuesto TiOC8. Se comparan los valores experimentales con los valores calculados para la fórmula propuesta.

Esto demuestra que, a pesar que la hidrólisis es un proceso fuerte, una fracción del ligando orgánico logra mantenerse. Esta fracción basta para que cumpla su función como director estructural de las unidades de TTIP modificadas.

Sí consideramos que los sitios reactivos frente a la hidrólisis-condensación son los grupos iso-propóxidos, estos resultados están de acuerdo con el modelo del precursor del TiOC8 donde un grupo i-propoxido es sustituido por un grupo octil-o-. Ya que la relación Ti:OC8 es 1 a 0,6, la estructura del sólido debe tener aproximadamente un grupo octilo por cada dos átomos de Ti. Por lo anterior podemos considerar que no se obtiene una estructura en "bulk"; esto es, que no se origina un crecimiento en 3D. Ello se reflejaría en el patrón XRD.

3.5.4. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)

La difracción de rayos X para polvo del producto TiOC8 muestra una sola reflexión a ángulos bajos, figura 3.34. Esa reflexión, a 3.46° que corresponde a una distancia de 25.5 Å, indica un ordenamiento mesoestructurado. La ausencia de otras reflexiones muestra que no existen otras fases en este producto. El perfil del difractograma es típico de materiales laminares en que la distancia observada, 25.5 Å, puede considerarse como la distancia entre las láminas. En

el difractograma se observa además un hombro que coincide con la reflexión Q_{002} (6.7° , 13.1 \AA) lo que confirma la naturaleza laminar del compuesto TiOC8 .

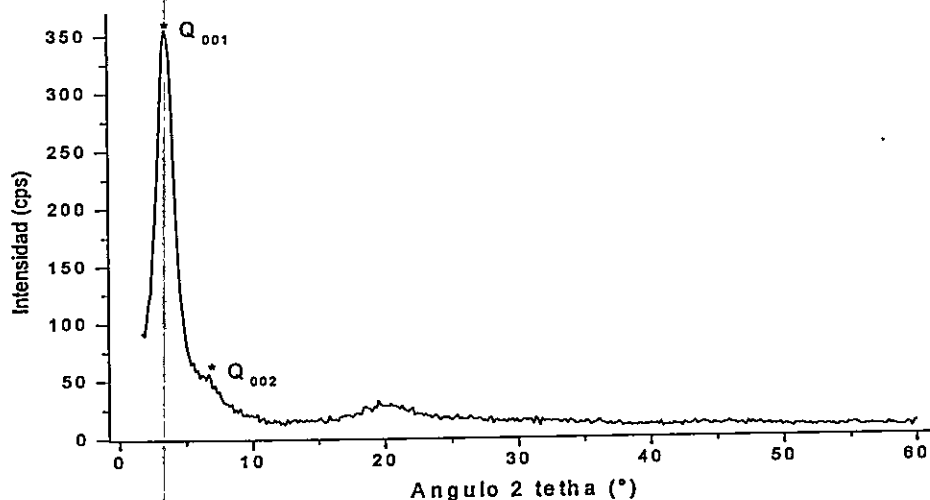


Figura 3.34. Difractograma de polvo del compuesto TiOC8 . A ángulos mayores a los 10° no se observan reflexiones el compuesto. La señal ancha en 20° es debida a la señal de fondo del equipo.

A partir de un modelo usando esferas radios de van der Waals, obtuvimos una longitud de la molécula del n-octanol de 11.6 \AA ; esta distancia sugiere que, al igual que en casos anteriores, se consideraron una bicapa de radicales orgánicos sobre la superficie de TiO_2 . Si consideramos una capa de TiO_2 de un espesor de 4.8 \AA , obtenemos una distancia de separación periódica teórica entre capas de TiO_2 de 28 \AA . Esta distancia es un poco mayor que la separación obtenida del difractograma (25.5 \AA), ello nos sugiere que estamos efectivamente ante una bicapa de radicales $-\text{O}$ -octilo en la que éstos se interpenetran en cerca de 3 \AA . El modelo de este compuesto se presenta en la figura 3.35.

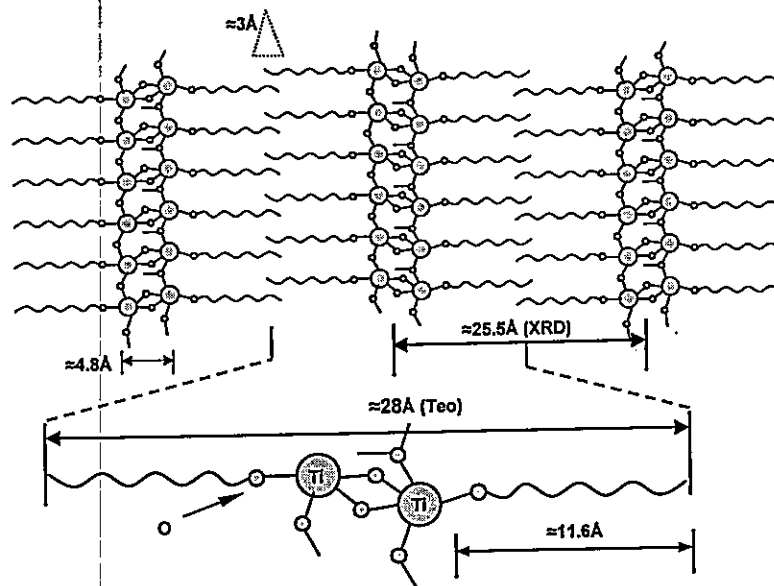


Figura 3.35. Valores teóricos de las distancias obtenidas según el modelo de esferas de van der Waals para el compuesto TiOC8 y comparados con el valor del XRD.

3.5.5. Microscopías Electrónicas de Barrido (SEM)

En las imágenes de microscopía de barrido se observaron grandes fragmentos de material. Estos fragmentos muestran bordes definidos y cortes extendidos. También se observan escalones, láminas levantadas, apilamiento de capas que atraviesan todo el fragmento y que son producto de las fracturas de los fragmentos (figura 3.36).

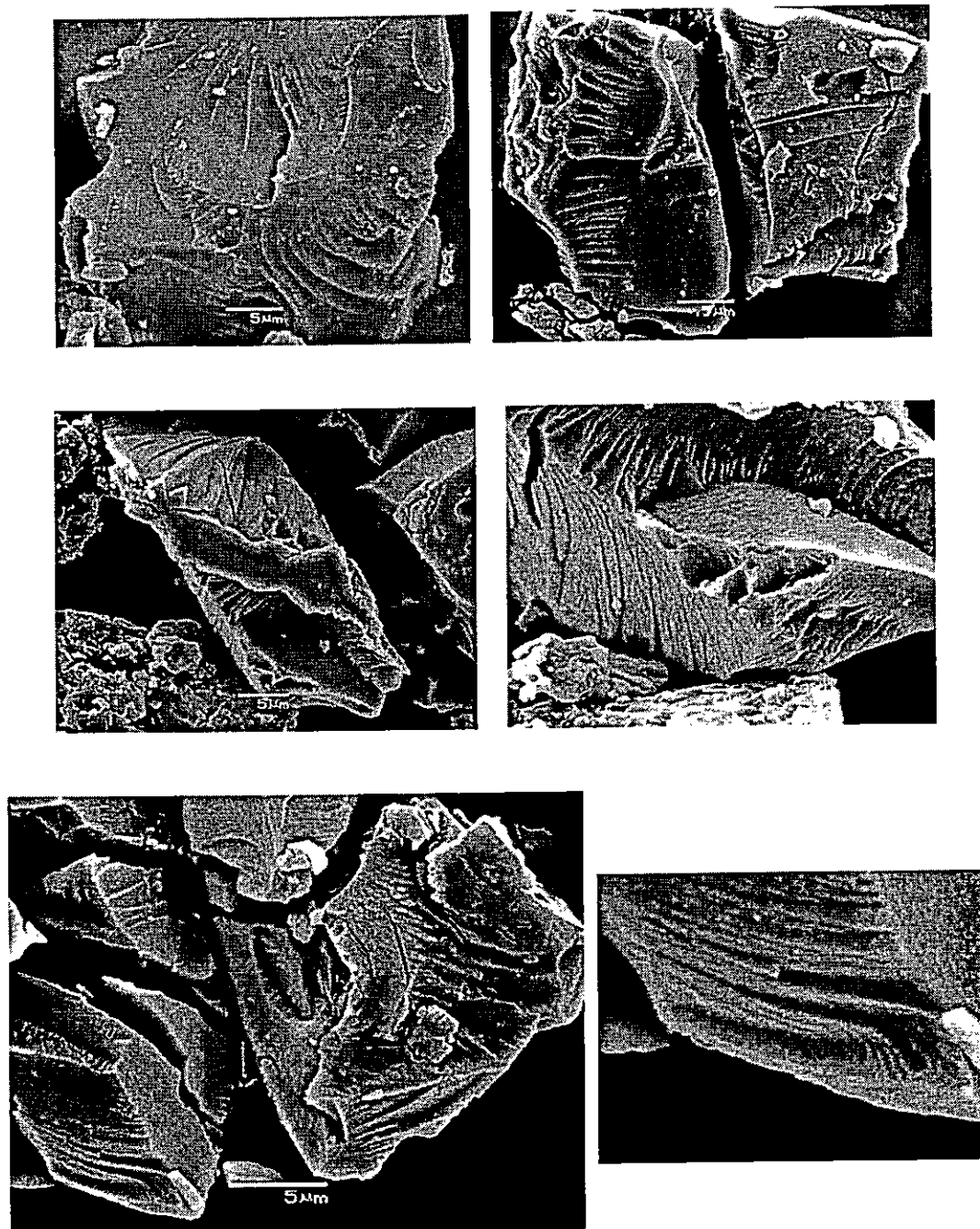


Figura 3.36. Microscopias de barrido electrónico del TiOC8. La presencia de escalones y apilamiento de capas es notorio en toda la muestra del material.

La presencia de líneas paralelas en todo el material indica que esta constituido por placas y laminas, es decir, que el material tiene una naturaleza laminar [30].

3.5.6. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido

En la figura 3.37 se muestra el DSC para el compuesto TiOC8 en el rango de temperatura 30-550°C. El DSC presenta tres procesos importantes, un pico endotérmico a 119.6°C, otro pico grande a 314°C y un pico exotérmico a 395.8°C. Suponemos que el pico exotérmico se debe a una transición de fase, posiblemente a la formación de anatasa.

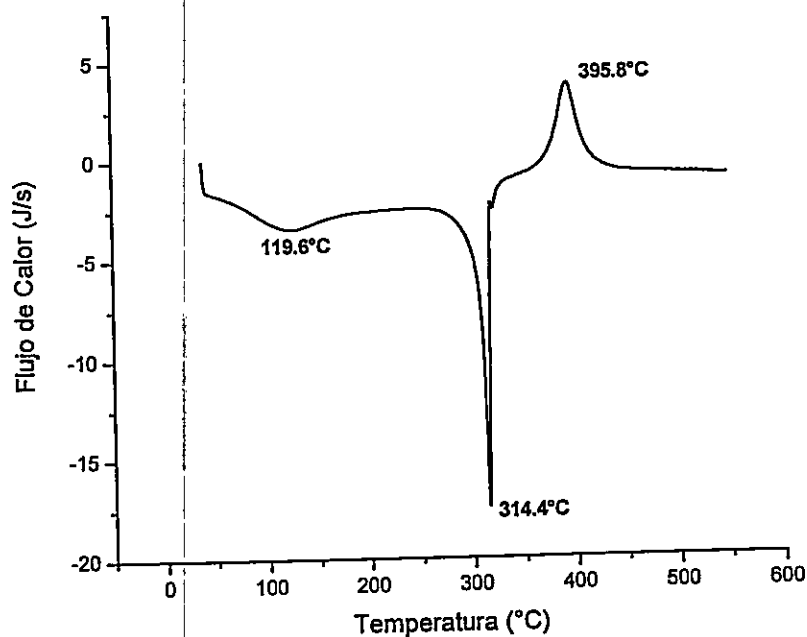


Figura 3.37. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiOC8. Atmósfera de N₂. Rampa de calentamiento 10°C/min.

3.6 Caracterización del Compósito octil-tiolato-oxido de titanio (TiSC8)

3.6.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)

En la figura 3.38, se muestran los espectros FT-IR del 1-octanotiol, el TiO_2 coloidal y del producto de reacción que hemos denominado TiSC8. En el espectro de FT-IR del TiSC8 se observa la presencia de material orgánico saturado por las bandas características de los grupos CH_2 y CH_3 a 2965 , 2917 y 2859cm^{-1} levemente corridas a mayores frecuencias, que las observadas en el 1-octanotiol a 2966 , 2934 y 2866cm^{-1} .

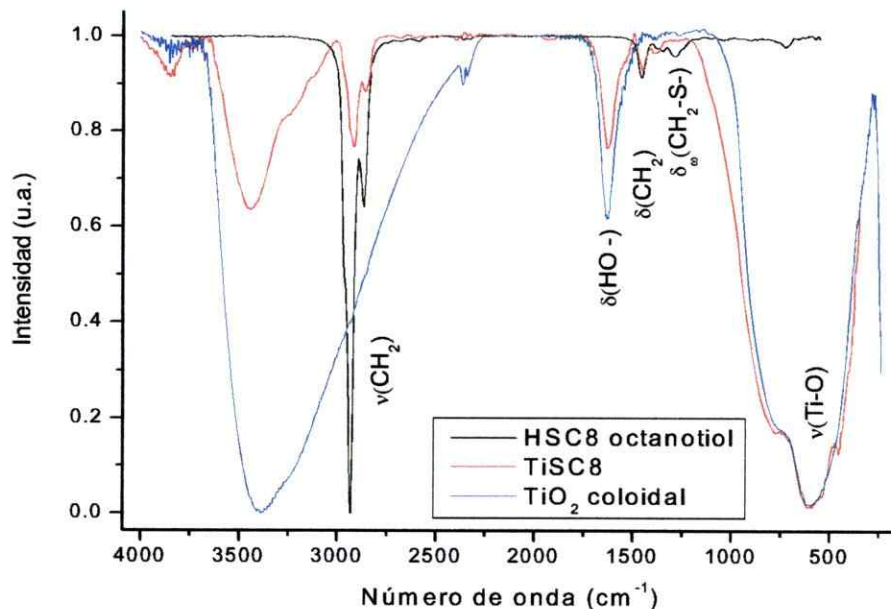


Figura 3.38. Comparación de los espectros FT-IR normalizados del producto TiSC8 y del octanotiol.

Además de estas bandas, en el espectro del 1-octanotiol se observan las bandas relacionadas con el grupo mercapto: la banda del grupo SH asignada al modo $\delta_{\text{roc}}(\text{S-H})$ a 726cm^{-1} y la banda de deformación del CH_2 unido al átomo de azufre a 1289cm^{-1} asignado el modo $\delta_{\text{w}}(-\text{CH}_2-\text{S})$. Estas bandas desaparecen o

su intensidad es muy débil para ser detectados en el espectro del producto TiSC8. La baja intensidad de las bandas de la cadena alifática cerca de los 3000cm^{-1} indica también que la cantidad de 1-octanotiol es pequeña. Ello se corrobora mediante el análisis elemental del producto.

Aparece también una banda tanto en el compuesto como en el TiO_2 coloidal se observa bandas a 1627 y 1635cm^{-1} respectivamente que pueden ser atribuidas a grupos OH sobre la superficie del TiO_2 [29]; que hemos asignado al modo $\delta(\text{Ti-OH})$. En contraste con la intensidad de las bandas del alcanotiol, se aprecia una banda triple de gran intensidad entre 900 y 400cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de estiramiento típicas de los enlaces Ti-O-Ti , Ti-OH y Ti-O-S en el TiO_2 .

3.6.2. Análisis elemental

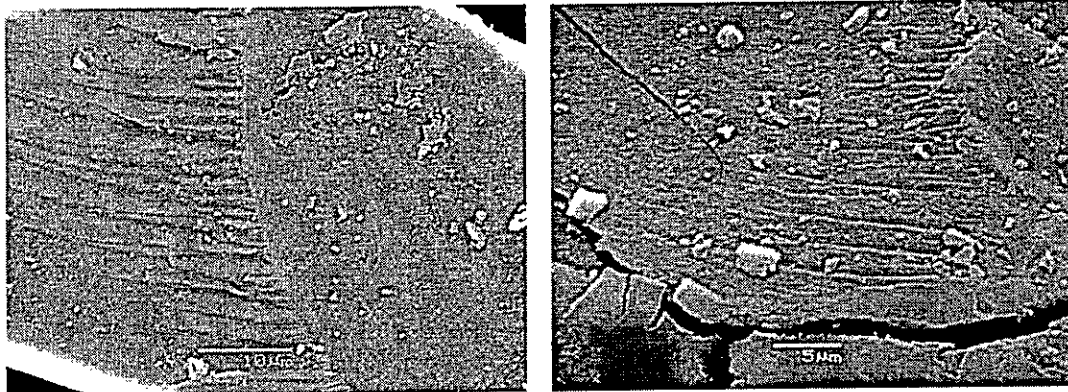
La composición porcentual muestra que gran parte del octanotiol no queda retenido en el producto tras la el proceso de hidrólisis. La muestra continúa siendo mayoritariamente TiO_2 ; éste sin embargo queda relativamente estructurado. El análisis elemental indica que el producto retiene sólo un 7.7% de material orgánico; esto es, aproximadamente una molécula de tiol por cada 20 de TiO_2 .

3.6.3. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)

El difractograma no mostró ninguna reflexión en todo el rango de medida (1.7° a 90°), indicando que era completamente amorfo. Si bien podemos considerar que la polimerización del TTIP genera un sólido amorfo, este podría sin embargo estar formado por láminas pero apiladas con una coherencia tan baja que no puede ser detectada por difracción de rayos X.

3.6.4. Microscopías Electrónicas de Barrido (SEM)

En las imágenes de microscopía de barrido se observaron grandes fragmentos de material (figura 3.39. Estos fragmentos muestran bordes definidos y cortes extendidos. También se observan escalones, láminas levantadas, apilamiento de capas que atraviesan todo el espécimen y que son producto de las fracturas de los fragmentos). La presencia de líneas paralelas en todo el material indica que esta constituido por placas y láminas, es decir, que el material podría tener una naturaleza laminar [30].



(Cont.)

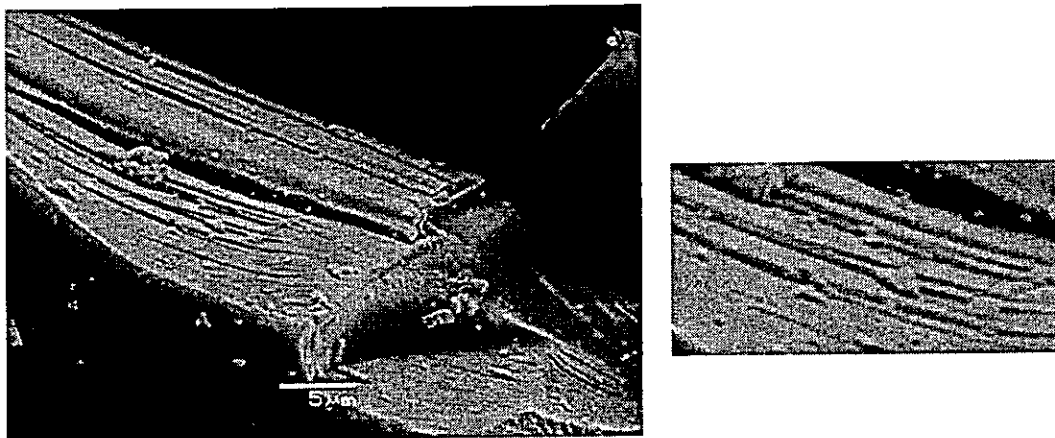


Figura 3.39. Microscopías de barrido electrónico del TiSC8. La presencia de escalones y apilamiento de capas es notorio en toda la muestra del material.

3.7. Caracterización del Compósito Hexadecilamina-óxido de titanio (TiHDA)

3.7.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)

En la figura 3.40 se compara el espectro de FT-IR del compósito TiHDA con aquel de la amina pura. Tanto la HDA pura como el compósito presentan las bandas típicas de los grupos CH_2 de las cadenas hidrofóbicas. En la HDA a 2954 , 2919 y 2850cm^{-1} en tanto en el compósito TiHDA a 2956 , 2919 y 2851cm^{-1} respectivamente. Se observa que en general no existen cambios en la frecuencia de vibración para los grupos que conforman las colas hidrofóbicas de la HDA. La presencia de esas bandas sirve sin embargo para confirmar su presencia en el compósito.

Se observan cambios significativos en la frecuencia de vibración para el grupo que constituye la cabeza polar de este surfactante, $-\text{NH}_2$. Primero la banda de estiramiento simétrico del enlace $\text{N}-\text{H}$ ($\nu_s(\text{NH}_2)$, 3332cm^{-1}) se desplaza a 3392cm^{-1} en el TiHDA; la banda de estiramiento asimétrico ($\nu_{as}(\text{NH}_2)$, 3259cm^{-1}) en la HDA pura se corre a 3338cm^{-1} en el compósito, la banda de deformación dentro en el plano $\delta_{roc/sc}(\text{NH}_2)$ a 1157cm^{-1} se corre a 1153cm^{-1} ; la banda de deformación de tijera $\delta_{sc}(\text{N}-\text{H})$ de 1647cm^{-1} se desplaza a 1641cm^{-1} en el TiHDA y la banda de deformación fuera del plano $\delta_{lw}(\text{NH}_2)$ a 721cm^{-1} aparece a 729cm^{-1} en el Producto. Respecto al enlace $\text{C}-\text{N}$, la banda del estiramiento $\nu(\text{C}-\text{N})$ a 1037cm^{-1} en la HDA se desplaza a 1057cm^{-1} en el TiHDA. Con tal comportamiento es fácil concluir que existe una interacción entre el grupo amino y el átomo de Ti.

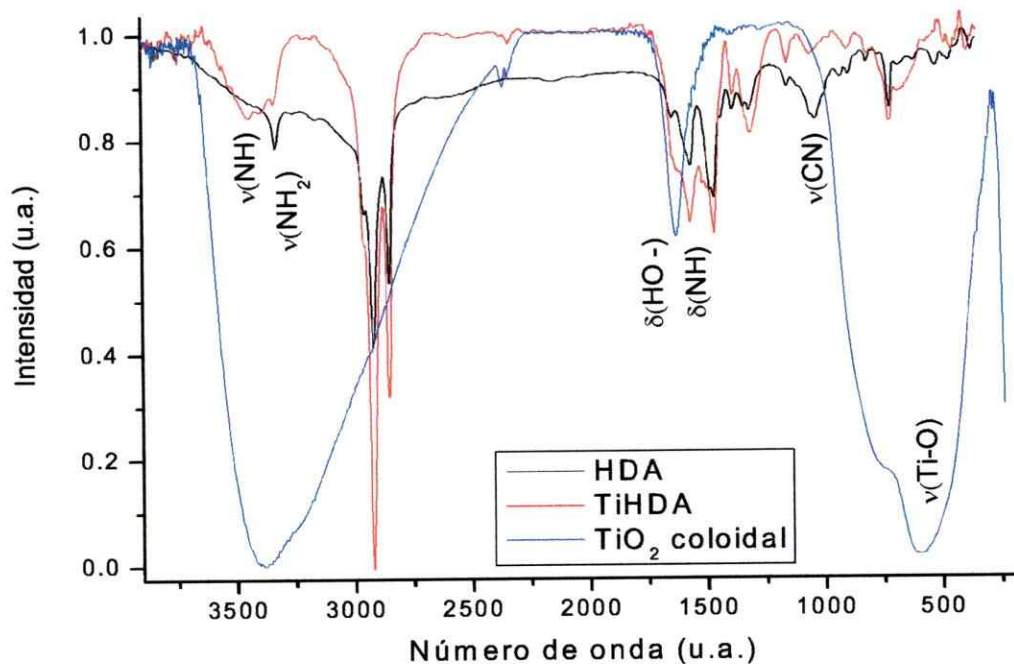


Figura 3.40. Comparación del espectro FT-IR normalizado del compuesto hexadecilamina-TiO₂ (TiHDA) con el de la hexadecilamina.

Además de lo anterior, el compuesto TiHDA presenta una banda a 3442cm^{-1} que asignamos a la frecuencia de vibración de estiramiento del enlace OH ($\nu(\text{O-H})$). Es evidente que este grupo OH no proviene de la HDA. Como esta banda si está presente en el TiO₂ coloidal, podemos suponer que se trata de los grupos OH superficiales: ello también está de acuerdo con el aumento de la intensidad de la banda a 1641cm^{-1} que es atribuible a la frecuencia de vibración $\delta(\text{Ti-OH})$. Esto se puede confirma por análisis elemental que se comenta más adelante.

La contribución inorgánica es también detectable en espectro IR del compuesto TiHDA. Una banda ancha de poca intensidad y diferente a las bandas de la hexadecilamina en este rango que puede ser considerada como la vibración de estiramiento del enlace Ti-O-Ti aparece en el espectro del compuesto centrada a 684cm^{-1} .

3.7.2. Espectro Raman del compuesto TiHDA.

El espectro Raman (figura 3.41) del TiHDA muestra tres bandas de gran intensidad en el rango $150\text{-}500\text{cm}^{-1}$ que son asignadas a modos de vibración de tensión del TiO_2 (450 , 387 y 298cm^{-1}). Las bandas de gran intensidad a 2879 , 2850 , 2728cm^{-1} y de menor intensidad a 1295cm^{-1} y 1435cm^{-1} confirman la presencia de la cola hidrofóbica de la HDA en el compuesto TiHDA.

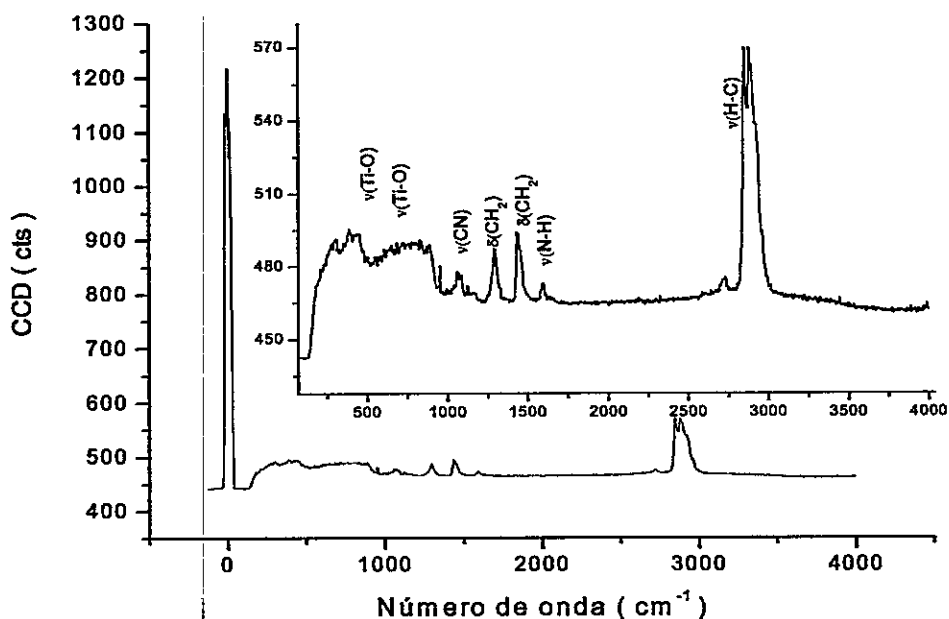


Figura 3.41. Espectro Raman del compuesto Hexadecilamina- TiO_2 (TiHDA)

También se observan las bandas del grupo polar: $\delta(\text{N-H})$ a 1595cm^{-1} y $\nu(\text{C-N})$ a 1062cm^{-1} . En la figura 3.41 se indican todas las frecuencias de vibración observadas en este sistema así como los modos normales que les hemos asignado.

3.7.3. Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental se listan en la tabla 3.6. La relación molar obtenida a partir de los datos experimentales concuerdan con los correspondientes a fórmula estequiométrica $(\text{TiO}_2)_1-(\text{HDA})_{0.7} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$. En este compósito existe así una relación de Ti:HDA 1:0,7. Esto muestra que una fracción importante del director estructural se mantiene en el compósito resistiendo la hidrólisis.

Fórmula Propuesta	C		H		Ti		N	
	T.	E.	T.	E.	T.	E.	T.	E.
$(\text{TiO}_2)_1-(\text{HDA})_{0.7} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$	47.0	47.6	10.1	11.1	16.3	16.7	3.4	3.1

Tabla 3.6. Resultados del análisis elemental del compósito TiHDA. Los valores experimentales se comparan con los valores calculados para la fórmula propuesta.

Ese grado de ocupación de los sitios sobre el titanio es sin embargo suficiente para que la amina limite la velocidad de hidrólisis y oriente estructuralmente las unidades de TTIP que participan en el proceso de condensación.

3.7.4. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)

En la comparación de los difractogramas de rayos X de polvo de la hexadecilamina y del compósito TiHDA (figura 3.42), se aprecia que cuando se forma el compósito TiHDA desaparecen todas aquellas reflexiones que se observan en la amina a ángulos mayores a los 4° . Esto indica, por un lado, que desaparece la fase correspondiente al surfactante y se forma una nueva fase mesoestructurada con una reflexión a 2.34° (37.75\AA); además, de esa reflexión,

se observa a 4.42° (19.99\AA) un hombro que coincide con la reflexión Q_{002} confirmando la naturaleza laminar del compuesto TiHDA.

A partir de un modelo molecular, estimamos una longitud para la molécula de hexadecilamina de 21.7\AA ; esa magnitud sugiere que, al igual que en casos anteriores, se debe considerar la formación de una bicapa de radicales orgánicos sobre la superficie de TiO_2 . Si consideramos una capa de TiO_2 de un espesor de 4.8\AA , obtenemos una distancia periódica de separación entre capas de TiO_2 teórica de 48.2\AA , la que es considerablemente mayor que la separación experimental obtenida del difractograma del compuesto TiHDA (37.8\AA); ello nos sugiere que estamos efectivamente ante una bicapa de hexadecilamina en la que las cadenas se interpenetran en cerca de 5.6\AA . Un modelo de este compuesto se ilustra en la figura 3.43.

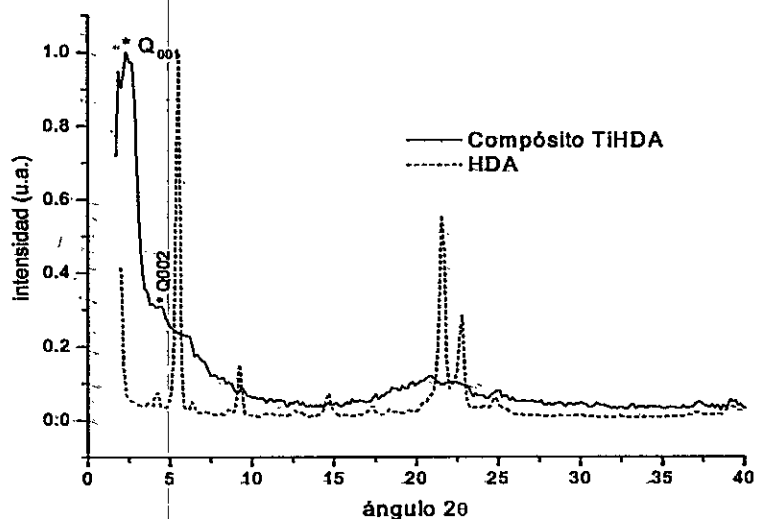


Figura 3.42. Difractogramas de la hexadecilamina (HDA) y del compuesto TiHDA entre 1.7° y 40° . El compuesto no presenta reflexiones a ángulos mayores de 40° .

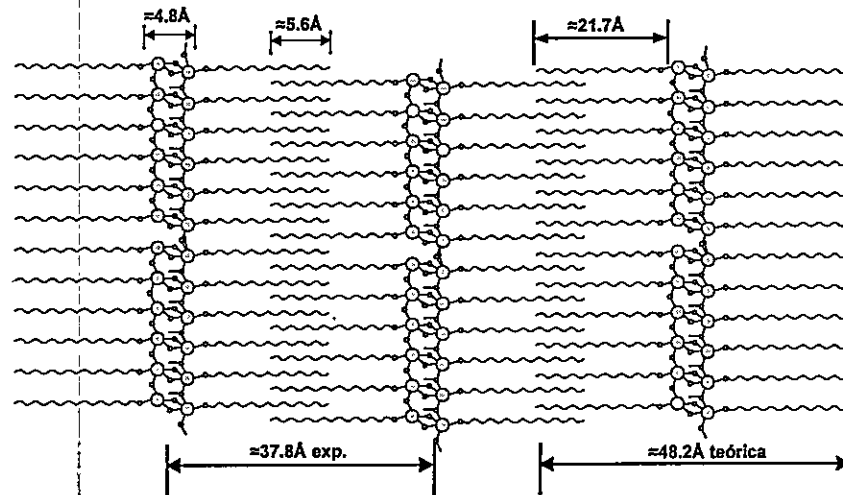


Figura 3.43. Valores de las distancias interlaminares obtenidos de un modelo molecular del compuesto TIHDA y su comparación con el valor obtenido experimentalmente por XRD.

3.7.5. Microscopías Electrónicas de Barrido (SEM)

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observaron grandes fragmentos de material. Estos fragmentos muestran bordes definidos y cortes extendidos. También se observan escalones, láminas levantadas, apilamiento de capas que atraviesan todo el fragmento y que son producto de fracturas el material (figura 3.44).

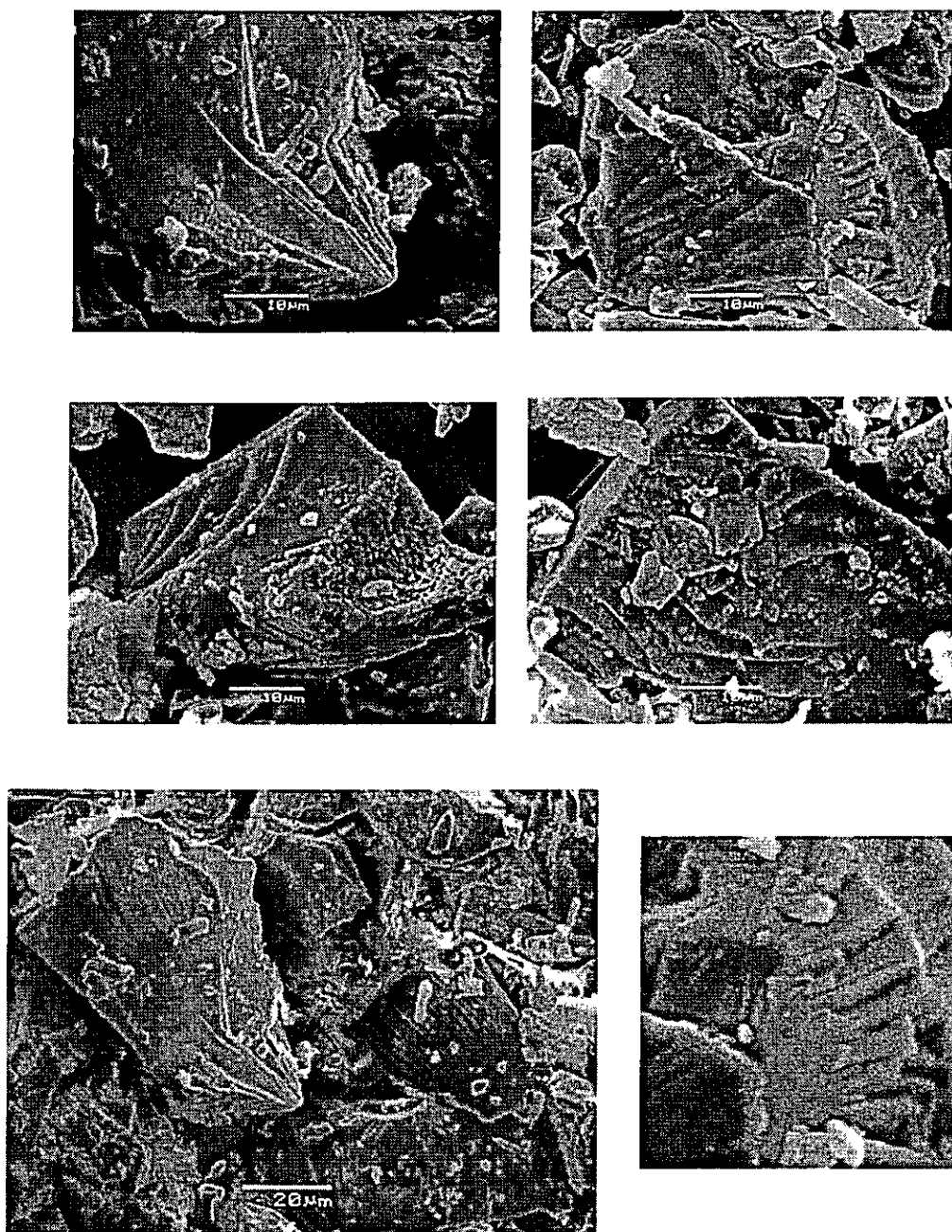


Figura 3.44. Microscopias de barrido electrónico del TiHDA. La presencia de escalones y apilamiento de capas es notorio en toda la muestra del material.

La presencia de líneas paralelas en todo el material indica que éste estaría constituido por placas y laminas; es decir, que el material tendría una naturaleza laminar [30].

3.7.6. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido y Termogravimetría

En la figura 3.45 se muestran el DSC y el TG para el compuesto TiHDA en el rango de 30°C a 550°C. El TG muestra que entre los 30°C y los 111°C se produce una leve pérdida constante de masa (5%). Desde los 111°C hasta los 250°C se produce una significativa pérdida de masa, aproximadamente un 37%. A partir de 250°C y hasta los 400°C se pierde masa de manera casi constante, con un total de 10% y finalmente, en el último paso se pierde un 17% hasta los 550°C. En total durante el procesos; esto es entre los 50°C y 550°C, se produce una pérdida de masa de un 69%, que es similar al porcentaje de material orgánico considerado en la formula propuesta para el TiHDA en base al análisis elemental $((\text{TiO}_2)_{1.7}(\text{HDA})_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_2)$. Lo anterior indica que el compuesto TiHDA tal como se prepara es totalmente estable hasta los 120°C

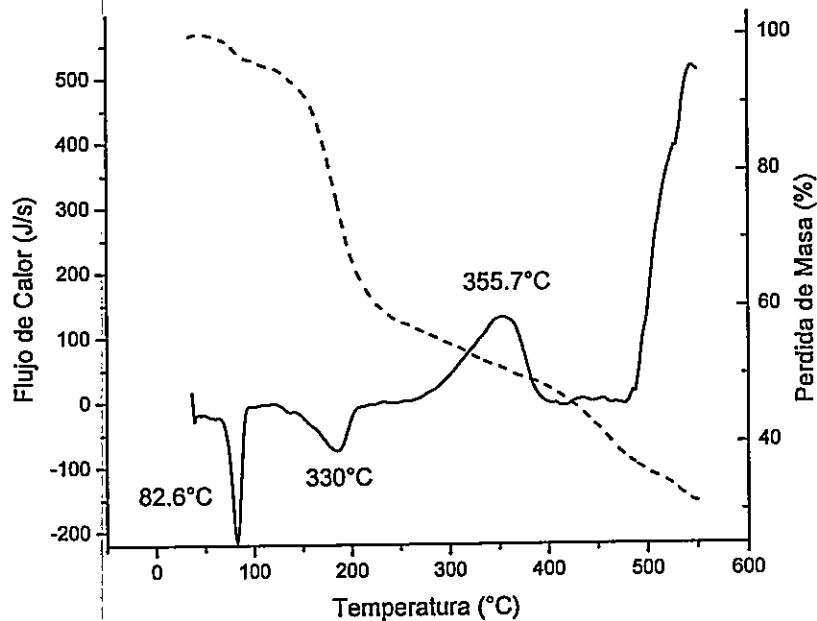


Figura 3.45. Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiHDA. Atmósfera de N_2 . Rampa de calentamiento $10^\circ C/min$.

El DSC presenta cuatro procesos importantes, un pico endotérmico a $82.6^\circ C$, otro endotérmico a $330^\circ C$ y un pico exotérmico a $355.7^\circ C$. Luego de esto se presenta un pico exotérmico muy grande casi al final del rango de medida.

3.8. Caracterización del Compósito Acetato-óxido de titanio (TiAAc)

3.8.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)

En la figura 3.46, se muestran los espectros FT-IR del ácido acético, del TiO_2 coloidal y del compuesto TiAAc. En el espectro del ácido acético se observan las bandas del grupo carboxílico: una banda intensa y centrada en 3097cm^{-1} , asignable al O-H, que está acompañada de bandas menores. La mayor de ellas a 2676cm^{-1} ; una banda intensa a 1708cm^{-1} que asignamos a la frecuencia de

estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$; bandas a 1513 , 1283 y 1049cm^{-1} que involucran al enlace $\text{C}-\text{O}$; y a 1411cm^{-1} una banda asignable al acoplamiento de los modos $\nu(\text{C}-\text{O})$ y $\delta(\text{O}-\text{H})$; a 932cm^{-1} aparece una banda correspondiente a la deformación del enlace intramolecular $(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$ (puente de hidrógeno), y, por último, la banda a 627cm^{-1} correspondiente al modo $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$.

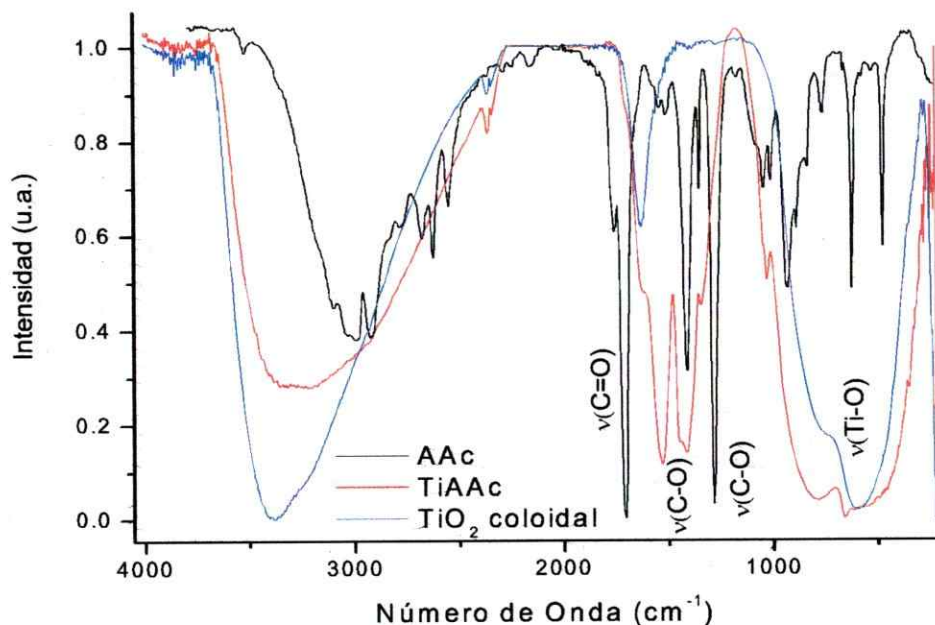


Figura 3.46. Comparación de los espectros FT-IR normalizados del compuesto ácido acético- TiO_2 (TiAAc) y del ácido acético.

Debido a que la estructura del ácido acético contiene pocos átomos, prácticamente todos los enlaces de la molécula sufren la influencia de la interacción con el óxido. Por ello, todas sus bandas de absorción vibracionales se modifican al estar en el compuesto TiAAc. Primero las bandas a frecuencias mayores que 2500cm^{-1} asignables al estiramiento del $\text{O}-\text{H}$ se reducen a una sola banda ancha centrada en 3203cm^{-1} . La banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1708cm^{-1} de gran intensidad en el ácido, desaparece completamente, mientras que la banda débil $\nu(\text{C}-\text{O})$ a 1513cm^{-1} se corre hasta los 1529cm^{-1} aumentando notoriamente su

intensidad. Además, de esas bandas se observan modificaciones en las frecuencias de vibración de todo el grupo $-\text{COO}^-$. Estas evidencias nos permiten suponer que la condensación entre el ácido acético y el TTIP fue efectiva y, también, que ello ocurre en los enlaces $\text{CO}-\text{H}$ y $\text{C}=\text{O}$, con formación de dos enlaces $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$. Esta condensación afectaría toda la molécula, pero predominantemente a las frecuencias de vibración de los enlaces $\text{C}-\text{O}$.

La presencia de la banda a 1624cm^{-1} indica que hay agua adsorbida en la superficie en el compuesto TiAAc, ya que existirían grupos OH enlazados directamente al Ti; estos grupos OH aparecen en los resultados de los análisis elementales como moléculas de agua. Además se observa en el compuesto TiAAc una banda triple entre 900 y 400cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de estiramiento típicas en el TiO_2 . Estas bandas muestran tres diferentes tipos de enlace $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$.

3.8.2. Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental se listan en la tabla 3.7. La relación molar obtenida a partir de los datos experimentales corresponde a la fórmula estequiométrica $(\text{TiO}_2)_1-(\text{AAc})_{0.4}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esto indica que en el producto existe una relación de Ti:AAc (AAc = acetato) 1:0,4. A pesar que la hidrólisis es un proceso fuerte, una pequeña fracción del ligando orgánico logra mantenerse en el compuesto. Esta fracción sin embargo hace que éste ligante del titanio, resistente a la hidrólisis, pueda funcionar como director estructural de las unidades de TTIP modificadas.

Fórmula Propuesta	C		H		Ti	
	T.	E.	T.	E.	T.	E.
$(\text{TiO}_2)_1-(\text{AAc})_{0.4}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.9	7.0	3.7	2.4	34.3	35.5

Tabla 3.7. Resultados del análisis elemental del compuesto TiAAc. Los valores experimentales se comparan con los valores calculados para la fórmula propuesta.

Si consideramos que los sitios reactivos frente a la hidrólisis-condensación son los grupos iso-propóxidos, estos resultados concuerdan con el supuesto en el precursor del TiAAc en que un grupo i-propóxido es sustituido por un grupo acetato.

3.8.3. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)

Este perfil (figura 3.47) muestra que el compuesto TiAAc tiene poca cristalinidad con una baja cantidad de cuentas. Sin embargo, se observa una línea relativamente bien definida que indica una distancia máxima de separación entre "planos" de 17.5Å (5.06°) que puede asignarse a una reflexión 001. La polimerización del precursor de TiAAc produce una matriz inorgánica desordenada posiblemente debido a la corta longitud del grupo acetato que no puede dirigir con mucho éxito la orientación de las moléculas durante la polimerización.

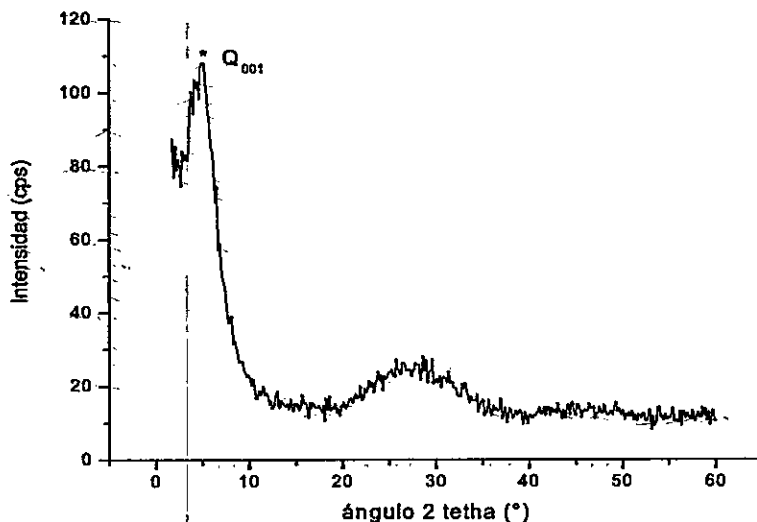


Figura 3.47. XRD del compuesto TiAAc obtenido de la condensación del TTIP con el ácido acético.

La construcción de un modelo molecular adecuado indica que la longitud de la molécula del ácido acético es 3.3\AA , lo que permite considerar la formación de una bicapa de radicales acetato sobre la superficie de TiO_2 . Si consideramos que una capa de TiO_2 tiene un espesor de 4.8\AA , se obtiene una distancia de separación teórica entre las capas de TiO_2 de 11.4\AA . Esta distancia de separación teórica es menor que la separación correspondiente en el compuesto TiAAc (17.5\AA); por ello se debería considerar algún factor que haga aumentar la separación. Se podría suponer, así, que las moléculas de agua, detectadas por el análisis elemental, pueden estar ubicadas entre las láminas del material. El modelo de este compuesto se presenta en la figura 3.48.

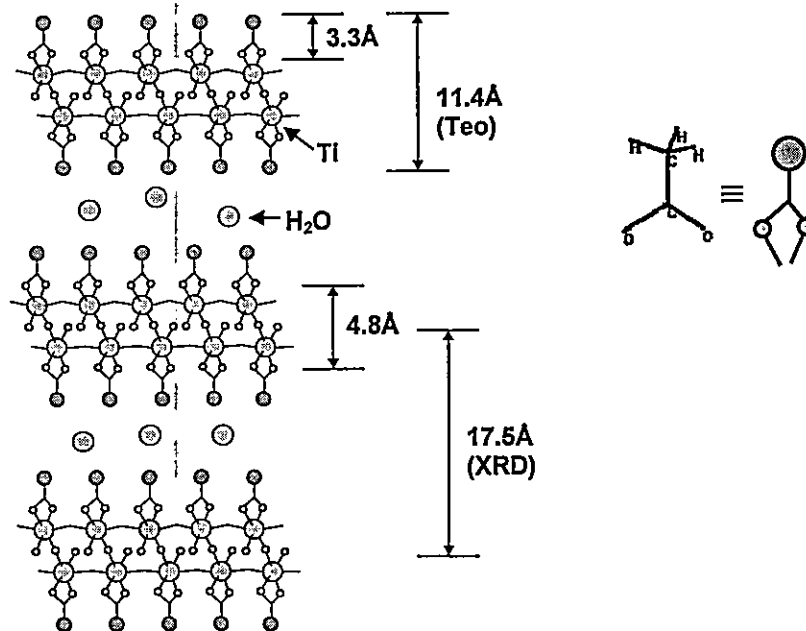


Figura 3.48. Modelo molecular de esferas de van der Waals para el compuesto TiAAc y su comparación con distancia interlaminar obtenida por XRD.

3.9. Caracterización del Compósito fenil-oxo-óxido de titanio (TiOPh)

3.9.1. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)

En la figura 3.49, se muestran los espectros FT-IR del fenol, el TiO_2 coloidal y del compósito TiOPh. En el espectro del fenol se observa la presencia de las bandas características del anillo aromático entre 1670 y 1800cm^{-1} ; además, las frecuencias de estiramiento del doble enlace en el anillo $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1481 y 1587cm^{-1} ; las frecuencias por deformación del enlace C-H (anillo aromático) en el plano, $\delta_{\text{sclroc}}(\text{C}-\text{H})$ en 1070 , 1024 y 999cm^{-1} ; y fuera el plano en 887 , 811 , 752cm^{-1} y aquellas de la deformación del anillo a 690 , 534 y 505cm^{-1} . En el compósito TiOPh se modifican las frecuencias de estiramiento C=C del anillo de carbono que aparecen desplazadas a 1587 y 1481cm^{-1} respectivamente así como las vibraciones por deformación del =C-H en el plano, en 1068 , 1022 y 1000cm^{-1} respectivamente, y fuera del plano lo hacen a 893 , 810 y 756cm^{-1} .

El grupo OH del fenol presenta una gran banda ancha centrada a 3262cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace O-H así como la vibración de deformación del ángulo C-O-H a 1373cm^{-1} . Al ocurrir la condensación con el TTIP desaparecen esas bandas.

En el compósito sólo persiste una banda del OH a 3387 , la que suponemos proviene de los grupos hidroxilo unidos a la superficie del TiO_2 , concordando con la presencia de la banda a 1624cm^{-1} . La condensación modifica, además, la frecuencia de vibración de estiramiento del enlace =C-O que en el fenol aparece a 1234cm^{-1} , mientras que en el compósito TiOPh lo hace a 1259cm^{-1} . El proceso también promueve la aparición de una banda a 1105cm^{-1} debida a la formación del enlace Ti-O-C. En el compósito se observa también una banda triple en el rango $900-400\text{cm}^{-1}$ que corresponden a

vibraciones de estiramiento típicas en el TiO_2 . Todo lo anterior confirma una condensación efectiva entre el fenol y el TTIP.

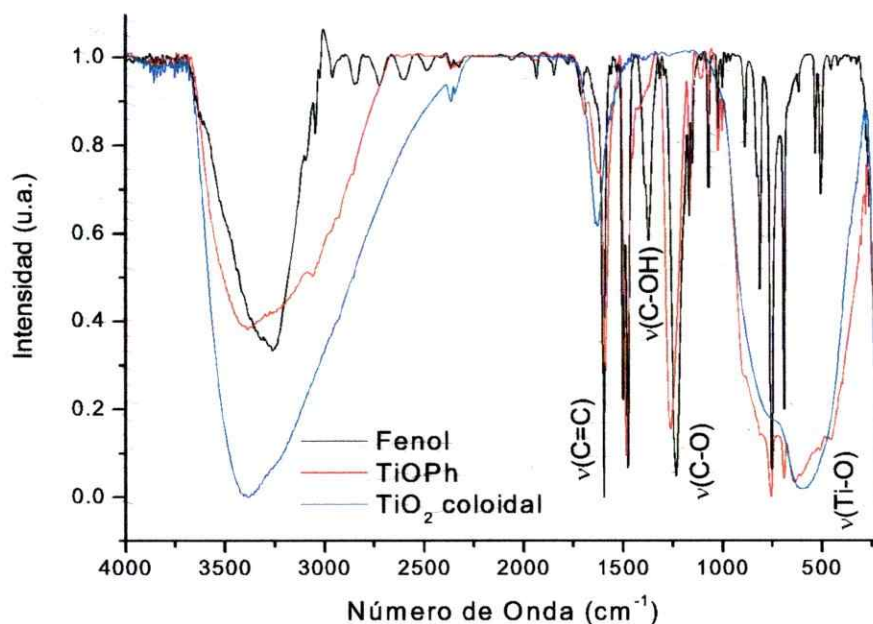


Figura 3.49. Comparación de los espectros FT-IR normalizados del compuesto fenol- TiO_2 (TiOPh) y del fenol.

3.9.2. Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental se listan en la tabla 3.8. La relación molar obtenida a partir de los datos experimentales concuerda con la fórmula estequiométrica $(\text{TiO}_2)_1-(\text{OPh})_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$; esto es una relación Ti:OPh 1:0,5 que indica que sólo una fracción del ligando orgánico logra mantenerse tras el proceso de hidrólisis.

Fórmula Propuesta	C		H		Ti	
	T.	E.	T.	E.	T.	E.
$(\text{TiO}_2)_1-(\text{OPh})_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$	26.2	26.5	3.5	3.0	34.9	32.1

Tabla 3.8. Análisis elemental del compuesto TiOPh. Comparación de los valores experimentales con los valores calculados para la fórmula propuesta.

3.9.3. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)

El difractograma del producto (figura 3.50) indica que el producto TiOPh obtenido tiene poca cristalinidad. Sin embargo, se observa una línea relativamente bien definida que puede asignarse a una reflexión 001 indicando una distancia de separación entre "planos" de 19.3\AA (4.58°). La polimerización del precursor de TiOPh produciría una matriz inorgánica desordenada posiblemente debido a la pequeña longitud del grupo fenilo y la interacción débil entre anillos aromáticos que no puede dirigir con mucho éxito la orientación de las moléculas durante la misma.

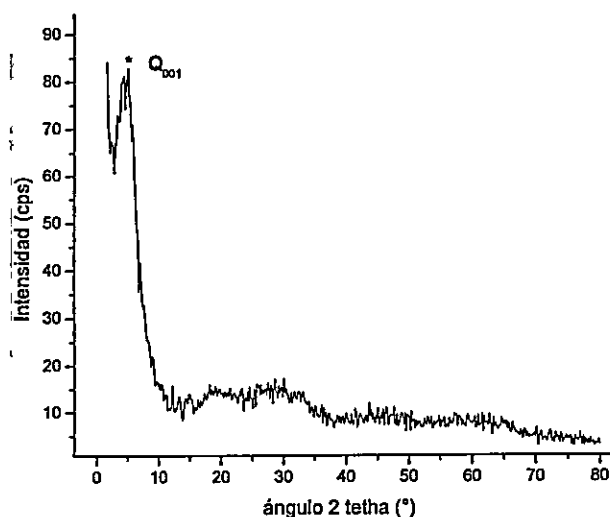


Figura 3.50. XRD del compuesto TiOPh obtenido de la condensación del TTIP y el fenol.

A partir de un modelo teórico obtuvimos la longitud de la molécula del fenol calculada utilizando esferas de radios de van der Waals de 5.6\AA . Aún considerando una bicapa de radicales fenilo y un espesor para la doble capa de titanio de 4.8\AA , se obtiene una distancia interlaminar, 16.0\AA que es considerablemente menor que aquella determinada experimentalmente, 19.3\AA . Retomando los resultados del análisis elemental podemos suponer que las

moléculas de agua presentes en el producto son las responsables de ese aumento de la distancia interplanar. En la figura 3.51 se ilustra un modelo de ese compuesto.

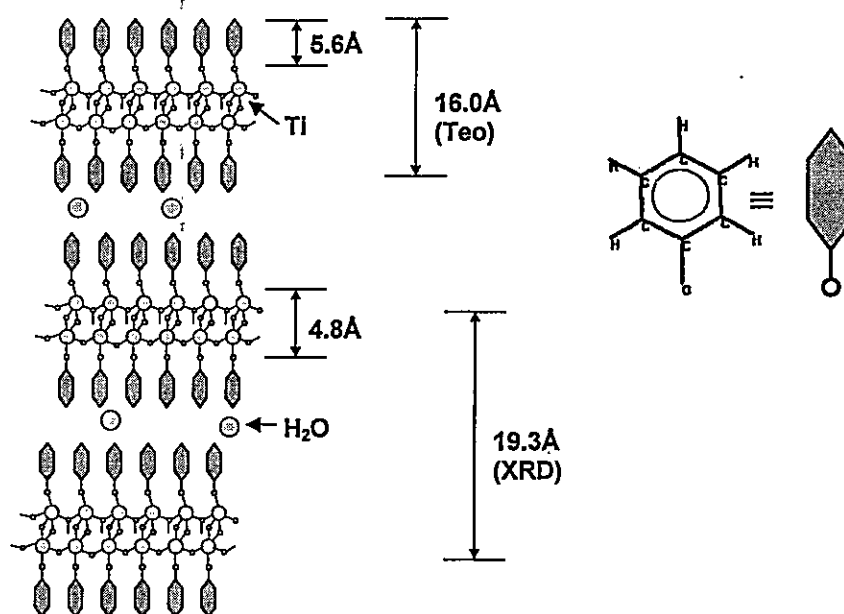


Figura 3.51. Modelo de esferas de van der Waals para el compuesto TiOPh y comparación de valores de distancias interlaminares teóricas y experimentales (XRD).

3.9.4. Microscopías Electrónicas de Barrido (SEM)

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observaron grandes fragmentos de material. Estos fragmentos muestran bordes definidos y cortes extendidos. También se observan escalones, láminas levantadas, apilamiento de capas que atraviesan todo el fragmento y que son producto de las fracturas de los fragmentos (figura 3.52).



Figura 3.52. Microscopia de barrido electrónico del TiOPh. La presencia de escalones y apilamiento de capas es notorio en toda la muestra del material.

La presencia de líneas paralelas en todo el material indica que está constituido por placas y laminas; es decir, el material tendría una naturaleza laminar [30].

3.9.5. Análisis térmico: Calorimetría Diferencia de Barrido

En la figura D8 se muestra el DSC para el compuesto TiOPh en el rango de 30°C a 550°C. El DSC presenta tres procesos importantes, dos picos endotérmicos a 123.4°C y a 224°C, y un pico exotérmico a 397.7°C.

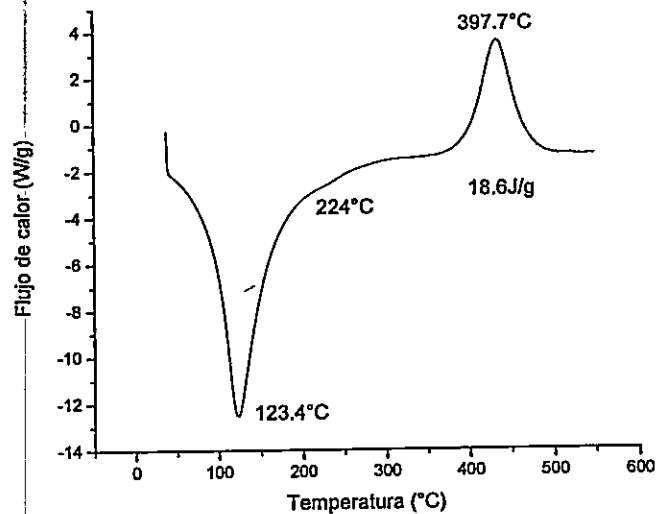


Figura 3.53. Análisis de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del TiOPh. Atmósfera de N₂. Rampa de calentamiento 10°C/min.

3.10. Reflectancia Difusa y Brecha de Energía Electrónica

Para evaluar las posibles aplicaciones de los compósitos se miden los espectros de Reflectancia Difusa de los mismos y se compararon con aquellos de los precursores (figura DR1). La medición se hizo en el rango 800-200nm; en todos los casos se encuentra que no hay absorción en longitudes de onda por encima de los 600nm. Además, en los compósitos TiHDA, TiAAc, TiAcP, BTO y TiOC8 el canto de absorción se desplaza hacia valores de longitud de onda menores que el observado para el TiO₂.

El rutilo presenta absorción a partir de los 400nm, la cual corresponde a una brecha de energía electrónica directa de 3.06eV. La brecha de energía electrónica proviene de la transferencia de carga desde el oxígeno al titanio.

En la figura 3.54 se reproducen los espectros de absorbancia de los compósitos (medidos como reflectancia difusa) comparándolos con los perfiles de absorbancia del rutilo y el de un TiO_2 coloidal obtenido por sol-gel. Todos los perfiles muestran absorbancia por debajo de los 400nm, lo que indica un desplazamiento de la brecha electrónica hacia valores de energías mayores. Este desplazamiento se podría interpretar como un efecto por confinamiento dimensional (2-D) del TiO_2 .

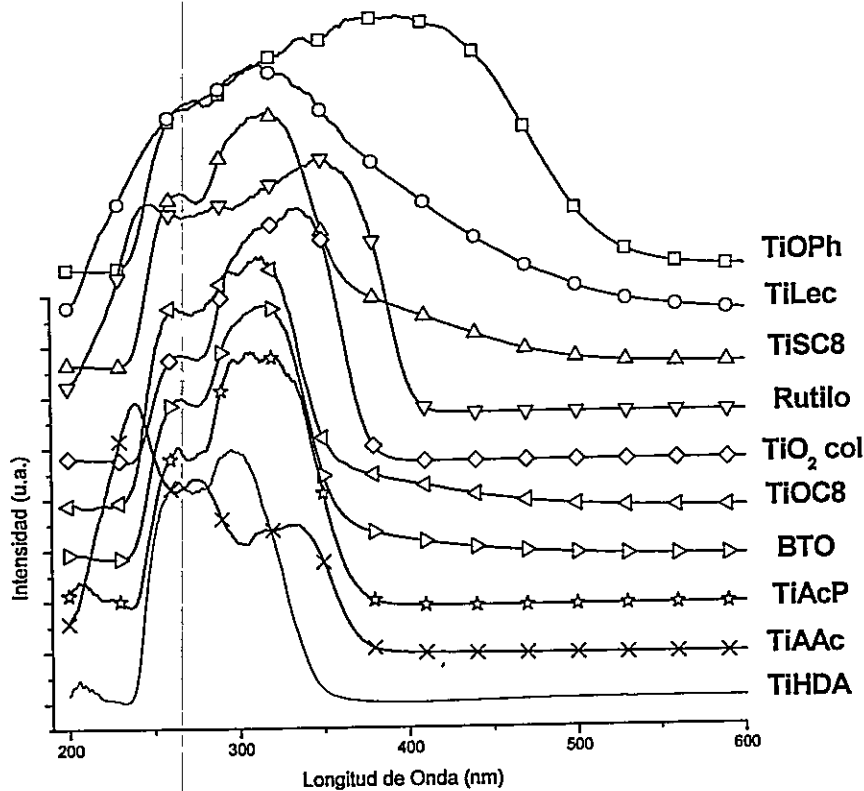


Figura 3.54. Espectros de Reflectancia difusa (función de Kubelka-Munk) normalizados de los compósitos comparados con aquellos de un TiO_2 obtenido por sol-gel y del rutilo

En el caso del TiLec, y del TiOPh, se observan además absorciones en el visible, desde los 600nm; esto es debido a la estructura química de la lecitina así como a las conjugaciones del anillo aromático en el fenol. Las muestras de TiOC8 presentan también una leve absorbancia entre los 450nm y los 380nm debido a la coordinación con moléculas de agua [31, 35].

En la tabla 3.9 se presentan los valores de energía de la brecha fotónica de todos los compósitos, calculados a partir de la función de Kubelka-Munk, según la ecuación 2.2.

Compósito	Energía de brecha fotónica (eV)	Compósito	Energía de brecha fotónica (eV)
TiAAc	3.42	TiAcP	3.50
TiOPh	2.51	TiHDA	3.70
BTO	3.55	TiLec	3.15
TiOC8	3.58	TiO ₂ rutilo	3.06
TiSC8	3.45		

Tabla 3.9. Valores de brecha de energía electrónica obtenidos de los espectros de reflectancia difusa para los compósitos.

CAPITULO CUATRO

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1. Sobre la Síntesis

La formación de láminas de TiO_2 a partir de precursores convencionales como el TTIP implica intervenir el proceso normal que lleva directamente a la formación de estructuras tridimensionales (3-D) habituales. Durante la formación de TiO_2 (3-D) por el método sol-gel existen tres procesos: Hidrólisis, Condensación y Polimerización; todos ellos ocurren en forma casi simultánea. Considerando que el paso determinante en la dimensionalidad es la polimerización, resulta conveniente eliminar la simultaneidad de los procesos buscando, a la vez, limitar la polimerización a dos dimensiones. Para lograr lo anterior primero se debe reducir la velocidad de hidrólisis modificando el precursor mediante sustituciones adecuadas que dificulten la hidrólisis y que, además, tengan la posibilidad de influir en el ordenamiento de las especies que participan en la polimerización. Esto último se logra con la aplicación de conceptos de química supramolecular, especialmente mediante el uso de especies anfífilas como los surfactantes. Estas especies, mediante la modificación de parámetros específicos como concentración, balance hidrofílico-lipofílico, o temperatura, son capaces de autoordenarse y actuar como directores de estructura.

De acuerdo a lo anterior, nuestras estrategias de síntesis buscan primero reducir la velocidad de hidrólisis del alcóxido en procesos sol-gel. Ello principalmente mediante: (i) Reducción de la reactividad del alcóxido frente a la hidrólisis; (ii) Dificultar la difusión de las moléculas de agua al átomo de titanio. Dos procesos que aunque diferentes son en ese contexto cooperativos

El cambio de actividad se puede lograr por la modificación química del alcóxido [11]. El uso de especies hidrofóbicas (cadenas alquílicas de surfactantes) que protejan al átomo de titanio de ataques nucleofílicos puede disminuir los cambios en la velocidad de acercamiento del agua. Una forma de aplicar simultáneamente estos dos procesos es modificar el TTIP sustituyendo uno o mas grupos isopropóxidos por otros, de manera que lo conviertan en una especie anfifílica. Los grupos isopropóxido de la cabeza de este nuevo anfifilo siguen siendo hidrolizables; sin embargo la velocidad del proceso se reduciría no sólo por el efecto de la sustitución sino que también por las interacciones, inductivas e hidrofóbicas, entre las colas apolares del sustituyente cuya presencia retardará la llegada del agua y protegerá la nueva cabeza polar (TTIP-Grupo polar) frente a la hidrólisis (figura 4.1).

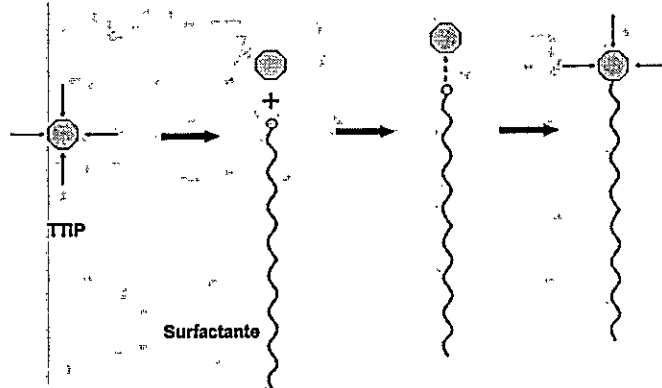


Figura 4.1. Estrategia de síntesis para separar la simultaneidad de las hidrólisis-condensación-polimerización del TTIP. Las flechas delgadas indican ataques nucleofílicos del agua. Se genera un nuevo surfactante en el que el grupo isopropóxido forma parte de la cabeza polar.

Tras formarse el nuevo surfactante, los procesos de hidrólisis-condensación se separan debido a la heterogeneidad de los grupos sustituyentes del titanio, lo que modifica la velocidad de hidrólisis. Los grupos isopropóxidos son hidrolizados más rápidamente que el nuevo sustituyente. La condensación puede así realizarse solo por los sitios restantes, lo que limita la polimerización.

Por otra parte, mediante fuerzas de van der Waals, las cadenas hidrofóbicas interactúan entre sí, autoorganizándose, lo que da como resultado que las cabezas queden limitadas a reaccionar entre ellas pero de una manera organizada determinada por el auto-ensamblaje del director de estructura [36]. Si las condiciones son adecuadas, se puede obtener un ordenamiento laminar del nuevo surfactante y con ello producir a través de la hidrólisis un compuesto laminar. Este modelo de reacción se presenta en la figura 4.2.

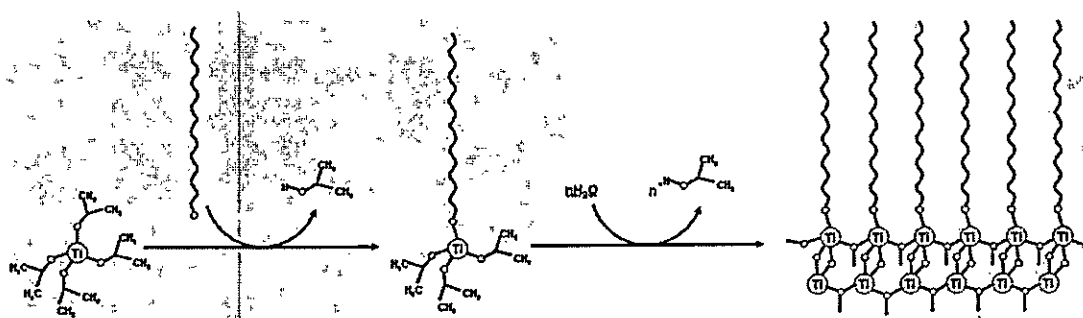


Figura 4.2. Modelo de estrategia de síntesis para obtener compuestos laminares. Las cadenas hidrofóbicas dirigen la condensación de las cabezas y restringen la polimerización a una geometría 2-D.

La formación de un nuevo surfactante se puede realizar de dos rutas diferentes, una *a priori* y otra *in situ*, dependiendo del tipo de surfactante que se utilice. A continuación revisamos la metodología utilizada en cada una de esas rutas de preparación.

4.2. Sobre la Modificación del precursor *a priori*: casos BTO, TiOC8, TiAcP, TiAAc y TiOPh.

Esta ruta involucra la preparación previa del nuevo surfactante; luego se ajustan las condiciones apropiadas para que, primero la autoorganización del nuevo surfactante le lleve a la formación de una fase laminar (L_α), y, después, que la

hidrólisis de la cabeza polar del surfactante ocurra sin abandonar la fase L α . La polimerización de este precursor genera así un producto con geometría 2-D.

En esta ruta es necesario realizar la sustitución de un grupo isopropóxido por un radical orgánico de cadena larga. Nuestra elección de ese radical obedece a que, además de tener la capacidad de sustituir un grupo isopropóxido, presenta un grupo orgánico capaz de producir el efecto hidrofóbico en la molécula. Con ello se pretende, además de tener un producto anfifílico, modificar la estructura electrónica del TTIP. De acuerdo a las reacciones típicas de los alcóxidos, el intercambio se puede realizar fácilmente con otros alcoholes y con grupos carboxílico. En general, la facilidad del intercambio del sustituyente depende del radical orgánico enlazado a los grupos -OH o -COOH. Siendo el objetivo en esta síntesis el reemplazo de un solo grupo isopropóxido se utiliza una a relación estequiométrica Ti:OR 1:1. Aunque en la literatura el reemplazo de los grupos isopropóxidos generalmente se realiza con la ayuda de un catalizador básico tipo piridina a temperatura ambiente, en este trabajo el intercambio se hace aumentando la temperatura de reacción. Por tal procedimiento se logra el reemplazo de sólo un grupo isopropóxido. Los alcoholes usados fueron: 3-butin-1-ol, 1-octanol y fenol y los ácidos carboxílicos, palmítico ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$) y acético.

La preparación previa del nuevo surfactante se logra con la sustitución de uno o más de los grupos isopropóxido. Se forma así un anfifilo donde la cola hidrofóbica está constituida por la cadena saturada del sustituyente (octanol, 3-butinol, ácido palmítico, etc.), mientras la cabeza polar queda compuesta por el grupo de titanio más los oxígenos de sus sustituyentes. La preparación de los nuevos surfactantes basados en alcóxidos de titanio se realizó mediante la reacción de condensación del TTIP con un alcohol o ácido carboxílico de cadena lineal. La reacción con ácido acético para preparar el TiAAc, que tiene solo un grupo metilo, se realizó para evaluar la importancia relativa de los dos efectos, el de sustitución y el ordenamiento inducido por la presencia de la cadena hidrofóbica.

Dada la naturaleza anfílica de los productos se puede esperar que éstos tengan las mismas propiedades micelares de los surfactantes, e incluso suponer que se pueden obtener diagramas de mesofases en los que exista la fase laminar L_α.

Durante la condensación con el alcohol o el ácido carboxílico se liberan grupos isopropóxidos formándose isopropanol que queda en el medio de reacción. Además puede quedar también TTIP que no ha reaccionado. Por ello es necesario eliminar esos subproductos antes del proceso de hidrólisis. El isopropanol tiene un punto de ebullición a los 83°C mientras que el TTIP evapora por encima de los 240°C a presión atmosférica; sin embargo, la eliminación de estos productos se puede realizar en vacío a 120°C. Con un tratamiento prolongado (6 horas) se obtienen productos puros.

Una vez lograda la síntesis y purificación del precursores modificados, éstos se dejan madurar para permitir su auto-ordenamiento formando agregados que se espera sean laminares. La fuerza motriz para este auto-ordenamiento provendría esencialmente de interacciones de van der Waals entre los restos alquílicos del surfactante. Durante la hidrólisis, las moléculas de agua actúan sobre la cabeza polar de las moléculas del precursor originando por hidrólisis y condensación una superficie formada por una red de enlaces Ti-O-Ti con liberación de isopropanol. Estos procesos se ilustran esquemáticamente en la figura 4.3.

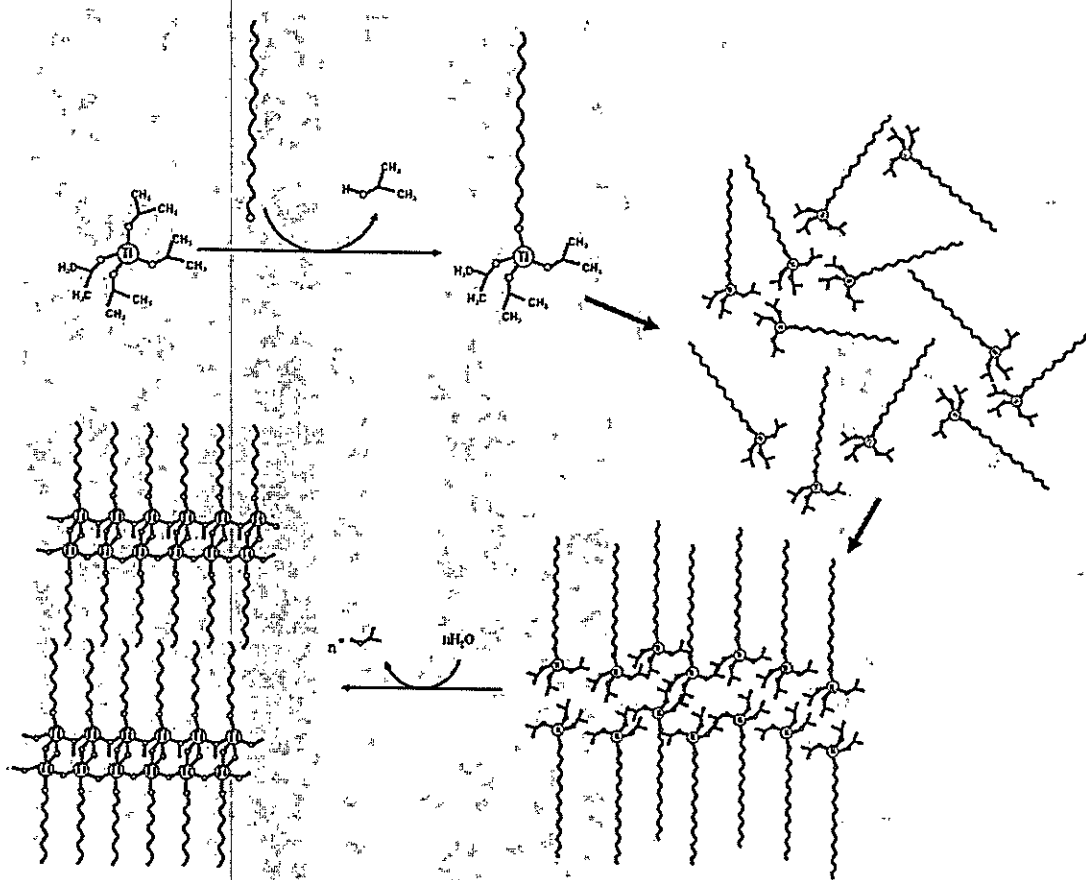


Figura 4.3. Pasos involucrados en la ruta *a priori* para la modificación del TTIP.

4.3. Sobre la Modificación del precursor in situ: casos TiHDA, TiLec y TISC8.

En esta ruta, el nuevo surfactante modificado se produce *in situ*, esto es la reacción entre el TTIP y el surfactante ocurre dentro de la estructura micelar del surfactante original. Para ello es necesario ajustar primero las condiciones necesarias para que el surfactante original se auto-organice micelarmente de tal manera que al adicionar el TTIP se mantenga o se llegue a una fase laminar L_α.

Los surfactante usados son lecitina de Soya o fosfatildicolina (Lec), hexadecilamina (HDA) y 1-octanotiol (HSC8). La lecitina de Soya, debido a su

estructura, origina la fase $L\alpha$ en un amplio rango de composiciones en el que ésta puede ser usada como director estructural o "template". De igual manera la HDA presenta una conocida facilidad de auto-ordenamiento laminar. Esta capacidad ha sido comprobada, entre otros en el ordenamiento de sistemas a base de V_2O_5 [37]. El 1-octanotiol, aunque presenta una cadena alifática más corta que la lecitina y la HDA, igualmente puede actuar como director de estructura.

Las condiciones en que se realiza la primera parte de esta reacción, solvente apolar seco y altas concentraciones del surfactante, son las adecuadas para estabilizar preferentemente micelas inversas. Sin embargo, la adición simultánea de un reactivo polar como lo es el TTIP lleva a un equilibrio de interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas que tendría como consecuencia la formación de bicapas del surfactante. Así, doble capas hidrofóbicas formadas por las colas se alternarían con capas formadas por las cabezas hidrofílicas del surfactante y las moléculas de TTIP. Este último quedaría ordenado bidimensionalmente entre las bicapas del surfactante interactuando con éste – mediante interacciones dador-aceptor, puentes de hidrogeno o fuerzas de van der Waals– fijando o anclando las moléculas de TTIP a la cabeza polar del surfactante. Así se formaría también un nuevo surfactante modificado, en donde la cabeza polar incluye el grupo TTIP (figura 4.4).

Al abrir el sistema a la atmósfera empieza, en forma lenta pero inmediata, la incorporación de agua al sistema. Dada lo heterogéneo de la polaridad del sistema, el agua tenderá a ubicarse sólo en las superficies interlaminares polares donde se encuentra el isopropóxido, reaccionando inmediatamente con éste. Dado lo compacto del sistema así como su alto grado de hidrofobicidad, la difusión de agua se espera sea lenta, especialmente en una etapa inicial. La generación de alcohol isopropílico en la reacción de hidrólisis podría sin embargo ir acelerando paulatinamente el proceso.

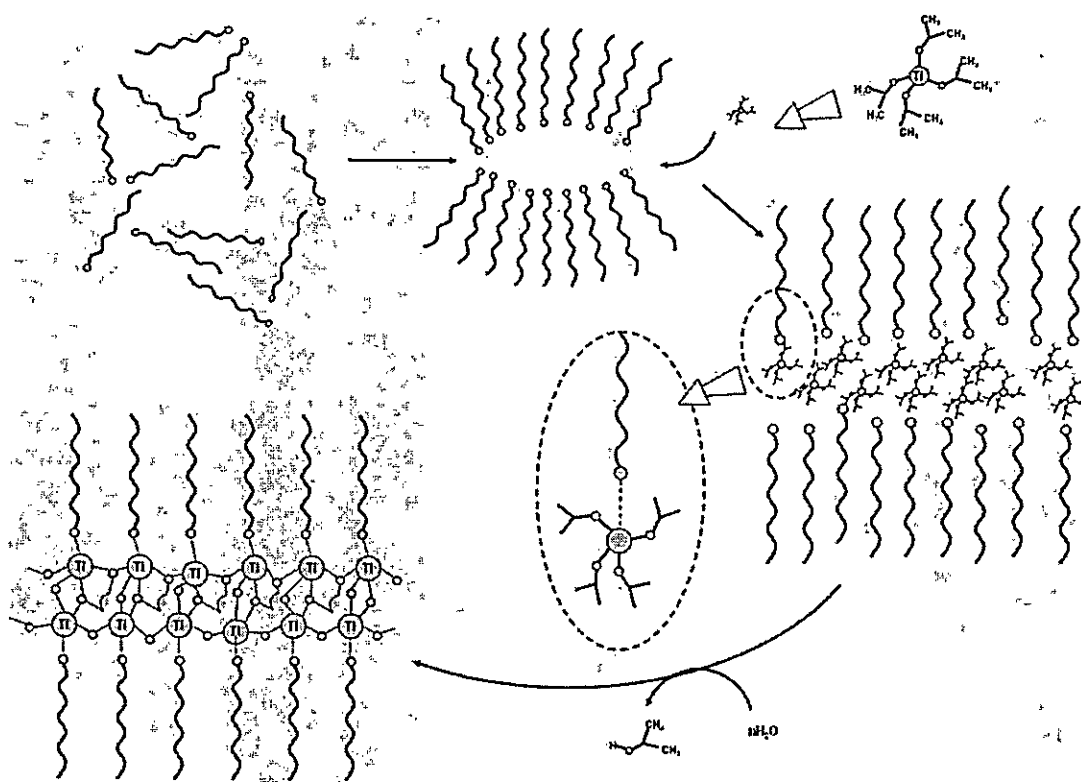


Figura 4.4. Pasos involucrados en la ruta *in situ* para la modificación del TTIP.

La hidrólisis lenta evitaría el desordenamiento del surfactante permitiendo que la condensación y la polimerización tengan lugar sobre moléculas de TTIP ordenadas en espacios bidimensionales.

4.4. Sobre el Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental para los compósitos sintetizados se resumen en la tabla 4.1. Estos resultados son comparados con los porcentajes calculados para las fórmulas estequiométricas propuestas para los productos.

	C		H		Ti		N	
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
$(\text{TiO}_2)_1(\text{BTO})_1 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	30.3	30.4	4.0	4.0	30.3	30.3		
$(\text{TiO}_2)_1(\text{AAc})_{0.4} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.9	7.0	3.7	2.4	34.3	35.5		
$(\text{TiO}_2)_1(\text{OPh})_{0.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})$	24.9	26.5	3.1	3.0	33.2	32.1		
$(\text{TiO}_2)_1(\text{OC}_8)_{0.6} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$	36.6	37.0	6.5	8.5	30.5	32.7		
$(\text{TiO}_2)_3(\text{Lec})_1$	50.9	50.4	9.3	7.6	13.9	11.8	1.4	0.9
$(\text{TiO}_2)_1(\text{HDA})_{0.7} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$	47.2	47.6	8.6	11.1	16.8	16.7	3.4	3.1
$(\text{TiO}_2)_1(\text{AcP})_{0.7} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	50.1	49.8	8.7	10.2	17.9	17.9		

Tabla 4.1. Resultados de los Análisis elementales y estequiometrías de los compósitos sintetizados.

En las estequiometrías encontradas para los compósitos se observa, en general, una relación Ti:O cercana a 1:2; el exceso de átomos de oxígeno se ha supuesto que se debe a la presencia de moléculas de agua o grupos -OH unidos al Ti lo que, como se comenta mas adelante, se valida con los espectros infrarrojos. La relación Ti:O se confirma en el caso del BTO y del TiAcP mediante los análisis EDAX. La relación molar del director estructural frente al titanio es en general menor a 1. Si suponemos que la unión del titanio con el surfactante es por sólo un enlace y que no existen problemas estéricos, ello indicaría que existe una pérdida del director durante el proceso de hidrólisis; sobre todo considerando que esto se produce incluso en los casos de modificación química a priori del TTIP donde la preparación del precursor, garantiza la relación 1:1 gracias al proceso de purificación. La pérdida se debería a algún tipo de competencia entre el director y el agua por un enlace al titanio. Explicaciones alternativas a esas estequiometrías deficitarias podrían ser un gran volumen de la cabeza del surfactante, o la formación de enlaces simultáneos de la cabeza con más de un átomo de titanio.

Del hecho de que tanto el TiAAc y el TiAcP son compósitos formados con ácidos carboxílicos, se espera que la interacción entre el surfactante y el TTIP sea en ambos casos similar (mediante enlaces Ti-O-C); sin embargo, se encuentra que la relación molar en el TiAAc es mucho menor a aquella en el

TiAcP. Esto evidencia la importancia del largo de la cola hidrofóbica para dificultar la hidrólisis mas allá de la de los grupos isopropóxido, resultando que el TiAcP es más estable frente a la hidrólisis total.

En el caso de la lecitina, la menor relación molar comparada con la de los demás directores se debería esencialmente al gran tamaño de la cabeza polar de la lecitina que impide que exista una interacción de TiO:Lec 1:1.

4.5. Sobre la Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (XRD)

En todos los casos en que la comparación es posible, los difractogramas de los compósitos son diferentes a los de los compuestos orgánicos utilizados en la preparación de los precursores, indicando la formación de nuevos productos. Los resultados de la difracción de rayos X de polvo de los compósitos preparados se muestran en la figura 4.5. Los compósitos, muestran una sola línea de difracción a ángulos 2θ bajos indicando una única fase mesoestructurada. La difracción observada es asociada a la de los planos $00l$, correspondiendo a distancias interlaminares que concuerdan con aquellas estimadas utilizando modelos moleculares. Aunque como se mencionó antes los intentos de obtener un compósito con el octanotiol (TiSC8) fracasaron, obteniéndose más bien mezclas, éste se ha mantenido durante la exposición y discusión de los experimentos. Ello tanto por servir como una mezcla de referencia así como también para averiguar los límites de basicidad que deben tener los sustituyentes en este tipo de reacciones

Es evidente la influencia del sustituyente orgánico en la intensidad de la señal de la reflexión 001 en los compósitos. La intensidad de las reflexiones – que, en general, se debe a efectos tales como la cristalinidad del material, la longitud de los planos, el tamaño de los cristalitos y, en el caso de materiales laminares, a la magnitud y la coherencia del apilamiento de las capas [38] – aparece aquí fuertemente influenciada por el largo de la cola hidrofóbica, que

estaría afectando directamente la coherencia de los planos y la separación interlaminar.

Así se observa como el surfactante géminis, con dos colas hidrofóbicas (lecitina), así como el ácido palmítico y la hexadecilamina, con restos alquílicos largos, producen un material más organizado que aquél preparado con un surfactante que tiene una cola hidrofóbica más corta (TiOC8). En el caso del BTO, TiAAc y TiOPh que tienen una cola hidrofóbica aún de menor longitud, la calidad del material es inferior en cuanto a su cristalinidad. El director estructural más fuerte resulta ser la lecitina debido a la estabilidad estructural de su auto-ordenamiento laminar.

En la tabla 4.2, se muestra la relación entre la distancia de separación interlaminar (XRD) y la longitud de la molécula anfifílica usada en cada compuesto. En todos los casos se puede suponer que existe una bicapa de surfactante entre láminas de TiO_2 a excepción del TiLec. En el caso de los compósitos más cortos la relación se modifica por la presencia de moléculas de agua que aumentan la separación interlaminar.

Por otra parte tanto el TiAcP como el TiHDA presentan modelos de bicapas interpenetradas, acordes a las relaciones de distancias entre la separación de las capas determinada experimentalmente y calculada de los modelos moleculares de radios de vdW para una bicapa del surfactante, similares. Podemos suponer que esto se debe a las características hidrofóbicas y linealidad molecular que presentan las colas, que en los dos casos son muy parecidas.

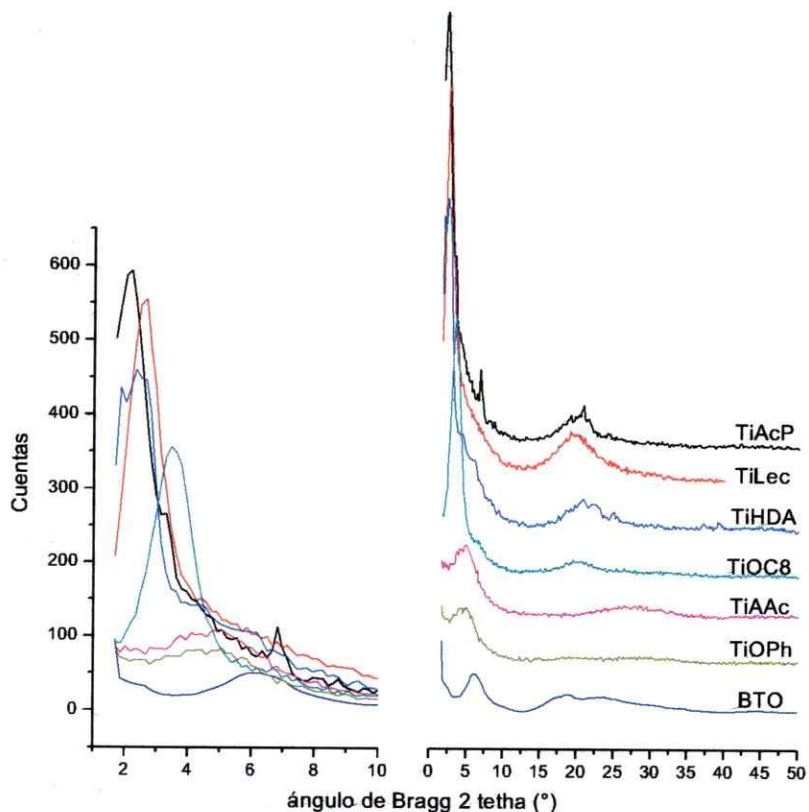


Figura 4.5. Comparación de los difractogramas de polvo de los compósitos sintetizados. Los colores indican la identidad del difractograma en la graficas de la izquierda.

En el caso de la lecitina, la separación de las láminas es incluso menor que el tamaño de la molécula de lecitina. Puesto que la presencia de la lecitina en el compósito está demostrada, la respuesta a lo anterior está en la forma que ésta está intercalada. Si observamos los resultados del análisis elemental de este compósito llaman la atención dos hechos. Uno es el bajo contenido molar de componente orgánico y el otro, la ausencia de agua. La relación molar Lec: Ti es en este caso relativamente baja, aproximadamente una molécula de lecitina por tres moléculas de TiO_2 . Sin embargo, esto no se debe como en los casos anteriores a un efecto de hidrólisis. La respuesta se encuentra considerando el gran tamaño de la cabeza de la lecitina. Ésta, con el fin de reducir la energía del sistema, se acomoda de manera de aumentar la interacción, no solo por el

grupo fosfato, sino que también por los grupos carboxílicos; esto hace que la cabeza de la lecitina se acueste sobre la láminas obligando a que las colas se inclinen en un ángulo de aproximadamente 36° respecto a la normal del plano de TiO_2 (figura 3.29).

Compósito	Fórmula	Distancia interlam.	Tamaño moléc.	Observación
		Å	Å	
BTO	$(\text{TiO}_2)_1(\text{BTO})_1 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	14.7	6.9	Bicapa
TIAAc	$(\text{TiO}_2)_1(\text{AAc})_{0.4} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.3	4.2	Bicapa
TiOPh	$(\text{TiO}_2)_1(\text{OPh})_{0.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})$	20.0	5.6	Bicapa
TiOC8	$(\text{TiO}_2)_1(\text{OC}_8)_{0.6} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$	25.5	11.6	Bicapa
TiLec	$(\text{TiO}_2)_3(\text{Lec})_1$	33.2	35.2	Bicapa alternada e inclinada por tamaño cabeza
TiHDA	$(\text{TiO}_2)_1(\text{HDA})_{0.7} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$	37.8	21.8	Bicapa interpenetrada
TiAcP	$(\text{TiO}_2)_1(\text{AcP})_{0.7} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	40.5	20.8	Bicapa interpenetrada

Tabla 4.2. Comparación de las distancias interlaminares experimentales (XRD) con las dimensiones de las moléculas orgánicas usadas para modificar el TTIP calculadas utilizando modelos moleculares con radios de vdW.

4.6. Sobre la Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier y de efecto Raman (FT-IR, Raman)

Respecto a los análisis infrarrojos (figura 4.6), en todos los casos se observaron pocos cambios en las frecuencias de absorción de las bandas de los grupos orgánicos saturados de las colas hidrofóbicas, indicando que su entorno químico no se altera mayormente con la formación de los compósitos. Esto indica que las interacciones entre las colas en el compósito están formando un ambiente micelar similar al que se presenta tanto en el anfifilo original, en su estado condensado o en solución, como en el TIPT modificado; esto con una estructura preexistente estable a través de todo el proceso. Ese ambiente

micelar es capaz de soportar y dirigir la polimerización de TiO_2 que lleva a la formación del material laminar resultante. En cambio, las absorciones correspondientes a los grupos hidrofílicos (cabezas polares) si sufren alteraciones tanto en la frecuencia como en la forma de las bandas al interactuar con los átomos de titanio.

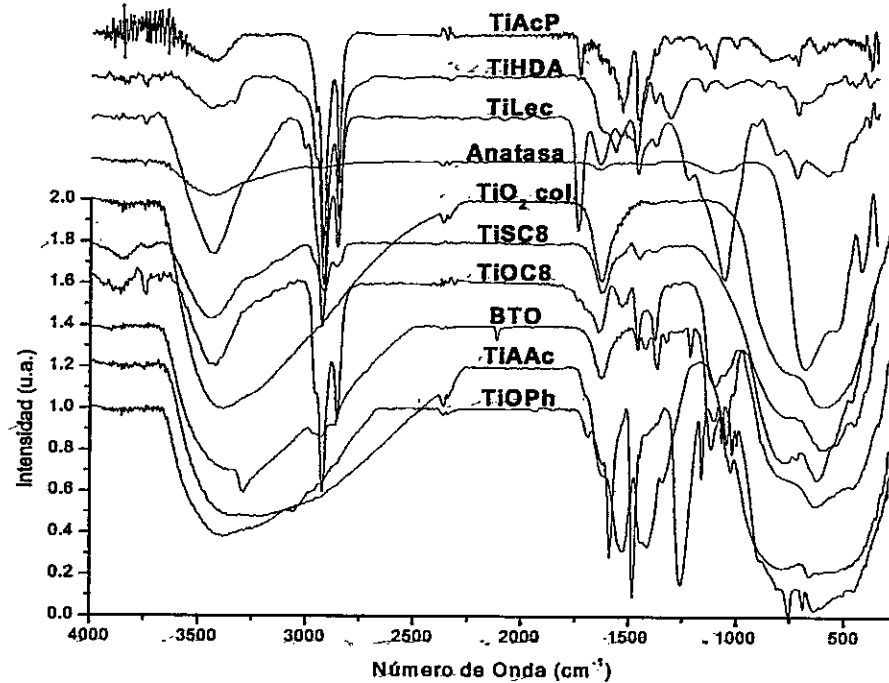


Figura 4.6. Espectros FT-IR para todos los compósitos preparados. La presencia del director estructural se evidencia en las bandas asociadas a los grupos CH_2 y CH_3 . Las bandas en longitudes inferiores a 1000cm^{-1} provienen de la red de TiO_2 . Se han incluido los espectros del TiSC8 así como el de la anatasa y del TiO_2 coloidal como referencias.

En cada caso se puede identificar el tipo de interacción que se presenta entre el surfactante y el TiO_2 , mediante la aparición de bandas que corresponden a enlaces Ti-O-C , desaparición de bandas asignadas a ligaduras (C-O-H , COOH , etc.) o modificación de la frecuencia de enlaces asociados a núcleos involucrados en la interacción. Los enlaces Ti-surfactante que se detectan son

siempre del tipo iónico-covalente, independientemente de los distintos directores estructurales utilizados: Ti-O-C en los casos TiOC8, TiAcP, TiAAc, TiOPh y BTO; Ti...O=P en TiLec, y Ti...:NH₂R para la THDA.

Si comparamos el rango entre los 1000cm⁻¹ y los 300cm⁻¹ (figura 4.7), donde están aparecen las frecuencias de vibraciones de la red inorgánica (enlaces Ti-O), los compósitos se pueden dividir en dos grupos. El primero correspondiente a TiOPh, BTO, y TiAAc presentan bandas asociadas a los enlaces Ti-O muy intensas, notándose claramente una banda triple. En cambio en un segundo grupo formado por TiOC8, TiAcP, TiHDA y TiLec) la intensidad de esas bandas es débil o no aparece. A primera vista se podría pensar que en esos últimos compósitos la red inorgánica no está formada; sin embargo los espectros Raman confirman la presencia de los enlaces Ti-O-Ti; además, los espectros de reflectancia difusa muestran la absorción característica de esa red confirmando por lo tanto la formación de una matriz inorgánica.

Como ya se mencionó, en el primer grupo están el TiOPh, el BTO, TiOC8 y TiSC8, además de la anatasa y el TiO₂ coloidal. Esto es, los compósitos con sustituyentes de cadenas hidrocarburicas más cortas o inexistente. En el segundo grupo en cambio están los compósitos como el TiAcP, el TiLec y el TiHDA con sustituyentes constituidos por cadenas de carbono más largas. Estos últimos compósitos son precisamente también aquellos que presentan una mayor cristalinidad según los resultados de XRD.

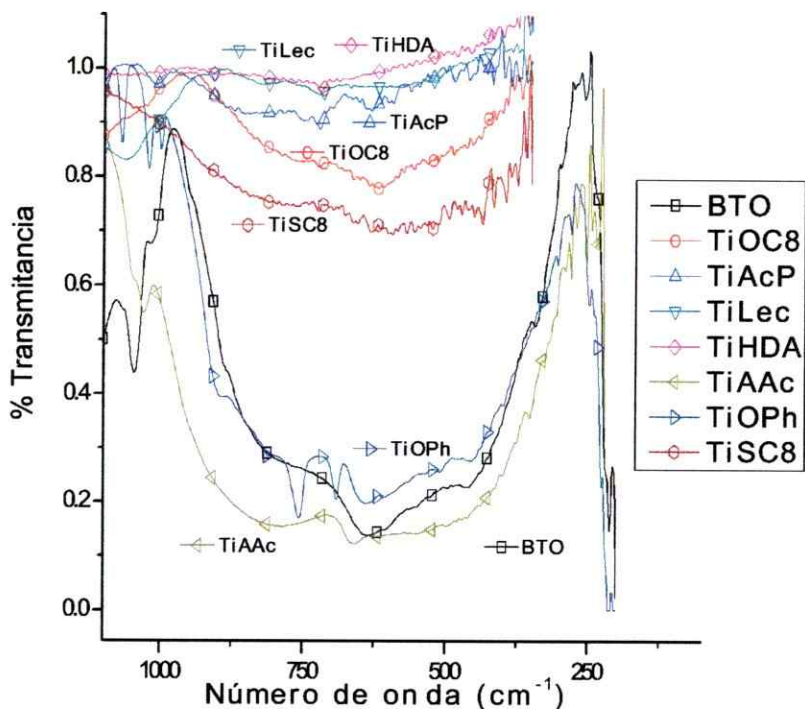


Figura 4.7. Comparación de los espectros FT-IR en el rango en donde aparecen las frecuencias asociadas a los enlaces Ti-O. Se han incluido los espectros del TiSC8, de la anatasa y del TiO₂ coloidal como referencia.

El análisis del espectro FT-IR del compuesto BTO confirma la presencia del triple enlace del sustituyente. Ello es importante pues en este caso se tiene un compuesto insaturado lo que abre la posibilidad de funcionalizarlo mediante reacciones típicas de adición al triple enlace, por ejemplo la adición de HXR'.



Esta adición fue de hecho comprobada mediante la reacción con 2-mercaptoetanol (MEO) y decanotiol (DT). La adición al triple enlace se confirmó por la presencia de azufre en el análisis elemental de la muestra purificada del compuesto funcionalizado, así como por la desaparición de las bandas a 2112cm⁻¹.

4.7. Sobre el Análisis térmico: Calorimetría Diferencia Barrido y Termogravimetría

Para todas las muestras, Los análisis termogravimétrico (TG) y térmico gravimétrico diferencial (DTG) mostraron pérdida de masa en el rango de 80°C - 500°C. Esta pérdida de masa se debe únicamente a material orgánico y agua superficial. Las relaciones entre la materia orgánica y el TiO₂ restante coinciden con los resultados del análisis elemental y con las formulas estequiométricas propuestas para cada compósito.

Los análisis de los productos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) presentaron dos picos exotérmicos, uno entre los 200°C y 400°C y el otro entre los 400°C y los 600°C, ambos con pérdidas de masa como las observadas en los análisis termogravimétricos. Suponemos que dentro de los procesos que intervienen en la perdida de masa ésta una hidrólisis forzada por la temperatura que libera al surfactante de la bicapa de TiO₂. Luego lentamente puede salir del compósito y por ende la fracción restante de surfactante que persiste mantiene la separación de las láminas. Cerca de los 500°C sale por completo el surfactante intercalado y permite que las laminas de TiO₂ colapsen una sobre la otra con formación de TiO₂ mesoestructurado. En aquellos casos en los cuales se presentó un pico exotérmico en este rango es por la transición de fase de TiO₂ mesoestructurado a anatasa.

4.8. Sobre la Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM)

La morfología de los productos observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) corrobora la naturaleza laminar de los mismos. En todos los casos se observaron imágenes de nuestros compósitos con morfologías típicas de materiales laminares: líneas de bordes de láminas, escalones extendidos,

fracturas, hojas, apilamiento de capas, etc. Esta morfología se corresponde con lo observado en los difractogramas de los productos que indican la presencia de fases meso-estructuradas, a un material ordenado laminarmente a escala nanométrica.

CAPITULO CINCO

RELACIONES DE ESTRUCTURA Y MODELOS

5.1. Correlación entre la naturaleza del precursor y la brecha de energía electrónica

Del apartado 1.6 (*Naturaleza de la brecha de energía electrónica*) se infiere que una forma de aumentar la separación entre las bandas de valencia y de conducción en el TiO₂ como material extendido es mediante la modificación del ambiente químico del oxígeno; esto se podría lograr cambiando las propiedades electrónicas locales con la presencia de radicales (sustituyentes o surfactantes ácido-base) sobre los átomos de oxígeno, tal como ocurre en los productos descritos en este trabajo.

Con la búsqueda de estas relaciones intentamos identificar los efectos estructurales independientes que pueden estar causando las moléculas anfífilas (insaturaciones, aromaticidad, acidez, basicidad, etc.) utilizadas en los compósitos sintetizados en la brecha de energía electrónica observada para los mismos. En estas relaciones no se tiene en cuenta el caso del compósito TiOPh, por presentar absorción en el visible causado por el anillo aromático.

5.1.1. Capacidad donora y la brecha de energía electrónica

Considerando los valores de la brecha observados en nuestros compósitos, podemos construir una serie de acuerdo al efecto sobre la brecha que produce el grupo funcional de la cabeza polar del sustituyente:

Ancho de brecha: amina > alcohol > ácido

Los grupos hidroxilo y carboxílico se enlazan mediante enlace iónico-covalente al centro metálico y, debido a su electronegatividad, generan un enlace que involucra los electrones del Ti [39; 40]. Los trabajos de Antonelli [41-43], proponen una interacción ácido-base de Lewis entre la amina y el niobio ($R-NH_2 \rightarrow Nb$) en el contexto de un mecanismo llamado estructuración asistida por ligante "Ligant Assited Templating". Esos autores proponen que el surfactante se fija al núcleo metálico y dirige el proceso de micelación del alcóxido pre-hidrólisis. Leroux et al. [44], estudiaron el rol que juega dodecilamina (DDA) durante la hidrólisis del TTIP mediante EXAFS y XANES. Ellos concluyen que la interacción entre el grupo amino y el Ti en el alcóxido antes de la hidrólisis es débil. Tras la hidrólisis, la amina altera considerablemente el orden local del Ti, produciendo un cambio de simetría de T_d a octaédrica altamente distorsionado; *"La presencia del surfactante, DDA, obliga al óxido a producir un mayor grado de condensación o de orden, que se observa en un mayor número de correlaciones Ti-Ti"* [44].

Esos trabajos (Leroux y Antonelli) muestran que la estabilidad del enlace amina-Ti depende de la capacidad del nitrógeno para donar densidad electrónica al núcleo metálico. También, queda claro que la estabilidad de la interacción entre grupo polar del surfactante y el titanio determinan no sólo el entorno químico del titanio sino que también la calidad de la red. Estos mismos argumentos podrían extenderse a los otros grupos: alcoholes, ácidos y tioles [45].

Gutmann [46], y define mide los números de dadores o donicidad estableciendo la siguiente relación:

Donicidad: =N (piridina) > -CO- (acetona y ésteres) > S (sulfuro)

Lo anterior explica la serie obtenida para la brecha de energía electrónica en los compósitos estudiados. Es decir, la capacidad dadora del sustituyente anfífilico es lo que define y mantiene el ambiente local del titanio durante la hidrólisis y condensación y, además, lo que determina el grado de distorsión en el entorno del titanio en la red Ti-O. Tales efectos estructurales alteran la geometría del enlace Ti-O y son los responsables de los cambios en la brecha de energía electrónica.

En nuestros datos debemos diferenciar dos situaciones. Una la de los grupos alcóxido y carboxílico que generan una condensación con el alcóxido (resultados de NMR ^{13}C y ^1H) produciendo una nueva especie estable, y, otro, el de la amina, que puede sólo originar una interacción débil con el alcóxido antes de la hidrólisis, pero que durante la hidrólisis se fija al átomo de Ti formando un enlace donador-aceptor.

5.2. Modelo de Hidrólisis

La hidrólisis del TTIP ocurre con la formación de un estado complejo en el cual una molécula de agua se coordina con el átomo de Ti y desplaza el radical alquílico R. La estructura del estado de transición se presenta en la figura 5.1 [47]:

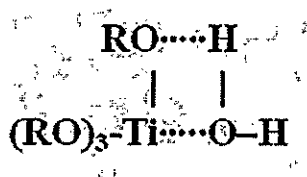


Figura 5.1. Estructura del complejo de transición en la hidrólisis de un grupo isopropóxido del TTIP.

Este estado de transición requiere una energía de activación (E_A^*) que se puede visualizar en un diagrama para la formación de TiO_2 por hidrólisis de un alcóxido de Ti como el que se muestra en la figura 5.2:

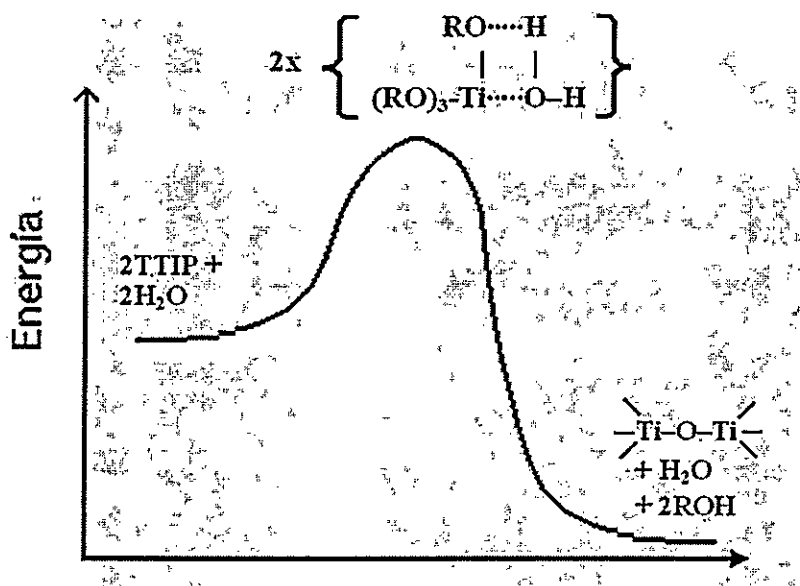


Figura 5.2. Esquema de la reacción de hidrólisis de un grupo alcóxido de titanio. Reactivos: $2TTIP + 2H_2O$. Producto: $(OR)_3Ti-O-Ti(OR)_3 + 2ROH + H_2O$

La rápida hidrólisis que experimentan los alcóxidos con sustituyentes de cadena corta y voluminosos (TTIP), implica un valor pequeño de energía de activación, E_A^* , que se debe esencialmente a la poca estabilidad producida por la presencia de 4 grupos isoprópiolos en el entorno del átomo central. La energía de activación depende así del radical R del alcóxido, tanto de su naturaleza química como de su geometría, que afectan la formación y estabilidad del complejo de transición y, por ende, la velocidad de hidrólisis. A mayor longitud de la cadena del radical R, especialmente cuando ésta es lineal, menor es la velocidad de hidrólisis y, por lo tanto, mayor la energía de activación. La influencia del radical R en la formación del complejo de transición, y así en la velocidad de hidrólisis, puede ser por efectos estéricos o hidrofóbicos a la

entrada del agua, de carga, de modificación de la estructura electrónica del Ti entre otros.

5.2.1. Modelo nivel semiempírico de condensación dirigida.

Para comprender mejor el efecto de la naturaleza de R, especialmente el largo y geometría de su cadena se realizó un cálculo semiempírico simple para estimar la energía de hidrólisis y condensación de dos moléculas de surfactante, específicamente de TiOC8, en presencia y ausencia de la interacción entre las cadenas que describe la figura 5.3. Para este proceso se consideran dos sistemas, uno con las cadenas en paralelo e interactuando entre sí y el otro con las cadenas en posiciones opuestas.

Reacción

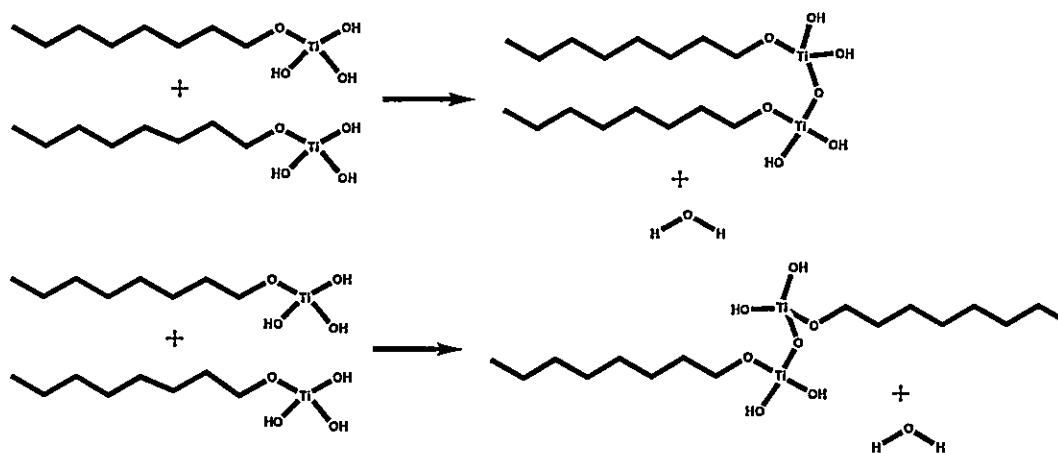


Figura 5.3. Modelo de reacción para el cálculo de energía total de los sistemas durante la condensación.

Los resultados de energía total del sistema muestran que en el caso de cadenas alquílicas interactuando entre sí, la energía es -96.2kJ/mol (-23.0kcal/mol). Mientras que en el caso que tenemos las cadenas alquílicas

orientadas en sentidos mutuamente opuestos, la energía es -83.1 kJ/mol. Estos resultados están indicando que las cadenas hidrófobas interactúan entre sí, reduciendo la energía de los productos, posiblemente gracias a la presencia de efectos hidrofóbicos e inductivos. Como valor de referencia se toma la energía liberada durante la dimerización del tetrahidróxido de titanio (Ti(OH)₄), figura 5.4, que resulta ser -156.5 kJ/mol (-37.4kcal/mol). Así, la diferencia de energía que se obtiene entre las reacciones de condensación con los grupos orientados opuesta y paralelamente es 13.4 kJ/mol (3.2 kcal/mol).

Reacción

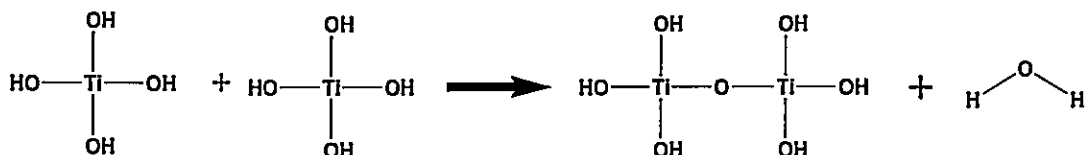


Figura 5.4. Modelo de reacción para el cálculo de energía total de la condensación del TTIP.

Esto comprueba nuestra hipótesis que estos sistemas alcanzan una mayor estabilidad cuando las colas están en posiciones que maximicen la interacción entre ellas. Con ello, además, se reduce la movilidad y se aumenta la probabilidad de encuentro de las cabezas polares. Aunque los cálculos estiman el valor del cambio de energía del proceso total, podemos esperar que esas diferencias se manifiesten también en la energía de formación del complejo activado y que, por tanto, se reflejen en las velocidades relativas de reacción. Por ello esperamos que al aumentar la razón entre el área de la cola hidrófoba y el área de la cabeza polar se incremente el área efectiva de choque y, por ende, aumente la probabilidad de encuentros efectivos entre especies facilitando la condensación.

Los cálculos anteriores permiten también estimar cuál es el efecto que tiene la longitud de la cadena hidrofóbica en la reacción de condensación. Ello considerando un esquema de energías que nos permita separar el aporte de la

cadena a la condensación. Una forma de hacerlo es comparar varios sistemas donde la contribución de la cabeza sea constante utilizando el ciclo ilustrado en la figura 5.5. En este ciclo conocemos los valores de la energía liberada durante la condensación de dos grupos TTIP (A), así como aquella de la condensación de dos grupos alcóxido de titanio modificados por una cadena hidrofóbica (C_1 y C_2).

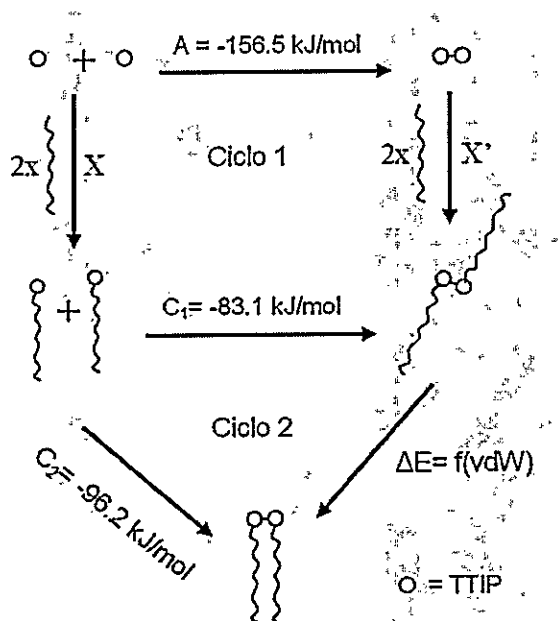


Figura 5.5. Ciclo energético de los procesos de condensación para determinar el aporte de la interacción hidrofóbica de las cadenas.

En ese ciclo los valores de X , X' , al igual que los de A , son independientes de las interacciones entre las cadenas. A partir del Ciclo 1 podemos establecer que $X=X'$ suponiendo que sólo son dependientes del enlace entre las cadenas hidrocarbúricas y el TTIP, mas no, de la longitud de la cadena. Por lo tanto $C_1 = A + E_{\text{Cadena}} = \text{Constante}$. En el caso del Ciclo 2, se obtiene que $C_2 = A + \Delta E_{vdW}$ y como ΔE_{vdW} depende del largo de la cadena, es función del número de carbonos n . La grafica de la energía al variar la longitud de la cadena sería una recta con pendiente igual al aporte de cada carbono a la energía de van der Waals. En la figura 5.6 se informan los valores asociados a la reacciones de

condensación calculados considerando las cadenas en direcciones iguales y opuestas. A medida que aumenta el número de grupos CH_2 en la cadena, la energía de condensación permanece constante cuando la condensación se realiza con las cadenas opuestas, en tanto que cuando las cadenas se orientan en la misma dirección, la energía de estabilización aumenta de manera lineal con el número de grupos CH_2 , aumentando la energía liberada durante la formación del dímero.

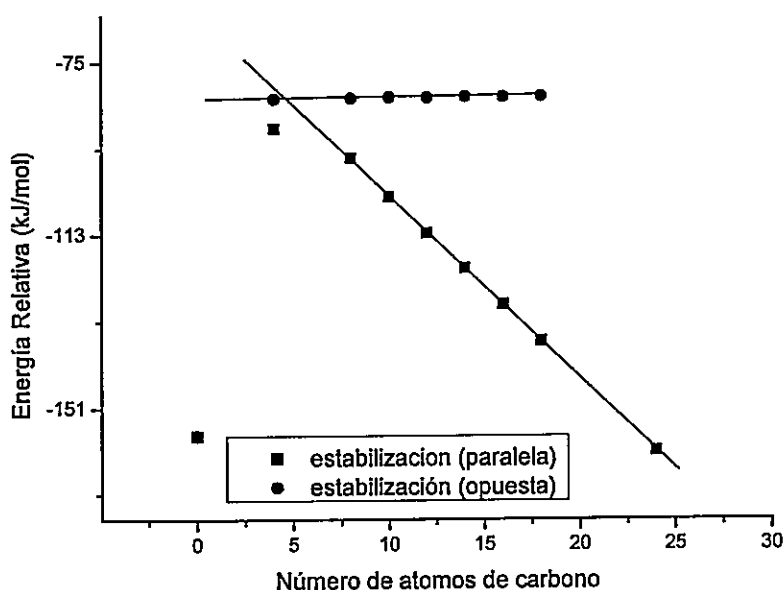


Figura 5.6. Energías de dimerización $E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivo}}$. El comportamiento de los valores se ajusta al modelo de los ciclos 1 y 2 por la estabilización por interacciones de van der Waals entre las cadenas hidrocarbúricas.

La contribución a la estabilización del producto de condensación por grupo $-\text{CH}_2-$, debida a las fuerzas de van der Waals, es de -4.0 kJ/mol (-0.95 kcal/mol); el signo negativo indica una contribución de la cadena. El cambio exotérmico asociado a la reacción de formación de los compósitos incluye esa energía que se suma a aquella proveniente de la condensación de grupo polar.

Alternativamente se calcula semiempíricamente (Zindo-1) la energía para la interacción entre dos moléculas de surfactante (dodecanol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$)

utilizando un modelo en que el acercamiento de las moléculas se realiza entre dos moléculas paralelas pero orientadas en direcciones opuestas (cabeza-cola); esto es, excluyendo la interacción por puente de hidrógeno. Así, el sistema sólo interactúa por fuerzas de van der Waals. El resultado se informa en la figura 5.7. La diferencia de energías entre el mínimo y el valor cuando están separadas a distancia infinita corresponde al efecto de interacción entre las cadenas saturadas.

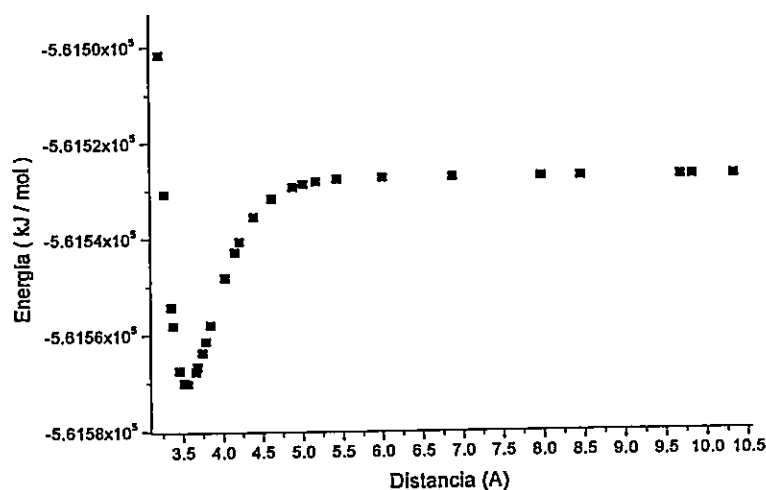


Figura 5.7. Curva de energía total del sistema 2 CH₃-(CH₂)₁₁OH). Acercamiento cabeza-cola.

El valor obtenido a partir de la curva de la figura 5.7 para el efecto intercadena es de -3.5kJ/mol (-0.85Kcal/mol) por grupo CH₂. Este valor es comparable al obtenido para la reacción de condensación del alcóxido de titanio modificado con sustituyentes con una cadena alquílica lineal utilizando el esquema de la figura 5.3 y la pendiente de la curva en la figura 5.6.

5.2.2. Modelo de hidrólisis del BTO.

Con el fin de evaluar el efecto hidrofóbico causado por la presencia de cadenas hidrocarbúricas en los sustituyentes del alcóxido de titanio sobre la velocidad de la hidrólisis, se modela ese proceso realizando algunos cálculos semiempíricos. Para ello se toma como modelo el compuesto BTO.

Se considera un sistema compuesto por la celda unitaria de BTO + H₂O, y se calcula su energía al ir variando la distancia entre el átomo de oxígeno del agua y un átomo de Ti en la celda unitaria. Los cálculos se hicieron considerando el acercamiento de la molécula de H₂O (hidrólisis) en dos situaciones diferentes: (i) hacia una celda unitaria de BTO en el vacío y (ii) hacia una lámina de compuesto de BTO (sistema extendido); esto último con el fin de evaluar el efecto que tienen los radicales BTO vecinos sobre el proceso.

En las figuras 5.8 y 5.9 se muestran los modelos que ilustran la estructura de BTO en sus tres perspectivas, así como la celda unitaria con las que se realizaron los cálculos de energía. Para obtener valores comparables entre los sistemas utilizamos como referencia el valor de la energía del sistema cuando el agua esta tan alejado de la celda unitaria que no interactúa con ella.

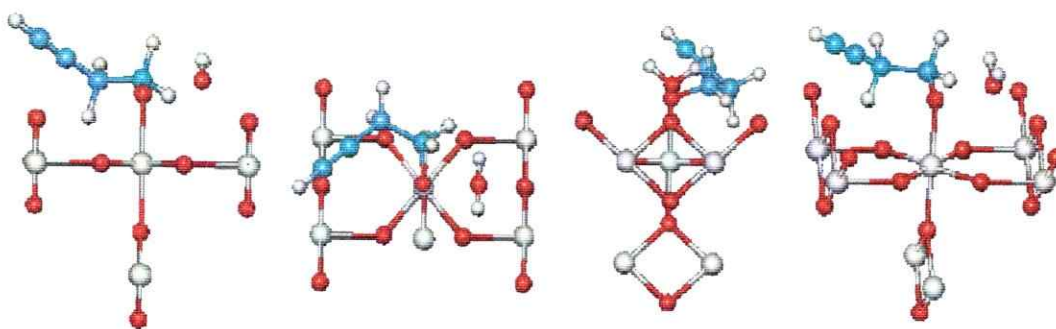


Figura 5.8. Estructura utilizada para modelar la hidrólisis de BTO, usando Zindo-1 en Hyperchem™.

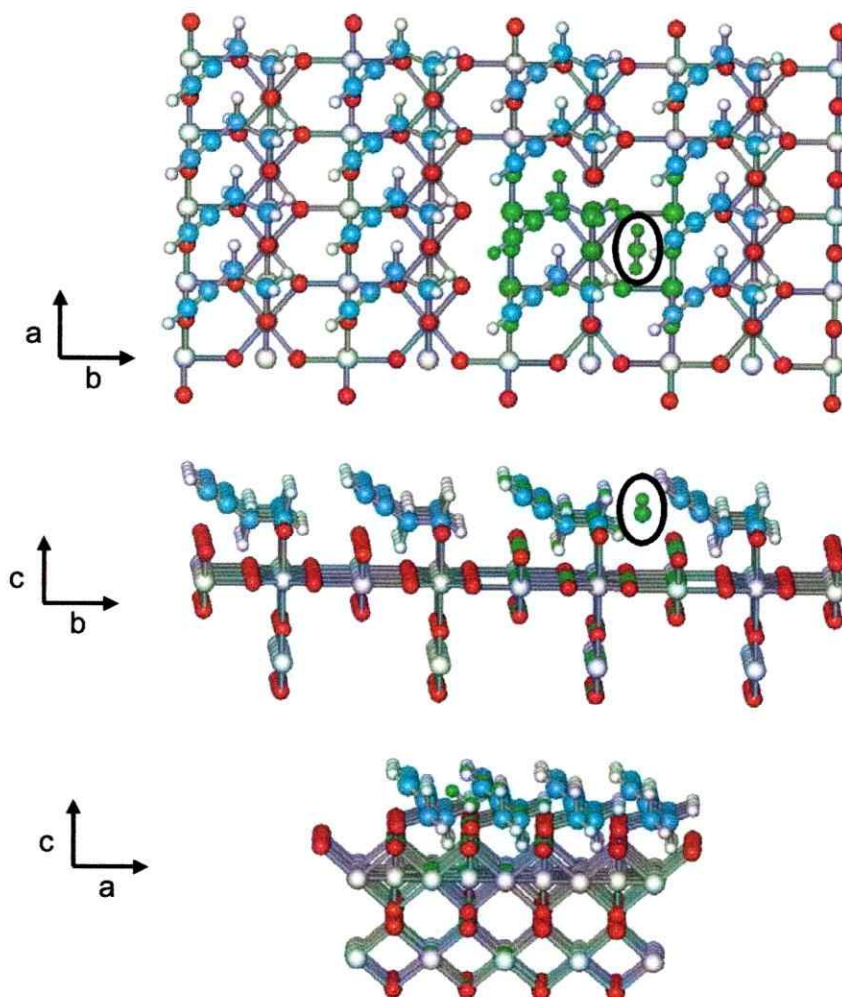


Figura 5.9. Sistema extendido utilizado para modelar la hidrólisis de BTO, usando Zindo-1 en Hyperchem™. La celda unitaria está en color verde y la molécula de agua encerrada en círculo negro.

La figura 5.10 muestra la curva de energía del sistema calculada utilizando una celda unitaria de BTO-H₂O aislada (figura 5.8). Este cálculo muestra que al ir aproximando la molécula de agua, la energía se mantiene en un valor relativamente constante. Ello no obstante, a la distancia de 2.4 Å –distancia a la cual se estima puede reaccionar con el núcleo metálico y, de esta manera, producir la hidrólisis del radical butinóxido– se observa un mínimo de la energía

de -430.9kJ/mol (-103.0kcal/mol). No se aprecia ningún impedimento a la aproximación del agua en todo el proceso.

Contrastando con el caso anterior, cuando se considera una celda unitaria inmersa en el sistema extendido de BTO (figura 5.10 línea roja) se observa la presencia de una barrera de energía, centrada en 4.3\AA , con un valor de más de 2092.0 kJ/mol (500.0kcal/mol). Esta barrera se interpreta como debida a la interacción entre la molécula de agua entrante y el grupo butinóxido adyacente. El agua debe penetrar en el campo de acción de las fuerzas de van der Waals existente entre esos grupos, lo que involucra un aumento de energía en el sistema. Cuando la molécula supera esa barrera, se alcanza un mínimo de energía de -154.8kJ/mol (-37.0 Kcal/mol) similar al del caso anterior.

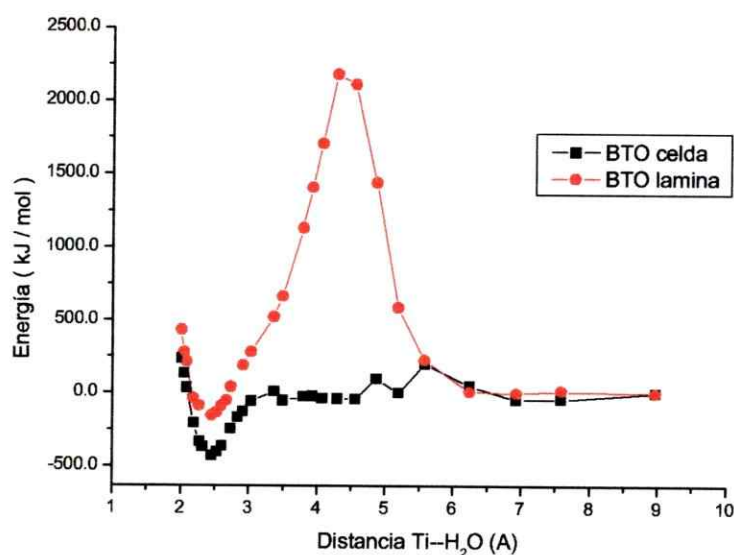


Figura 5.10. Curvas de la energía total (Zindo-1) del sistema BTO-H₂O. Celda unitaria aislada (en negro) e inmersa en sistema BTO extendido (en rojo).

Lo anterior muestra como la presencia de grupos butinóxido en el BTO generan una barrera energética a la aproximación del agua, dificultando su entrada un entorno próximo al metal y, así, reduciendo la velocidad de la hidrólisis del

compósito. Esto también explica el carácter hidrófobo de los compósitos observado experimentalmente.

También se evaluó el efecto de retirar el grupo vecino más próximo a la celda unitaria analizada. Se observa que en esas condiciones desaparece la barrera energética. Lo anterior implicaría que para mantener la hidrofobicidad del compósito, la barrera energética, y la reducción de la velocidad de hidrólisis, el sistema debe ser compacto; es decir, debe existir un elevado número de grupos butinóxidos en la superficie del compósito.

Los cálculos recién discutidos permiten concluir que la presencia del grupo modificador o del surfactante genera una barrera hidrofóbica que protege al compósito impidiendo que el agua llegue al núcleo metálico, evitando así la hidrólisis total del compósito hasta TiO_2 , y estabilizando el compósito laminar.

La diferencia de energía entre los pozos de potencial a 2.4\AA concuerda con el hecho que para este tipo de metales, el alcóxido es menos estable que el óxido correspondiente. Por otra parte, la barrera de potencial observada justifica la metaestabilidad del compósito, la que claramente se observa en los resultados del análisis térmico (DSC). Durante la síntesis es necesario introducir energía ($T=70^\circ\text{C}$) para lograr la sustitución del grupo alcóxido. Luego, la hidrólisis-condensación liberan energía y producen un material laminar metaestable intermedio en el proceso de hidrólisis total, termodinámicamente favorecido. La destrucción térmica del compósito conduce finalmente a una forma más estable, TiO_2 -anatasa. Este último proceso necesita, sin embargo, una gran cantidad de energía de activación y, de hecho, se alcanza sólo por encima de los 400°C . Para destruir la especie metaestable son necesarios varios pasos: (i) aumentar la movilidad del sustituyente mediante una pseudo-fusión (endotérmico), (ii) romper la interacción sustituyente-Ti (endotérmico), (iii) la destrucción del sustituyente (exotérmico), y (iv) colapso de la estructura: reordenamiento y formación de puentes Ti-O-Ti (exotérmico). En la figura 5.11 se esquematiza la relación de metaestabilidad estimada para los compósitos en relación a los precursores y el TiO_2 .

5.3. Discusión general: efectos supramoleculares

Hemos evaluado dos rutas diferentes de síntesis (la formación *a priori* – modificación química – e *in situ* – uso de surfactante–). En ambas rutas hemos obtenido la formación de un complejo (previo, como en el caso de los alcoholes y los ácidos carboxílicos, e *in-situ*, como en el de la amina). Las propiedades químicas del acomplejante determinaron propiedades fundamentales de los compósitos, tales como la modificación de las propiedades ópticas y la estabilidad. El ancho de la brecha electrónica mostró una correlación directa con la capacidad donora del átomo acomplejante (cabeza polar). La influencia de la capacidad donora se relaciona con la modificación del entorno químico sobre el enlace Ti–O y con el grado de distorsión local.

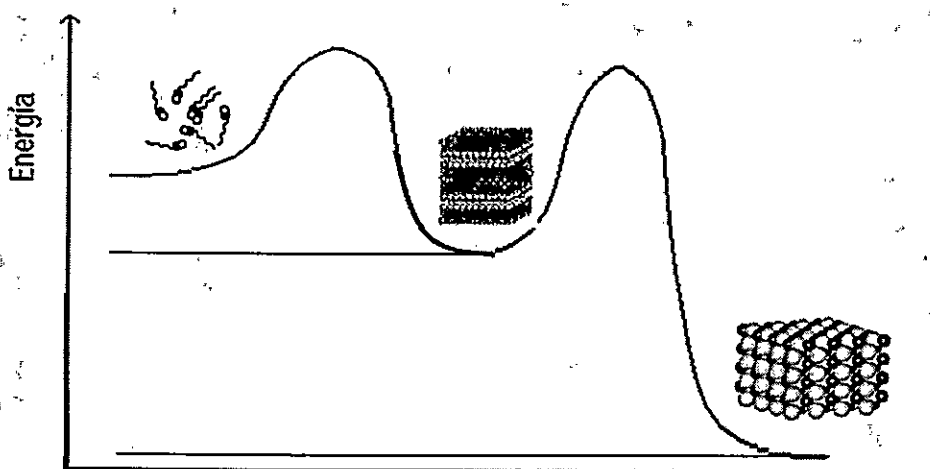


Figura 5.11. Digrama de la estabilidad de los compósitos laminares frente a la anatasa y a los precursores.

Respecto a la estabilidad, los cálculos estimativos realizados mostraron que la presencia de una cadena hidrocarbúrica y el efecto hidrofóbico que ésta induce es la responsable de restringir la polimerización a espacios bidimensionales. La

laminaridad es función del empaquetamiento y éste de la interacción cola-cola entre surfactantes. Además, la metaestabilidad de las láminas depende de la inhibición de la hidrólisis en la posición del acomplejante, lograda por la barrera energética producida por la hidrofobicidad de las colas.

En la figura 5.12 esquematizamos los procesos y efectos supramoleculares que se presentan durante la obtención de compósitos laminares. Primero, el surfactante altera al alcóxido (paso I) mediante su capacidad donora (desorden local) generando una especie heterogénea que dirige la condensación entre entidades moleculares (condensación) (paso II). Segundo, la polimerización queda limitada a especies laminares (paso III), compactándose el sistema por interacción entre las cadenas y originando una de barrera energética frente a la hidrólisis total (aglomerado supramolecular). Tercero, como resultado de los efectos sobre el enlace Ti-O de la lámina, se modifica la brecha electrónica que exhibe un corrimiento hacia mayores energías (blue shift) (paso IV).

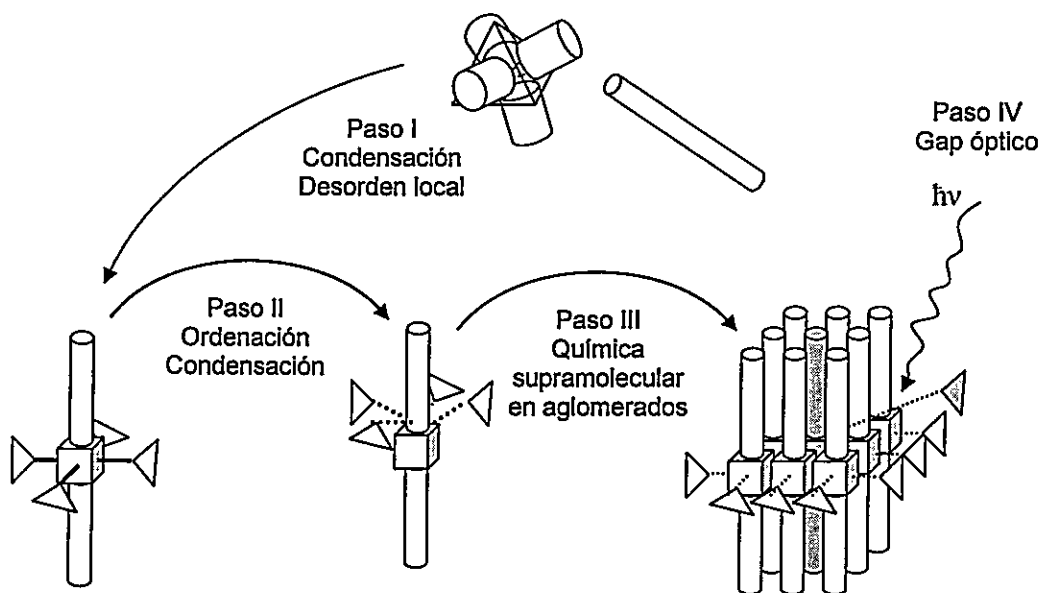


Figura 5.12. Esquema general de los efectos que se presentan en la formación de compósitos laminares de TiO_2 .

CAPITULO SEIS

CONSTRUCCIÓN DE EDIFICIOS HETEROSUPRAMOLECULARES

Con el fin de verificar las propiedades laminares de los compósitos preparados, estudiar su estado en soluciones coloidales, corroborar la potencialidad de los mismos y, así, producir ensambles heterosupramoleculares, se investigó la formación de láminas moleculares y nanométricas de los productos. Para ello se realizaron experimentos de exfoliación, suspensión y deposición de los compósitos sobre la superficie constituida por el ensamble heterosupramolecular de un surfactante (alcanotiol) y un sustrato inorgánico (Au). Considerando que la Microbalanza de Monocristal de Cuarzo (QCM) ha resultado ser un buen método para investigar la modificación de superficies por deposiciones de derivados de TiO_2 [48, 49], nos ha parecido conveniente utilizar ese método para estudiar materiales laminares descritos en este trabajo. En lo siguiente, se exponen los resultados de las deposiciones espontáneas de los compósitos efectuadas sobre un cristal de cuarzo-Au modificado por la formación de una monocapa (SAM) de octadecanotiol (ODT).

6.1. Modificación de electrodos con monocapa auto-ensamblada de octadecanotiol (ODT-SAMs)

6.1.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo:

Las medidas de cambio de masa, obtenidas a partir del cambio de frecuencia del cristal de cuarzo en la microbalanza QCM, generaron el perfil informado en

la figura 6.1. El perfil muestra que antes de la inyección de ODT, la frecuencia se mantiene constante (línea base). En el momento de la inyección de la solución de ODT, se genera un pico negativo, causado por eventuales diferencias de temperatura y convección del líquido. Luego, tras estabilizarse la temperatura y los movimientos de líquido en el sistema, la frecuencia del cristal disminuye paulatinamente hasta alcanzar un valor relativamente constante indicando un cambio positivo de la masa sobre su superficie de $0.54\mu\text{g}/\text{cm}^2$ respecto a la línea base.

Debido a la agregación micelar del ODT y su relativamente alta concentración en la solución, 1×10^{-2} M, la cantidad de ODT depositado corresponde a la deposición de muchas capas. La monocapa se obtiene luego de lavar y sonicar el cristal con etanol, ya que únicamente la capa unida directamente a la superficie de Au se mantiene intacta bajo esas condiciones [50].

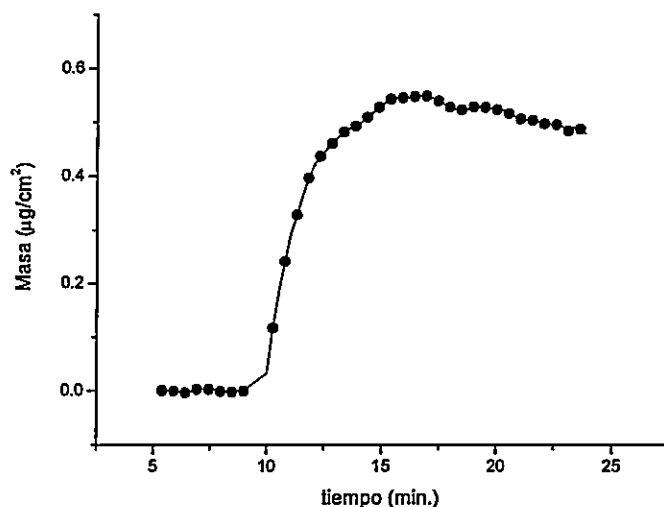


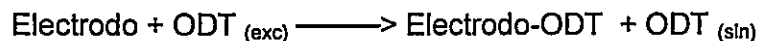
Figura 6.1. Registro QCM del depósito de multicapas de ODT sobre el electrodo QC-Au 5MHz AT-cut. El cambio de masa fue de $0.54\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La caída de la señal se debe a alteraciones de temperatura y convección de líquido provocadas por la inyección de la muestra.

En el análisis de los resultados de las deposiciones nos interesa especialmente conocer el número de capas depositadas, así como las características cinéticas del proceso de deposición. Debemos recordar que la señal que se registra es una medida de todo el material dispuesto sobre toda el área del electrodo y el método de cálculo de capas hace referencia a una columna de material de diámetro igual a un átomo de Au en la superficie.

El número de capas (N_c) formadas se calcula mediante la ecuación 6.1 donde M es la masa depositada por unidad de área; P_m es el peso molecular y A_{Au} es el área del átomo Au (0.65nm^2).

$$N_c = \frac{M (\mu\text{g}/\text{cm}^2) \times 6.022 \times 10^{23} (\text{molec.}/\text{mol}) \times A_{Au} (\text{nm}^2)}{P_m (\text{g}/\text{mol}) \times 1 \times 10^{20}} \quad (6.1)$$

El factor 1×10^{20} es necesario para la conversión de unidades de $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a g/nm^2 . La cinética de la deposición bajo condiciones experimentales dadas, se puede estudiar como la reacción



Con una tasa:

$$\text{Tasa} = \delta(\text{masa}) / \delta t = k \times f(t) \quad (6.2)$$

Como el número de capas es proporcional a la masa depositada se cumple que:

$$N_c (\text{masa}) = C \times \text{masa}(t) = f(t) \quad (6.3)$$

Por lo tanto podemos relacionar la tasa de la deposición con el número de capas en cada instante del proceso y así estudiar la cinética de deposición siguiendo la formación de las capas sobre el electrodo. Para ello es necesario

obtener una función de la masa y derivarla con respecto al tiempo, luego graficarla con respecto al número de capas en cada instante de tiempo.

Por un ajuste de los datos experimentales se puede determinar una función que describe el cambio de masa en el tiempo, como se ilustra en la figura 6.2:

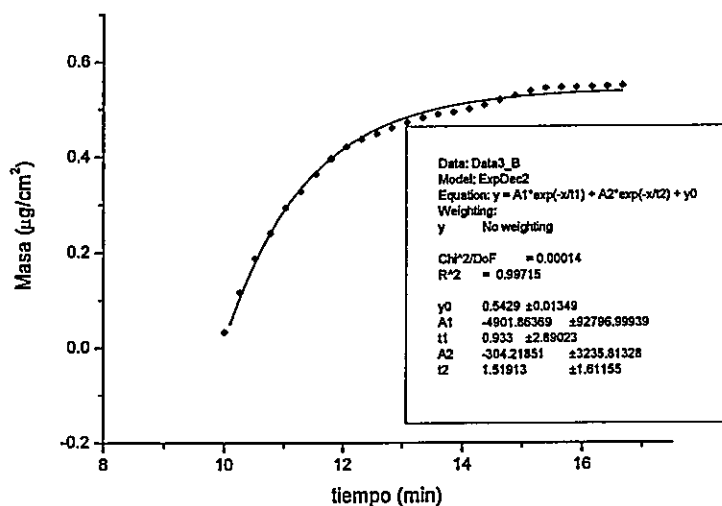


Figura 6.2. Ajuste de curva sobre datos de masa depositada de ODT sobre QC-Au 5MHz AT-cut.

$$y = a_1 e^{\left(\frac{-x}{t_1}\right)} + a_2 e^{\left(\frac{-x}{t_2}\right)} + y_0 \quad (6.4)$$

La figura 6.3 muestra la derivada de la función que interpolamos para la masa en función del tiempo. Con ello podemos establecer la tasa de formación de las capas en función del número de capas que se van depositando:

$$\delta \text{Masa} / \delta t = f(N_c) \quad (6.5)$$

Graficando la derivada de la figura 6.3 contra el número de capas N_C podemos observar que a medida que se depositan nuevas capas, la tasa se incrementa hasta un máximo y luego se reduce a cero (figura 6.4):

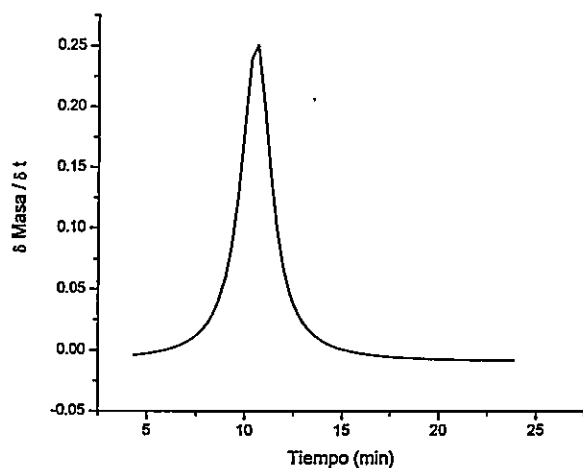


Figura 6.3. Derivada de curva interpolada (masa) para determinar la tasa de deposición de ODT sobre QC-Au 5MHz AT-cut.

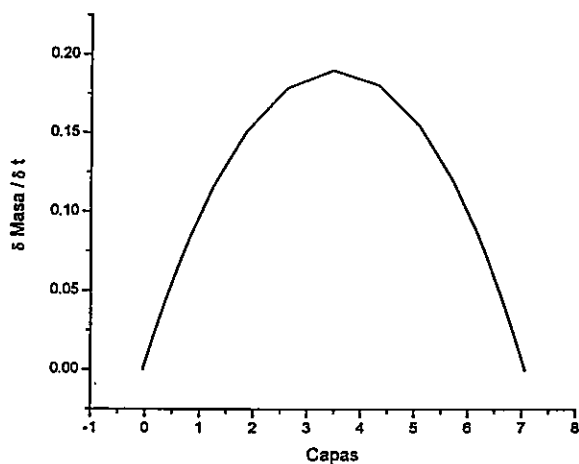


Figura 6.4. Correlación entre la tasa de deposición de ODT sobre QC-Au y la formación de cada capa.

6.1.2 Caracterización: ángulo de contacto

La presencia del ODT en la superficie del cristal QC-Au se puede detectar por la hidrofobicidad de la superficie midiendo el ángulo de contacto de la superficie tras la deposición. Como se observa en la figura 6.5, al pasar de una superficie de oro a aquella que se obtiene tras la deposición se produce un cambio de alrededor de 20° en el ángulo de contacto. Ello se puede atribuir a un aumento de la hidrofobicidad producido por las cadenas alifáticas del ODT.

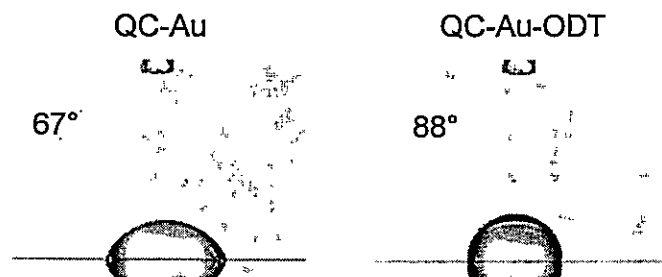


Figura 6.5. Caracterización de hidrofobicidad de las superficies por ángulo de contacto del QC-Au-ODT.

6.2. Deposición de BTO sobre electrodo modificado QC-Au-ODT.

6.2.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo:

Un esquema de la deposición de BTO sobre el electrodo modificado con ODT (QC-Au-ODT) se ilustra en la figura 6.6. Las láminas del compósito en suspensión se acercan a la superficie hidrofóbica del electrodo. Ambos componentes (electrodo y láminas) interactúan por las colas hidrofóbicas, de tal manera que la lámina se deposita orientadamente sobre la monocapa de ODT. El proceso sigue su curso hasta cubrir toda el área expuesta del electrodo. Luego se van depositando sucesivamente nuevas láminas.

El perfil del cambio de frecuencia para el BTO, que se ilustra en la figura 6.7 (a), muestra un aumento brusco de la señal al agregar la suspensión y, luego, una disminución indicando la deposición del material. La frecuencia alcanza un mínimo a los 30 minutos, luego vuelve a ascender lo que indicaría liberación de masa del electrodo, para posteriormente caer a un valor constante en una zona estable cerca de los 100 minutos.

Con este perfil se calcula la masa depositada (Figura 6.7 (b)) en función del tiempo. El cálculo se realiza considerando la masa depositada en los primeros 30 minutos. En esa etapa el perfil de masa muestra un comportamiento de escalón sigmoideal. El cambio total de masa en los 30 minutos fue de $2.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La deposición es lenta al comienzo, hasta los 10 minutos (tomando como tiempo cero, la inyección de la suspensión); luego empieza a aumentar rápidamente, alcanzando un máximo en aproximadamente 12 minutos para, después, ir reduciéndose lentamente.

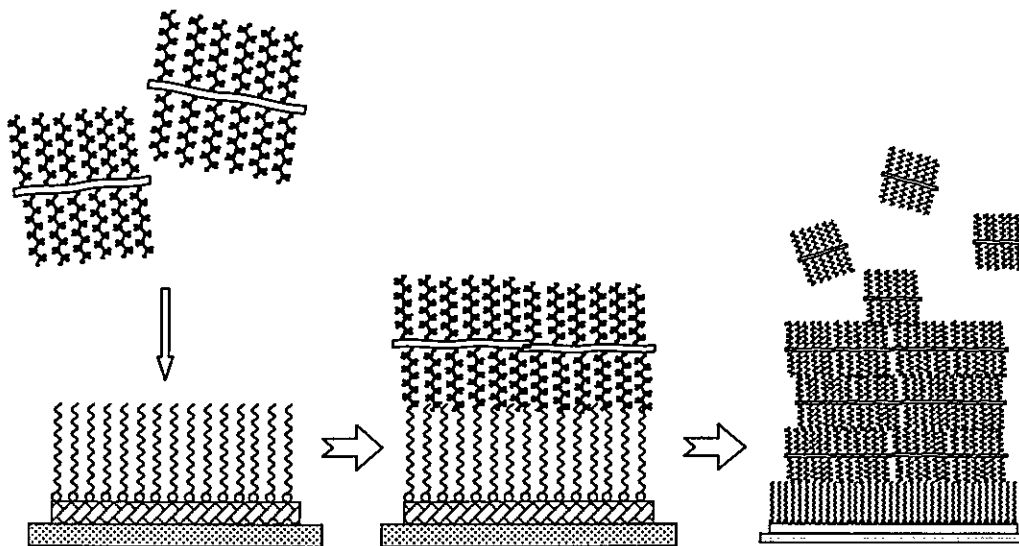


Figura 6.6. Modelo de deposición de compósitos híbridos laminares (TiO_2 -surfactante) sobre electrodo de oro modificado con ODT para formar una monocapa.

Con este perfil se calcula la masa depositada (Figura 6.7 (b)) en función del tiempo. El cálculo se realiza considerando la masa depositada en los primeros 30 minutos. En esa etapa el perfil de masa muestra un comportamiento de escalón sigmoïdal. El cambio total de masa en los 30 minutos fue de $2.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La deposición es lenta al comienzo, hasta los 10 minutos (tomando como tiempo cero, la inyección de la suspensión); luego empieza a aumentar rápidamente, alcanzando un máximo en aproximadamente 12 minutos para, después, ir reduciéndose lentamente.

Considerando que, de acuerdo a los antecedentes químicos, descritos y discutidos en la sección 3.1, el compuesto está formado por unidades poliméricas laminares constituidas por una doble capa de Ti-O flanqueada por capas de radicales 3-butinilo. La masa depositada en los primeros 30 minutos corresponde a 32 capas de esas unidades.

El análisis cinético del proceso muestra que la derivada del cambio de masa sobre el electrodo respecto al tiempo, figura 6.7 (c), presenta un comportamiento tipo campana de gauss, donde la tasa crece lentamente durante los primeros 3 minutos. En el máximo la tasa de deposición alcanza $0.2\mu\text{g cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$, luego decae lentamente hasta llegar a cero.

En la figura 6.7 (d), se muestra la grafica de la tasa de deposición en función del número de unidades de BTO depositadas. El máximo corresponde a la deposición de 17 capas. O sea que, a medida que se va depositando la primera mitad de las capas, el proceso se van haciendo cada vez más rápido, hasta alcanzar el máximo cuando se ha depositado el 50% del material. Luego, en la segunda mitad del proceso, la tasa va disminuyendo hasta llegar al punto de saturación del electrodo, en el cual el gradiente de masa depositada llega a cero; esto es, cesa la deposición de BTO.

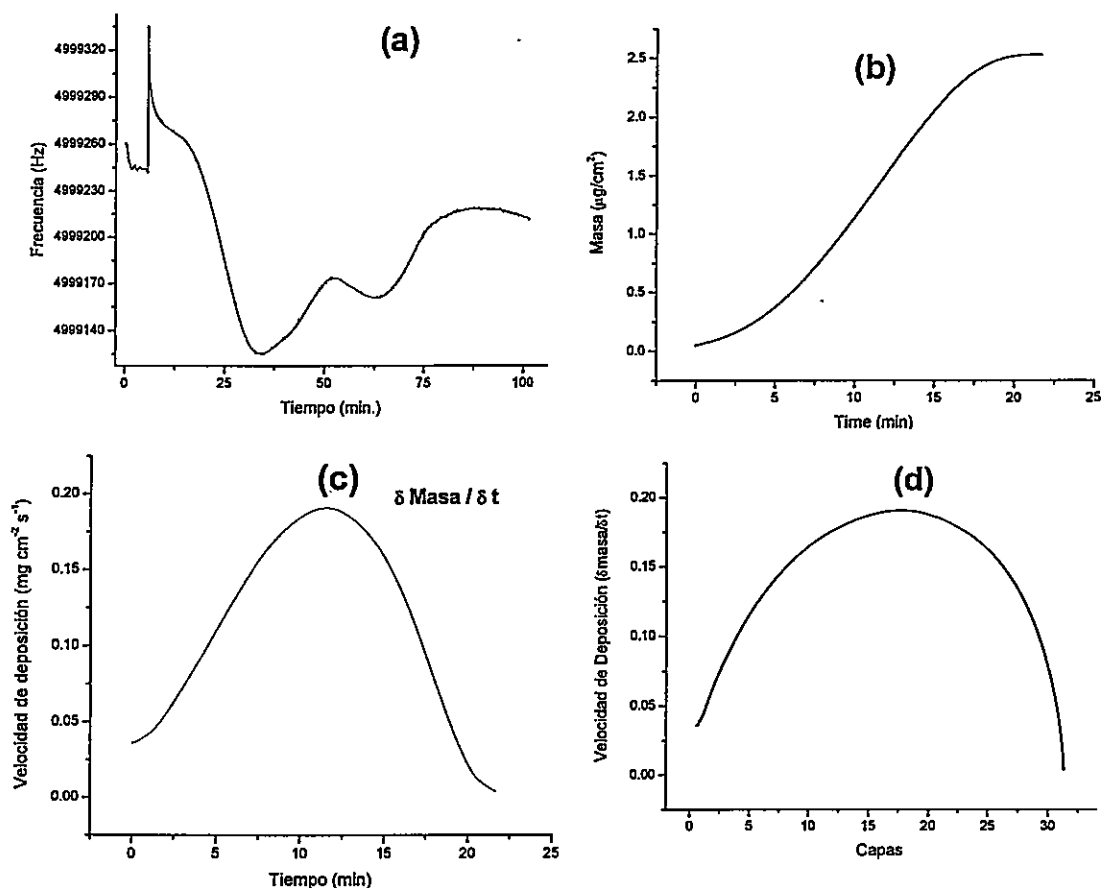


Figura 6.7. Estudio cinético de la deposición del compuesto BTO sobre electrodo de oro modificado con ODT. (a) Señal de salida de la QCM. (b) Perfil de la deposición de la masa durante los primeros 30 minutos. (c) Derivada del cambio de masa con respecto al tiempo i.e. tasa de deposición. (d) Tasa en función del número de capas de BTO depositadas.

6.2.2. Caracterización del cristal QC-Au-ODT-BTO.

6.2.2.1. Ángulo de contacto.

El ángulo de contacto de la superficie obtenida tras la deposición del compuesto BTO sobre el electrodo QC-Au-ODT muestra un valor de 71° , menor a los 88° correspondiente a la monocapa de ODT. La nueva superficie es menos

hidrofóbica. Este el comportamiento es el esperado si se considera la constitución de las unidades de BTO con una superficie de radicales orgánicos insaturados de sólo 4 átomos de carbono sobre un núcleo de TiO_2 . Se ha producido un aumento de la polaridad de la superficie del BTO respecto de aquella de ODT. La comparación de los ángulos contacto comentada se muestra en la figura 6.8.

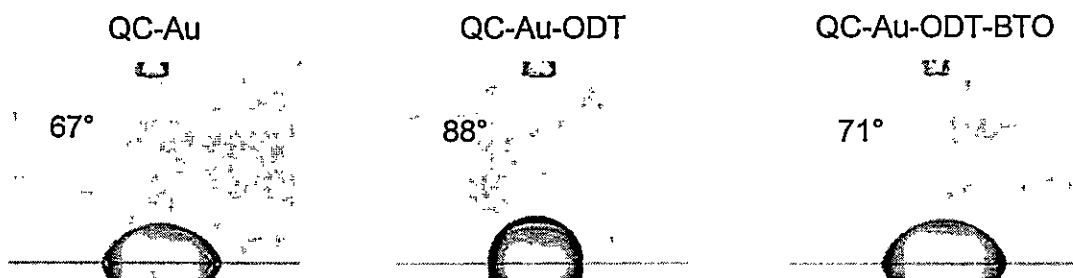


Figura 6.8. Caracterización de hidrofobicidad de la superficie del QC-Au-ODT-BTO por ángulo de contacto.

6.2.2.2. Espectro Raman del cristal QC-Au-ODT-BTO.

El espectro Raman del cristal QC-Au-ODT-BTO (figura 6.9) muestra bandas de mayor intensidad en el rango $150\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, las que fueron asignadas a modos de vibración de tensión del TiO_2 . La banda a 2116 cm^{-1} , que corresponde a la frecuencia de vibración de tensión del triple enlace $\nu(\text{-C}\equiv\text{C-})$, confirma la presencia de la insaturación en la lámina de BTO. También se observa una banda a 1120 cm^{-1} la que suponemos corresponde al enlace $\nu(\text{Ti-O-C})$. Se observan también las bandas características para los grupos CH_2 y C-O . La comparación de este espectro con aquel obtenido para el BTO (figura 3.4) muestra que son similares. Confirmando esto que el depósito en el cristal de cuarzo es el mismo compuesto caracterizado previamente en volumen, se puede apreciar también que la intensidad relativa de la señal de los grupos CH_2

($\approx 2990\text{cm}^{-1}$) es relativamente mayor en el cristal que el sólido debido a la presencia de la monocapa de ODT subyacente.

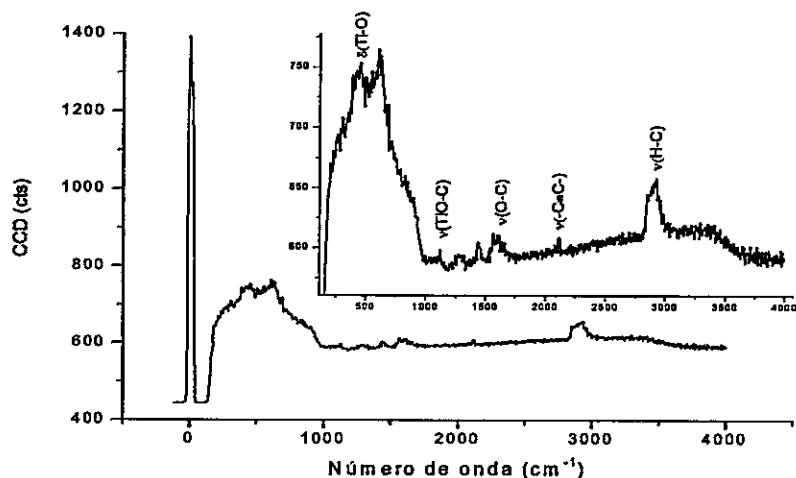


Figura 6.9. Espectro Raman del cristal QC-Au-ODT-BTO.

6.3. Deposición de TiOC8 sobre electrodo modificado QC-Au-ODT

6.3.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo:

El modelo de la deposición de TiOC8 sobre el electrodo modificado con ODT (QC-Au-ODT) es similar al recién analizado para el BTO en la figura 6.6. Las unidades del compuesto en suspensión difunden hacia la superficie hidrofóbica del electrodo, depositándose orientadamente sobre la monocapa de ODT hasta cubrir toda el área expuesta del cristal. Luego se depositan sucesivamente más capas de las mismas unidades.

El perfil del cambio de frecuencia en la deposición de TiOC8 se presenta en la figura 6.7 (a). El perfil de frecuencia muestra que tras el aumento inicial

ésta disminuye por la deposición del material. Se observa que la deposición continúa aún después de casi 2 horas de medida.

El cambio de masa en un lapso de 1.6h (figura 6.7 (b)) presenta 3 escalones consecutivos. El cambio total de masa durante ese tiempo resulta ser $0.21\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y la masa promedio depositada por cada escalón es $0.06\mu\text{g}/\text{cm}^2$. El comportamiento cinético en cada escalón es aproximadamente igual a aquel observado en la deposición del compuesto BTO; es decir, cada escalón presenta una deposición inicial lenta y, luego, empieza a aumentar rápidamente la cantidad de materia depositada y, tras alcanzar un máximo, la tasa se va reduciendo lentamente hasta que se completa la deposición de una capa; luego comienza nuevamente otro escalón.

La cantidad de masa total depositada sobre el cristal QC-Au-ODT en el lapso analizado corresponde a 3 capas. La cantidad de masa por escalón corresponde con la cantidad de masa necesaria para cubrir todo el electrodo con una monocapa de material (considerando el peso molecular de la estructura de la figura 3.35)

La curva en la figura 6.7 (c) muestra la derivada del cambio de masa sobre el electrodo respecto al tiempo. Como se observa, ésta presenta un comportamiento casi periódico, compuesto de varios picos tipo campana de gauss donde la tasa empieza a crecer lentamente durante los primeros minutos de formación de cada capa alcanzando un máximo tras aproximadamente 20 minutos de comenzado cada escalón. La tasa de deposición máxima alcanzada en cada etapa está en el rango $0.04\text{-}0.06\mu\text{g cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$. El tiempo promedio de deposición por capa es de aproximadamente 40 minutos.

En la figura 6.7 (d), se muestra la grafica de la tasa de deposición contra el número de capas depositadas. En este caso, nuevamente se observa como a medida que depositamos capas en el electrodo, la tasa, inicialmente nula, aumenta hasta llegar a un máximo. Esto último sucede cuando se completa el 50% de cada capa; al término de cada capa, la tasa vuelve al mínimo. La formación de un capa implica, según el perfil de la tasa, que los primeros

fragmentos laminares se ubiquen lentamente, aumentando su tasa de deposición hasta alcanzar el 50% de cubrimiento de la superficie. Después la tasa disminuye nuevamente hasta llegar aproximadamente a cero al completarse el cubrimiento de la superficie. El ciclo se repite nuevamente en cada capa que se forma dando origen a los escalones observados en los perfiles de la QCM.

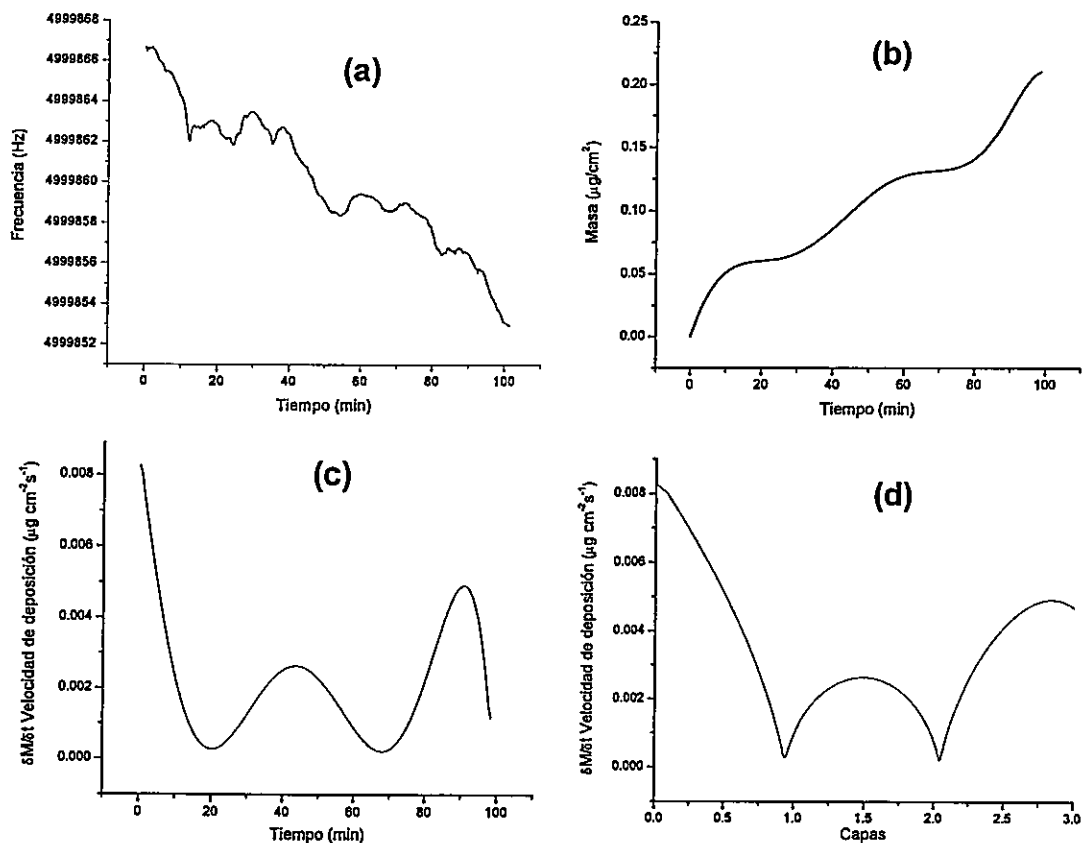


Figura 6.10. Estudio cinético de la deposición del compuesto TiOC8 sobre electrodo de oro modificado con ODT. (a) Señal de salida de frecuencia de la QCM. (b) Perfil de la deposición de la masa durante los primeros 100 minutos. (c) Derivada del cambio de masa con respecto al tiempo (tasa de deposición). (d) Tasa en función del número de capas depositadas de TiOC8.

6.3.2. Caracterización: Ángulo de contacto del cristal QC-Au-ODT- TiOC8.

El ángulo de contacto de la superficie obtenida con la deposición del compuesto TiOC8 sobre el electrodo QC-Au-ODT mostró un valor de 96° , mayor al que había presentado el mismo cristal sólo con la monocapa de ODT (100°). Esto indica que la hidrofobicidad se ha reducido levemente. Éste es el comportamiento esperado si consideramos que la superficie del TiOC8 tiene una capa de octilo con 8 átomos de carbono. Las imágenes de estos cambios en el ángulo de contacto y su comparación con los de otras superficies se muestran en la Figura 6.8. Si comparamos estos resultados con los obtenidos para el BTO, vemos como el cambio del ángulo de contacto desde la monocapa de ODT al compuesto BTO es de -17° , mientras que en este caso de -4° .

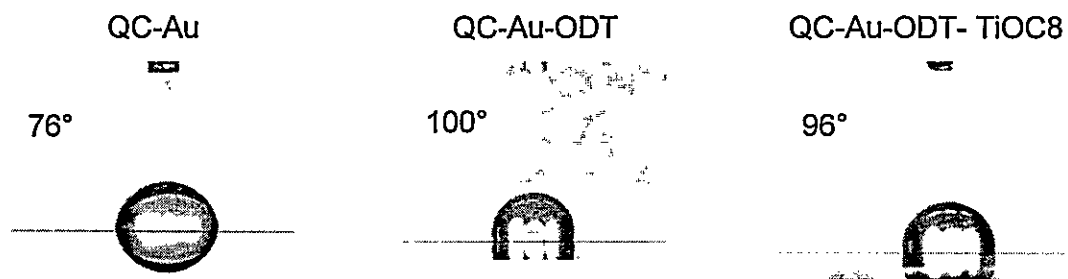


Figura 6.11. Caracterización de la hidrofobicidad de las superficies por ángulo de contacto del QC-Au-ODT- TiOC8.

6.4. Deposición de TiAcP sobre electrodo modificado QC-Au-ODT

6.4.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo

El modelo de la deposición de TiAcP sobre el electrodo modificado con ODT (QC-Au-ODT) es similar al discutido en los casos precedentes (figura 6.6, párrafo 6.2.1).

El perfil del cambio de frecuencia para el TiAcP se presenta en la figura 6.9(a). Este perfil muestra tras el cambio brusco inicial el cambio negativo propio de la deposición de material, el continúa aún después de 24h, pero con notorias oscilaciones de la señal.

El cálculo de la masa depositada (figura 6.9(b)) en función del tiempo durante 4.5 h muestra la presencia de escalones consecutivos. El cambio total de masa durante ese tiempo es $0.9\mu\text{g}/\text{cm}^2$, mientras que el cambio de masa promedio por cada escalón es $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$. El comportamiento cinético observado para cada escalón es similar al observado en los casos ya discutidos (parágrafos 6.2.1 y 6.3.1).

La cantidad de capas totales depositadas sobre el cristal QC-Au-ODT en las 4.5h fue de 16 capas. Como se observa se presenta un comportamiento aproximadamente periódico de escalones y/o capas de material, En este caso es importante observar el comportamiento oscilante de la deposición de la masa así como también el hecho que la distancia mínima entre cada escalón coincide con el modelo de deposición de bicapas del compuesto.

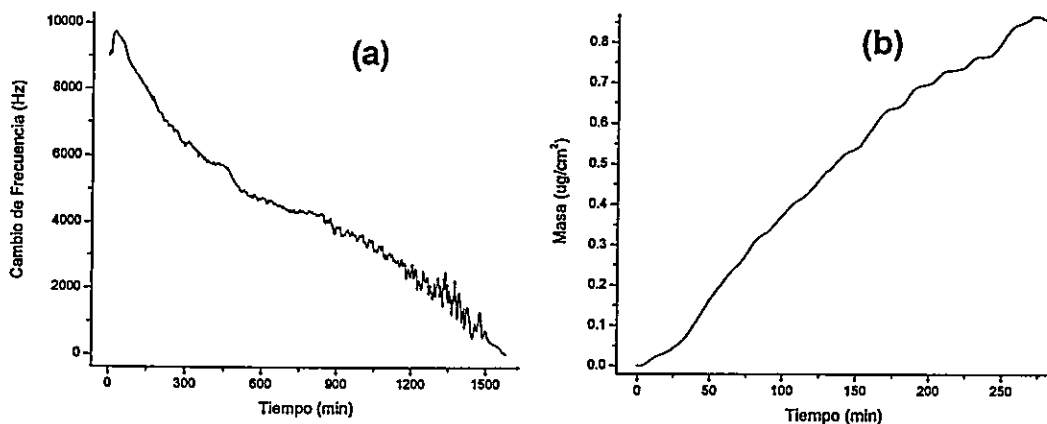


Figura 6.12. Estudio cinético de la deposición del compuesto TiAcP sobre electrodo de oro modificado con ODT. (a) Señal de salida de la QCM. (b) Perfil de la deposición de la masa durante los primeros 250 minutos.

6.4.2. *Caracterización: Ángulo de contacto del cristal QC-Au-ODT-TiAcP.*

El ángulo de contacto de la superficie obtenida con la deposición del compuesto TiAcP sobre el electrodo QC-Au-ODT muestra un valor de 102° , muy similar al valor observado para el mismo cristal con la monocapa de ODT. Este comportamiento es el esperado considerando la similitud que existe entre la superficie cubierta con una capa de palmitato con 16 átomos de carbono y aquella con ODT. En la figura 6.10 se comparan los ángulos de contacto de los diferentes niveles que conforman el compuesto heterosupramolecular con ácido palmítico.

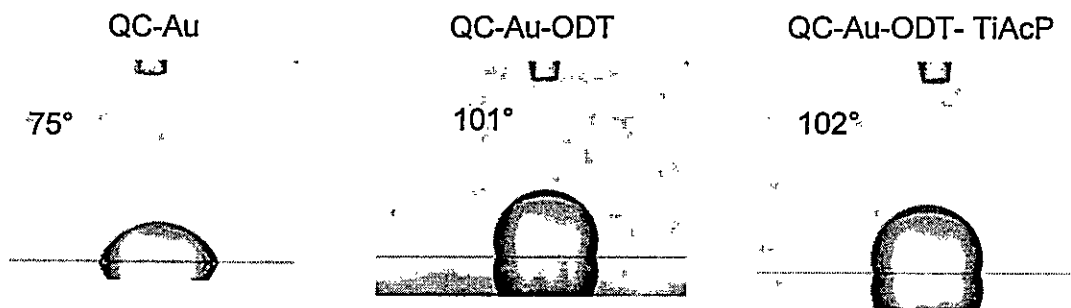


Figura 6.13. Caracterización de hidrofobicidad de las superficies por ángulo de contacto del compuesto heterosupramolecular QC-Au-ODT- TiAcP.

6.5. **Deposición de TiHDA sobre electrodo modificado QC-Au-ODT:**

6.5.1. *Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo:*

El estudio de la deposición de TiHDA sobre el electrodo modificado con ODT (QC-Au-ODT) arroja resultados similares al de los casos precedentes (figura 6.6, parágrafo 6.2.1).

El perfil del cambio de frecuencia para el TiHDA ilustrado en la figura 6.11(a) muestra el cambio negativo de ésta por la deposición del material. La

deposición alcanza un mínimo de frecuencia a los 500 minutos (8.3h), luego produce un aumento de la misma indicando una desorción de material para, luego, volverse a depositar la misma cantidad de material que se expresa con otro mínimo a los 1500 minutos (25h).

Para el análisis cinético del proceso se consideró la masa depositada (figura 6.11(b)) durante la primeras 7h. Al igual que en los dos sistemas analizados arriba (parágrafos 6.4.1 y 6.4.1), se observa un perfil de cambio de masa con escalones consecutivos. El cambio total de masa dentro de esas 7 horas fue de $0.7\mu\text{g}/\text{cm}^2$. El cambio de masa promedio por cada escalón fue de $0.14\mu\text{g}/\text{cm}^2$. En el lapso de 7h se depositan 6 capas sobre el cristal. La cantidad de masa por escalón grande corresponde con la cantidad de masa necesaria para cubrir todo el electrodo con una monocapa de material. Se ha considerado para el cálculo la estructura del compósito de la figura 3.43.

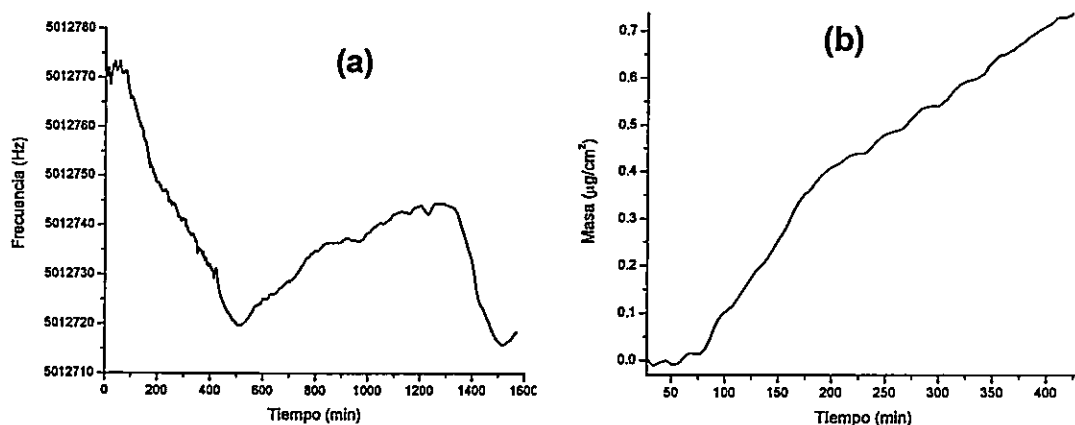


Figura 6.14. Estudio cinético de la deposición del compósito TiHDA sobre electrodo de oro modificado con ODT. (a) Señal de salida de la QCM. (b) Perfil de la deposición de la masa durante los primeros 400 minutos.

En este caso es importante observar el comportamiento oscilante de la deposición de la masa así como también el hecho que la distancia mínima entre cada escalón coincide con el modelo de deposición de bicapas del compósito.

6.5.2. Caracterización: Ángulo de contacto del cristal QC-Au-ODT-TiHDA.

La figura 6.12 muestra que el ángulo de contacto de la superficie, obtenida por deposición del compuesto TiHDA sobre el electrodo QC-Au-ODT, tiene un valor de 102° similar al obtenido para la monocapa de ODT (103°). Este es muy similar al del TiAcP; esa alta y similar hidrofobicidad corresponde a lo esperado dada la similitud de las cadenas hidrocarbúricas involucradas en todos esos casos.

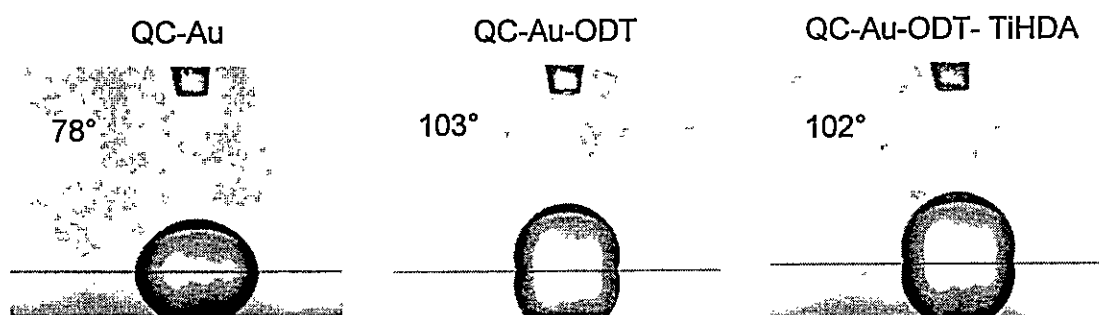


Figura 6.15. Caracterización de hidrofobicidad de las superficies por ángulo de contacto del QC-Au-ODT- TiHDA.

6.6. Deposición de TiOPh sobre electrodo modificado QC-Au-ODT:

6.6.1. Medidas de Frecuencia de Resonancia de Cristal de Cuarzo:

El proceso de deposición de TiOPh sobre el electrodo modificado con ODT (QC-Au-ODT) se esperaba fuese similar al ya analizado (para el BTO, figura 6.6). Sin embargo, el perfil del cambio de frecuencia para el TiOPh presentado en la figura 6.13(a) muestra que la deposición no alcanza un mínimo de frecuencia dentro de los 170 minutos (2.8h), continuando el depósito de material indefinidamente. El experimento se detuvo al cabo de 7 horas, pero solo se presentan los resultados de las primeras 3 horas.

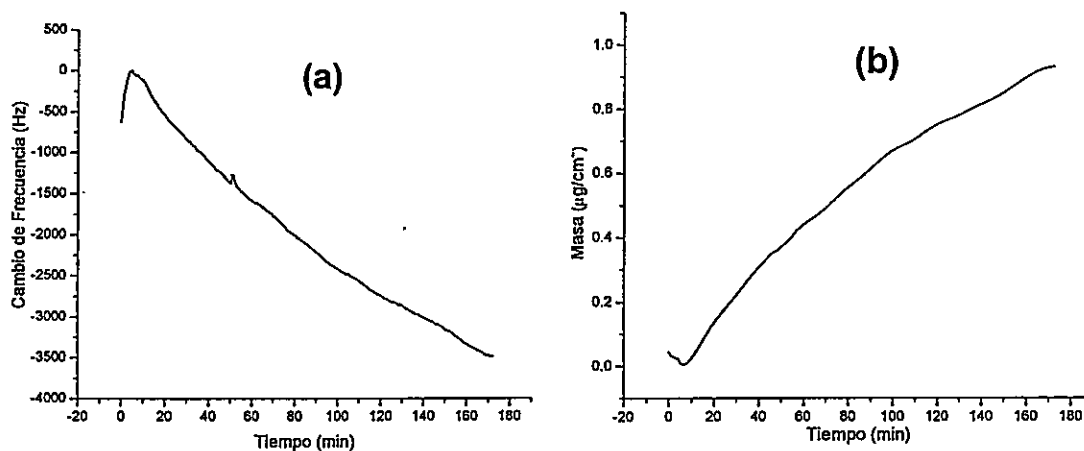


Figura 6.16. Estudio cinético de la deposición del compuesto TiOPh sobre electrodo de oro modificado con ODT. (a) Señal de salida de la QCM. (b) Perfil de la deposición de la masa durante los primeros 400 minutos.

Con este perfil se calculó la masa depositada (figura 6.13(b)) en función del tiempo. Se encontró que el perfil del cambio de masa presenta un comportamiento logarítmico con pequeños escalones consecutivos. El cambio total de masa dentro de las casi 3 horas fue de $0.95\mu\text{g}/\text{cm}^2$. El cambio de masa promedio por cada escalón fue de $0.08\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

La cantidad de capas correspondiente al material depositado sobre el cristal QC-Au-ODT en las primeras 7 horas corresponde a 12 capas. En este caso es importante observar el comportamiento oscilante de la deposición de la masa y como la distancia mínima entre cada escalón coincide con un modelo de deposición de bicapas del compuesto

6.6.2. Caracterización: Ángulo de contacto del cristal QC-Au-ODT- TiOPh.

El ángulo de contacto de la superficie obtenida con la deposición del compuesto TiOPh sobre el electrodo QC-Au-ODT resulta ser 95° , un poco menor que el de una superficie de ODT (101°). Las imágenes de estos cambios en el ángulo de contacto se muestran en la figura 6.14. Estos resultados son similares a los obtenidos para el BTO.

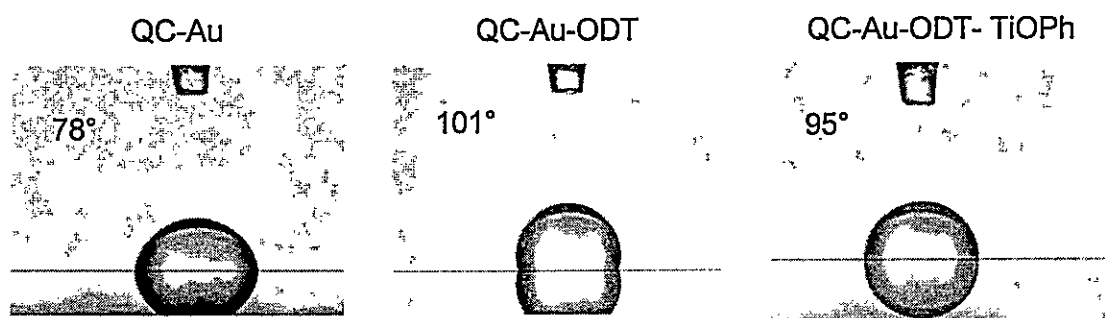


Figura 6.17. Caracterización de hidrofobicidad de las superficies del QC-Au-ODT- TiOPh por ángulo de contacto.

CAPITULO SIETE

DISCUSIÓN DE LAS DEPOSICIONES DE LOS COMPÓSITOS SOBRE LOS CRISTALES DE CUARZO.

7.1. Sobre la Deposición

La afinidad del oro por especies que contienen azufre en bajos estados de oxidación fue estudiada en 1987. En el caso de los tioles, la energía de enlace alcanza 130 kJ (30 kcal mol⁻¹ [51]), por lo que esos compuestos se utilizan a menudo para la funcionalización de las superficies del oro. En particular, los alquiltiol de cadena larga son especialmente apropiados pues, además de las interacciones del azufre-oro presentan interacciones de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas, lo que genera un factor adicional de estabilidad. Esas interacciones inductivas ayudan, además, a la formación de un empaquetamiento denso y altamente organizado de las moléculas de tior sobre la superficie de oro. Un efecto de esas interacciones es el cambio de la frecuencia de resonancia de un monocristal de cuarzo recubierto con oro en presencia de octadecanotior descrita en la sección anterior (figura 6.1).

En los experimentos de deposición se observa que después de un tiempo relativamente corto (15 minutos) se forma una monocapa (SAM) del alquiltior en la que las moléculas de surfactante quedan ancladas a la superficie del oro, a través del grupo mercapto, con las cadenas de carbono orientadas perpendicularmente al plano del electrodo. La superficie modificada es altamente hidrofóbica, lo que se puede comprobar observando el ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie, el que refleja la tensión superficial del líquido en la interfase superficie-aire. La tensión superficial y la energía de las moléculas de agua de la interfase crecen cuando la

hidrofobicidad de la superficie es alta, generando una fuerza contraria a su peso lo que lleva a disminuir el área de contacto con la superficie.

Las medidas del ángulo de contacto del agua con las superficies modificadas por la deposición de las especies estudiadas muestran cambios en la hidrofobicidad respecto a aquella sin modificar. Debido a que el ángulo de contacto es una medida macroscópica, defectos superficiales en la red cristalina del Au afectan las determinaciones [51]. De ello que las comparaciones deben ser referidas a la superficie de oro del mismo cristal. En todos los casos, la deposición de ODT muestra la formación de una superficie altamente hidrofóbica, que resulta apropiada para los depósitos de los compósitos estudiados. La fuerza motriz para estas deposiciones espontáneas proviene de las interacciones entre las cadenas del ODT y los sustituyentes también hidrofóbicos de los compósitos orgánico-inorgánicos de TiO_2 .

Como se discutió en la sección anterior, la forma de las curvas de frecuencia obtenidas en la microbalanza de cristal de cuarzo permite detectar que, en la mayoría de los casos, el proceso ocurre en forma escalonada. En general, cada uno de los escalones tiene un mismo incremento en masa, el que corresponde aproximadamente a la masa necesaria para cubrir la superficie del electrodo con una monocapa de producto. Esa masa es calculada para cada caso considerando la composición y la estructura de los respectivos compósitos preparados en volumen (Capítulo Dos); es decir, utilizando el peso molecular de una unidad laminar compuesta por una bicapa de TiO_2 y dos capas de surfactante. Un esquema de este modelo se ilustra en la figura 7.1.

Para entender el alcance de los resultados observados en los experimentos de deposición es necesario considerar la naturaleza de la suspensión utilizada, así como también los procedimientos de síntesis y los mecanismos implicados en la formación de los sólidos precursores de las mismas.

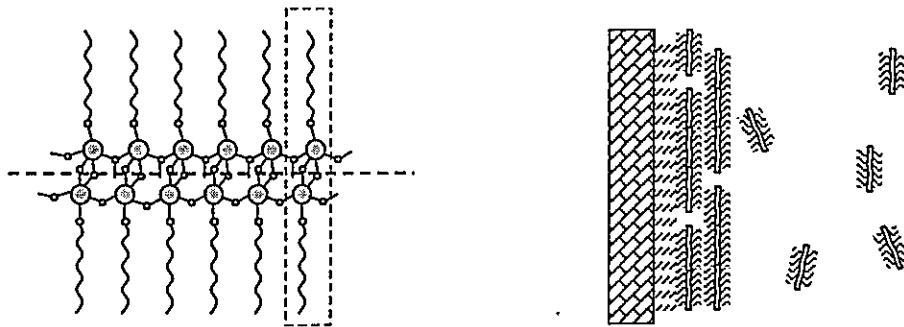


Figura 7.1. La suspensión del compuesto exfoliado presenta fragmentos laminares simples formados por (a) una lamina inorgánica (compuesta de dos capas de TiO_2) entre dos capas de sustituyente anfifílico externas. En el recuadro se indica la unidad de peso molecular usada para calcular las capas de material depositado. (b) Estos fragmentos llegan del seno de la suspensión y se depositan espontánea y lentamente sobre el cristal modificado con ODT.

Puesto que los sustituyentes ($R = \text{AAc}, \text{HDA}, \text{AcP}, \text{OC8 Lec}$) en los derivados de TTIP utilizados son especies lineales (incluso el fenol puede para estos efectos considerarse como tal), esos derivados sustituidos son también especies anfifílicas capaces de auto-ordenarse por acción de interacciones inductivas e hidrofóbicas intermoleculares y, así, conducir a la formación de agregados laminares supramoleculares. Tales arreglos laminares evitan, o por lo menos reducen considerablemente, la hidrólisis de los enlaces Ti-OR . La propagación relativamente rápida de la hidrólisis, limitada a aquella de los enlaces del TiO-isopropóxido , reduce el proceso de condensación –que ocurre selectivamente en: (i) el plano a una superficie paralela al arreglo laminar de cadenas orgánicas y (ii) la dirección perpendicular al plano– a la condensación entre dos especies vecinas, generándose así una especie dimérica. Por lo tanto, como resultado de la hidrólisis se obtienen bicapas funcionalizadas del óxido de titanio, donde siempre quedara expuesta al exterior una capa orgánica generalmente hidrofóbica. Esta última capa es la que flanquea el núcleo de TiO_2 (figura 7.2).

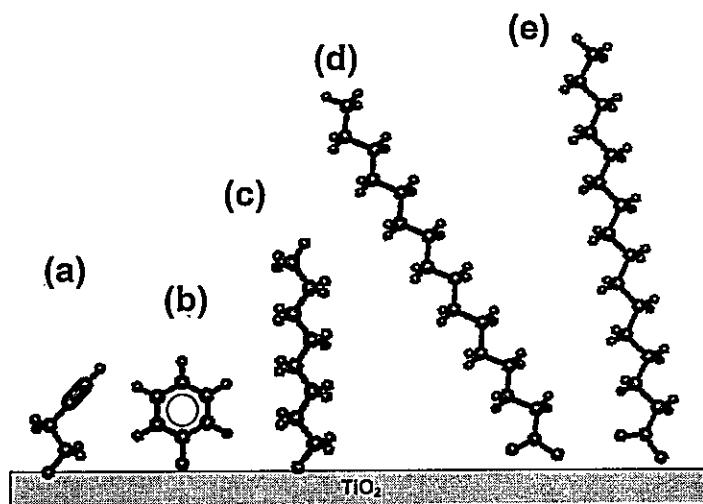


Figura 7.2. Esquema de las diferencias estructurales (longitud, saturaciones, grupos funcionales) del sustituyente anfílico responsable de los cambios en el ángulo de contacto de cada compuesto. (a) BTO, (b) TiOPh, (c) TiOC8, (d) TiAcP y (e) TiHDA.

La naturaleza de la capa orgánica que flanquea al núcleo de titanio es la responsable las variaciones en el ángulo de contacto (figura 7.2), observándose de hecho una relación entre la hidrofobicidad de las superficies de los compósitos y la estructura molecular del sustituyente lineal del titanio.

En todos los casos la deposición de ODT origina un incremento en el ángulo de $20-30^\circ$ respecto al Au. En tanto que al pasar de la superficie de ODT a la formada por la deposición del compuesto se encuentran variaciones tanto positivas como negativas, dependiendo de la estructura química del sustituyente orgánico. Aquellos que presentan longitudes de cadena más cortas (BTO, TiOPh, TiOC8) muestran una disminución de la hidrofobicidad respecto al ODT, insaturaciones. En tanto que en el caso de los compósitos con cadenas más largas (TiAcP y TiHDA) con estructura molecular similar a la del ODT, el cambio es muy pequeño.

En la figura 7.3 se resumen los perfiles de cambio de masa obtenidos en la deposición de los nanocompósitos estudiados. Tanto la tasa de la deposición,

como el número de capas depositadas en cada escalón, muestran una correlación con la naturaleza del componente anfifílico del compuesto.

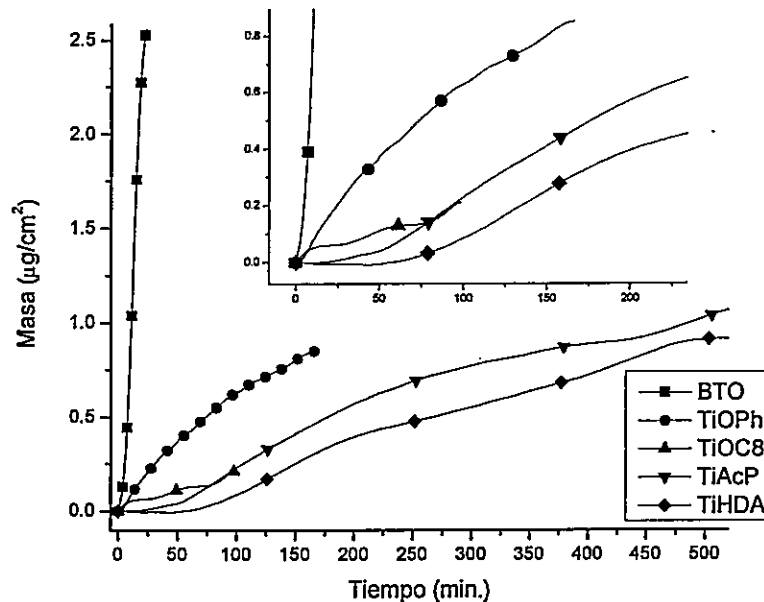


Figura 7.3. Comparación de perfiles de cambio de masa obtenidos por QCM para las deposiciones de los diferentes compósitos.

Las diferencias en las pendientes promedio de los gráficos reflejan la tasa general del proceso. El BTO presenta la mayor tasa de deposición mientras que el TiHDA es el más lento. Estas tasas están correlacionadas con el largo de la cadena orgánica enlazada a la superficie inorgánica. A bajas tasas de deposición se logra observar el efecto escalonado del proceso, mientras que en el TiOPh y en el BTO la deposición es muy rápida, observándose un proceso prácticamente continuo.

La composición del único escalón observado para el BTO corresponde aproximadamente a 30 unidades moleculares de BTO, mientras que en el TiHDA, cada capa depositada contiene una unidad molecular de TiHDA. Lo mismo ocurre para el TiAcP y el TiOC8. Esta diferencia podría pensarse

como están separadas las laminas del compósito, específicamente con la longitud de la cadena del sustituyente anfifílico. A pesar que a medida que el sustituyente es más corto y las interacciones de van der Waals entre las colas hidrofóbicas de unidades vecinas se hacen más débiles, el grado de aglomeración resulta ser mayor. De lo anterior se desprende que en este solvente, alcohol etílico, el grado de hidrofobicidad del mismo no es determinante en la disociación de los compósitos en estudio. En general en un proceso de disolución hay dos propiedades del solvente, además de su hidrofobicidad, que son esenciales. Uno es la capacidad de producir interacciones soluto-solvente específicas dador-aceptor y, la otra, es vencer interacciones electrostáticas en el soluto mediante su acción como dieléctrico [52]. Dada la naturaleza químicamente inerte de la esfera externa de las unidades de los compósitos en estudio, una interacción dador-aceptor con el solvente que lleve a la disociación de los conglomerados es poco probable. De ello que pensemos que la responsabilidad de la aglomeración radique mayormente en fuerzas atractivas dipolo-dipolo entre las láminas. Esa separación de carga debe provenir de la polaridad de los enlaces Ti-O, es decir, del campo eléctrico que se genera en el núcleo del compósito. Este es una interacción electrostática de largo alcance y su efecto ciertamente depende del volumen del componente orgánico, especialmente de su longitud molecular. Así en compósitos como TiHDA y TiAcP las interacciones dipolares entre unidades en un conglomerado serían menores que en aquellos con sustituyentes más cortos.

Finalmente, es interesante discutir el proceso cinético observado en cada etapa o escalón de la curva; es decir, el hecho que la deposición de una capa muestra siempre un comportamiento sigmoideo. En las gráficas de tasa de deposición ($\delta M/\delta t$) versus el tiempo de formación de una capa de unidades o agregados de unidades del compósito sobre el electrodo, se aprecian varios estadios consecutivos: (i) Un estadio inicial, donde la tasa de la deposición es lenta; ello, a pesar de la alta disponibilidad de sitios libres en la superficie. (ii)

Un estadio donde la tasa va aumentando rápidamente con el aumento del grado de la ocupación. (iii) Un punto donde la tasa es máxima y que se observa cuando el grado de ocupación es de aproximadamente un 50%. (iv) Un estadio donde la tasa disminuye rápidamente. (v) Finalmente un estadio, que se observa en la zona cercana a la completitud de una capa sobre el electrodo, donde la tasa tiende a cero.

Es interesante notar que a pesar de la gran disponibilidad de espacios que existe al comienzo de la deposición, la tasa es muy lenta, aumentando sólo a medida que el proceso avanza. Ésto se debe a un proceso típicamente autocatalítico. Una interpretación directa de ese proceso es considerar efectos cooperativos asociados a fenómenos como el reconocimiento molecular y el ensamblaje intermolecular entre las partículas que difunden al electrodo con aquellas depositadas previamente en la superficie.

Como se describió arriba, la tasa máxima se alcanza en un punto en el que el recubrimiento del electrodo es aproximadamente el 50% y, después de ello, la tasa comienza a disminuir. Esta parte del proceso se puede explicar considerando la disminución de los sitios libres disponibles en la superficie así como posibles procesos de reacomodación necesarios para reducir la energía superficial total que compiten con los efectos de autocatálisis antes mencionados, aumentando la importancia de los primeros a medida que el recubrimiento de la superficie se va acercando a su fin.

7.2. Sobre los Edificios Bi-Heterosupramoleculares

Con la deposición espontánea de los compósitos en la superficie autoensamblada aquí descrita, hemos generado una estructura bi-heterosupramolecular similar a un edificio molecular constituido y controlado por diferentes componentes: substrato metálico, laminas de TiO_2 , radicales orgánicos unidos covalentemente o por interacciones de van der Waals.

Las moléculas de ODT sobre la superficie metálica de Au (figura 7.5), se encuentran unidas por un enlace donador-aceptor ($S:\rightarrow Au$) [51], en un empaquetamiento compacto y denso y exhibiendo sus colas hidrofóbicas hacia la superficie, formando el segundo piso del edificio. En la etapa siguiente de esa construcción, las cadenas alquílicas del tiol interactúan con las cadenas alquílicas de los sustituyentes anfífilos de los compósitos mediante interacciones de van der Waals que a menudo se encontrarían interpenetradas para aumentar el área de interacción. En algunas de estas edificaciones existirían varios pisos iguales al anterior, dependiendo su número de la capacidad de autoagregación del compósito en la suspensión precursora. De acuerdo a lo discutido arriba, la altura de ese piso del edificio puede ser regulada, no sólo mediante un cambio del componente orgánico del compósito, sino que también por las propiedades del solvente.

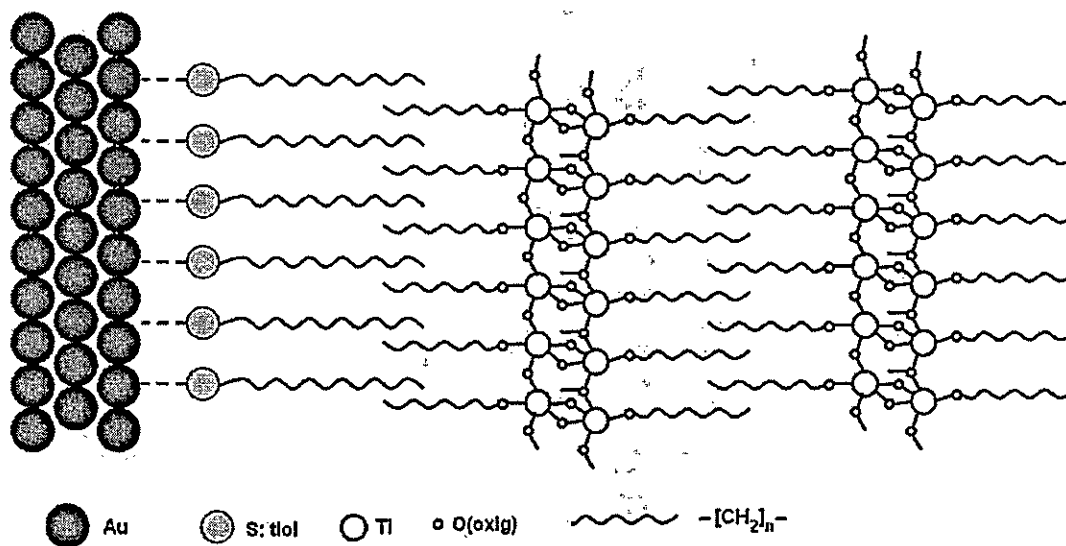


Figura 7.5. Esquema de la estructura de los edificios Bi-Heterosupramoleculares a base de TiO_2 , obtenidos por la deposición espontánea de los compósitos sobre un sustrato metálico de Au. Las diferentes interacciones de los componentes permiten la construcción y determinan la estabilidad del edificio.

Los sustituyentes anfífilos de los compósitos, permiten que su deposición sobre el sustrato modificado sea espontánea, además de ser determinante para la obtención de las estructuras laminares de TiO_2 . El sustituyente puede estar unido a las capas inorgánicas covalentemente (BTO, TiAcP) o por interacciones donador-aceptor (TiLec, TiHDA) a los átomos de titanio. Las interacciones de van der Waals entre los sustituyentes, además de inducir la autoorganización del sistema brindándole solidez estructural, generan una capa que protege la estructura frente al medio, por ejemplo, frente a la relación con la humedad ambiental evitando o al menos retardando su deterioro.

CAPITULO OCHO

CONCLUSIONES

☆ La fabricación de compósitos laminares de óxido de titanio se logra diseñando estrategias de síntesis basadas en los conceptos de la química supramolecular que mediante reconocimiento molecular llevan al ordenamiento espontáneo de agregados que regulan las propiedades termodinámica y cinéticas de los reactantes y productos involucrados en los procesos de preparación. En el procedimiento escogido para este trabajo para obtener derivados de TiO_2 –hidrólisis de alcóxidos de titanio por el método sol-gel–, el objetivo esencial de esas estrategias es separar la simultaneidad de los procesos de hidrólisis, condensación y polimerización propios de ese procedimiento. Los métodos diseñados contemplan esencialmente el uso de especies anfífilas o surfactantes que, gracias a sus propiedades autorganizativas, permiten modular la reactividad del alcóxido así como dirigir la polimerización hacia especies bidimensionales. Las propiedades de autoensamblaje conferida al sistema por el surfactante o grupo anfífilo sustituyente logra reducir tanto la velocidad de hidrólisis como la aleatorización de los encuentros bimoleculares durante la condensación produciendo oligómeros metal-oxo que polimerizan generando estructuras ordenadas de TiO_2 .

☆ La estrategia diseñada se basa en la modificación química del tetraisopropóxido de titanio por el reemplazo de uno de sus grupos isopropilo por un grupo lineal hidrofóbico de gran longitud. Así se genera, en una forma que denominamos *a priori*, una especie anfífilica capaz de autoordenarse formando un agregado supramolecular que sirve de

precursor para el proceso de hidrólisis. Esta forma de producir el precursor es la más adecuada cuando el precursor se prepara utilizando moléculas anfífilas con grupos carboxílico o alcohol (TiAcP, TiAAc, TiOC8, BTO). Una variación de esa estrategia se basa en construir primero una fase laminar del surfactante, una micela constituida por una bicapa del anfífilo, que sirve de director para ordenar sobre su superficie polar las moléculas de isopropóxido, generando el precursor para la hidrólisis, en una forma que denominamos *in-situ*. Esta forma es adecuada cuando el surfactante tiene grupos polares fosfato o amino (TiLec y TiHDA). En ambas variaciones se crean las condiciones necesarias para que el proceso de hidrólisis ocurra en forma selectiva y quede la condensación restringida sólo a los grupos isopropoxi debido al blindaje hidrofóbico del otro sustituyente. Así, el proceso conduce a la formación de fases puras y laminarmente ordenadas, constituidas por una bicapa de Ti-O, inorgánica, flanqueada por capas orgánicas.

- ☆ Dada la composición organo-inorgánica de los productos, se pueden considerar ensamblajes heterosupramoleculares de una lamina de TiO₂ entre dos láminas orgánicas. En este trabajo hemos utilizado insistentemente el término "compósito" para nominar los productos. Sin embargo, la naturaleza de las interacciones entre los componentes son interacciones específicas que originan interfaces estequiométricas extendidas en la escala de los nanómetros que originan fases conmensuradas, Esto es, un estado intermedio entre los compuestos convencionales y las mezclas íntimas de compuestos químicos. Por ello, una nominación más propia es la de "nanocompósitos".

- ☆ En el método *a priori* la capacidad de autoorganización del precursor de hidrólisis así como su resistencia a la reacción con agua provienen del

sustituyente lineal. Su tamaño genera un efecto estérico que retarda el acercamiento del agua para su sustitución nucleofílica, además de que modifica la estructura de carga electrónica y la polaridad de los enlaces Ti-O. Esto, junto a la estructuración del ensamble, obligan a que la hidrólisis de los enlaces Ti-alcoxi ocurra anisotrópicamente provocando el crecimiento bidimensional. La eficacia del procedimiento aumenta con el tamaño de la cadena lineal del sustituyente. En el caso de la formación *in situ* el confinamiento de las moléculas de TTIP en espacios bidimensionales lleva a resultados similares.

- ☆ Esas mismas estrategias de síntesis, cuando se utilizan sustituyentes alquílicos que contiene grupos funcionales permiten la preparación de nanocompuestos funcionalizados. Así en el caso del BTO en que se usa como precursor el butinol, el triple enlace se mantiene en el ensamble heterosupramolecular. Esto abre la posibilidad de obtener, a través reacciones de adición, nuevos ensamblajes moleculares. Un camino atractivo para el diseño arquitectónico molecular y la obtención de materiales multifuncionales basados en TiO₂.

- ☆ La capa hidrofóbica compactamente ordenada flanqueando la bilamina de TiO₂ estabiliza su estructura impidiendo su colapso a forma tridimensionales. Sin embargo también modifica la capacidad donora-aceptor del enlace Ti-O, distorsionando la geometría octaédrica en torno a los átomos de titanio. Lo anterior propicia un desorden local de las celdas unitarias del TiO₂ que hace disminuir la coherencia estructural de los compósitos (difracción de rayos X y TEM) y generar cambios en la polaridad del enlace Ti-O, que se manifiesta en alteraciones de su espectro vibracional.

☆ Las alteraciones conformacionales y energéticas de la geometría octaédrica del titanio y del enlace Ti-O respectivamente, además de efectos de confinamiento, modifican la estructura electrónica de bandas del TiO₂ llevando a un aumento de la brecha de energía electrónica medida ópticamente. Las propiedades ópticas globales del ensamble heterosupramolecular son también modificadas por grupos funcionales en el componente orgánico. Por ejemplo, los compósitos TiOPh y TiLec con absorción en el rango visible del espectro electromagnético (400-500nm). Esto permite vislumbrar la potencialidad de estos productos para la fabricación de materiales optoelectrónicos para celdas solares a base de TiO₂.

☆ La metaestabilidad de los ensambles heterosupramoleculares depende de varios factores: (i) De la imposibilidad del colapso de las láminas por la separación que genera el sustituyente anfifílico entre las láminas. (ii) Del grado de agregación que presenta las laminas heterosupramoleculares y que son originadas por las fuerzas atractivas (dipolo-dipolo) entre capas inorgánicas enfrentadas, de ahí que los compósitos con separaciones menores presentaron los grados de agregación mayores, mientras que aquello con separaciones mucho mayores, su agregación fue mucho menor. (iii) De la alta hidrofobicidad que presenta la capa orgánica dado su alta organización y a su vez la compactación debida a las fuerzas de van der Waals, se genera un barrera energética que protege al compósito impidiendo que el agua llegue al núcleo metálico, evitando así la hidrólisis total del compósito hasta TiO₂. La evidencia de la hidrólisis total se presenta en las imágenes HRTEM, con la presencia de nanocristales de TiO₂. (iv) A nivel térmico, los DSC y TG mostraron una estabilidad térmica por parte de los ensambles hasta los 200°C, posterior a esta temperatura, los compósito son modificados

irreversiblemente mediante la salida del material orgánico, y la transición a una fase amorfa y posteriormente a anatasa. Esto indica que el compósito o ensamble heterosupramolecular presenta una estabilidad energética superior al TTIP pero menor que el TiO_2 3-D (amorfo, anatasa o rutilo).

- ☆ La naturaleza laminar de los productos permite la construcción de edificios multi- heterosupramoleculares usando como fuerza organizativa la hidrofobicidad de las superficies de los componentes. Dependiendo de la naturaleza de la superficie, estas especies pueden agregarse entre si o depositarse espontáneamente sobre un substrato hidrofóbico; por ejemplo, ordenarse sobre una superficie de oro cubierta por una monocapa auto-ensamblada de un alquiltiol en un proceso capa por capa. En ese caso se obtiene un edificio formado por dos componentes heterosupramoleculares, el compósito heterosupramolecular y el ensamble supramolecular interfacial Au- alquiltiol.

- ☆ En la fabricación de edificios heterosupramoleculares, así como en el estudio de sus precursores, la utilización de la técnica de la detección de la masa mediante el uso del cambio de la frecuencia de resonancia de un cristal de cuarzo (RQCM) es una herramienta de gran utilidad ya que la cantidad de masa depositada así como la tasa de deposición depende esencialmente del grado de agregación de los nanocompósitos en suspensión.

- ☆ Aún cuando todos los compósitos muestran un proceso de deposición espontánea en multicapas, ellos difieren tanto en la cantidad de material depositado como en su comportamiento cinético. El número de capas

depositadas a tiempo infinito correlaciona, en general, con la longitud molecular de los componentes orgánicos.

- ☆ El estudio cinético de estos sistemas aporta conocimiento también sobre los procesos involucrados en la formación de películas delgadas formadas por interacciones de van der Waals entre componentes hidrofóbicos. Así, en el caso de nanocompuestos con cadenas alquílicas largas se pueden distinguir dos procesos, uno rápido asociado al ensamblaje de cadenas hidrocarbonadas y otro mucho más lento debido al reordenamiento de las unidades sobre la superficie.

REFERENCIAS

INTRODUCCIÓN

- [1] C. Blanford, H. Yan, R. Schrodén, M. Al-Daous, A. Stein, *Adv. Mater.* 2001, 13, 401.
- [2] P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular Chem.* Oxford University press, Oxford, 1999, citado en [4].
- [3] J. Lehn, *Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives*, edit. VCH, Weinheim, 1995.
- [4] J. Zhang, Z. Wang, J. Liu, S. Chen, G. Liu, *Self-Assembled Nanostructures*, Kluber Academic/ Plenum Publishers, New York, 2003.
- [5] A. Merrins, C. Kleverlaan, G. Hill, S. N. Rao, F. Scandola, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 2998-3004.
- [6] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* 2001, 101, 1629-1658.
- [7] J. G. Vos, R. J. Forster, T. E. Keyes, *Interfacial Supramolecular Assemblies.*, Copyright © 2003 John Wiley & Sons, Ltd. England.
- [8] K. C. Song, S. E. Pratsinis, *J. Mater. Res.*, 2000, 15, 11.
- [9] X. Z. Ding, Z. Z. Qi, Y. Z. He, *J. Mater. Sci. Lett.* 1995, 14, 21.
- [10] K. Kato, *Chem. Soc. Jpn.*, 1992, 65, 34.
- [11] X. Jiang, T., Herricks, Y. Xia, *Adv. Mater.* 2003, 15, 1205
- [12]. T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, *Chem. Rev.* 2005, 105, 1401-1443
- [13] P. K. Vinson, J. R. Bellare, H. T. Davis, W. G. Millar, L. E. Scriven, *J. Colloid. Interface Sci.* 1991, 142, 774

- [14] F. B. Abdelrazzaq, R. C. Kwong, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 4796-4803
- [15] M. Calatayud, P. Mori-Sánchez, A. Beltrán, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. Andrés, and J. M. Recio, *Physical Review B*, Vol 64, 18411.
- [16] M. A. Khan, A. Kotani and J. C. Parlebast, *J. Phys. Condens. Matter.* 3 (1991) 1763-1772.
- [17] M. Kuo, Ch. Chen, Ch. Hua, H. Yang, and P. Shen, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 8693-8700.
- [18] M. F. Ruiz-López, A. Muñoz-Páez, *J. Phys.: Condens. Matter.* 3 (1991) 8981-8990.

PARTE EXPERIMENTAL

- [19] K. Madhusudan-Reddy, S. V. Manorama, A. Ramachandra-Reddy, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 239-245
- [20] H. Deng, J. M. Hossenlopp, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 66-73
- [21] K. Rajeshwar in *Fundamentals of semiconductor: electrochemistry and Photochemistry*, En *Encyclopedia of Electrochemistry*, Bard, A.J. and Stratmann, M., Eds., vol. 6, *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Licht, S., Ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2002
- [22] V. Luca, S. Djajanti, and R. F. Howe, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 10650-10657
- [23] Maxtek Inc., *Operation And Service Manual, RQCM*, Copyright © 2002 MAXTEK, INC. All rights reserved, 2nd Edition, Revision H, November 2005
- [24] M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, and U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 102(2), 16, 1980
- [25] W.H. Baur, A.A. Khan, en *Acta Crystallographica B* (1971), 27, 2133-2139
- [26] W.H. Baur, A.A. Khan, en *Acta Crystallographica B* (1956), 9, 515-515

- [27] W.H. Baur, A.A. Khan, en *Acta Crystallographica B* (1958), 11, 488-488
- [28] A. V. Bandura, J. D. Kubicki, en *J. Phys. Chem. B* 2003; 107(40); 11072-11081
- [29] W. Guo, Z. Lin, X. Wang, G. Song, *Microelectronic Engineering* 66 (2003) 95-101.
- [30] L. Porcar, D J. Marignan, T. Gulik-Krzywicki, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13, 99-102 (1998)
- [31] I. M. Arabatzis, P. Falaras, *Nano lett.* 2003. 3, 249
- [32] A. A. Levchenko, G. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, A. Navrotsky, *Chem. Mater.* 2006, 18, 6324-6332
- [33] N. Bodor, Z. Gabanyi, C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3783 (1989)
- [34] A. Gavezotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 10, 5220 (1983)
- [35] R. Nakamura , Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1290-1298

RESULTADOS: CARACTERIZACION DE LOS COMPOSITOS

- [36] Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 57.
- [37] C. O'Dwyer, D. Navas, V. Lavayen, E. Benavente, M. A. Santa Ana, G. Gonzalez, S. B. Newcomb, C. M. Sotomayor Torres, *Chem. Mater.*, 2006; 18(13); 3016-3022
- [38] D. L. Bish & J. E. Post editors; *Modern powder Diffraction*, 1989, in *Reviews in Mineralogy*, Vol 20, The Mineralogical Society of America.
- [39] P. D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 14539-14548
- [40] A. Léaustic, Fl. Babonneau, J. Livage, *Chem. Mater.*, Vol. 1, No. 2, 1989
- [41] Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1995, 34, 2014.
- [42] Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. *Chem. Mater.* 1996, 8, 874
- [43] Antonelli, D. M.; Nakahira, A.; Ying, J. Y. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 3126.

- [44] F. Leroux, P. J. Dewar, M. Intissar, G. Ouvrard and L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3245–3253
- [45] G. Liu, J. A. Rodriguez, Z. Chang, and J. Hrbek, L. González, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 9883-9891
- [46] V. Gutmann, *Chemische Funktionslehre*, Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1971, pg 7.
- [47] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, Sir. R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1973, Vol. III, Editorial Pergamon Press Ltda., Oxford, 355.

RELACIONES DE ESTRUCTURA Y MODELOS

- [48] K. Uosaki, T. Yano, S. Nihonyanagi, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 19086.
- [49] P. Schön, R. Michalek, L. Walder, *Anal. Chem.*, 1999, 71, 3305.
- [50] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 2005, 105, 1103-1169

DEPOSICIONES DE LOS COMPÓSITOS SOBRE LOS CRISTALES DE CUARZO.

- [51] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 2005, 105, 1103-1169.
- [52] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2002, 3 Edition, Wiley-VCH, Weinheim.

Anexo 1

Tablas de asignaciones y frecuencias de vibración obtenidas de los espectros FT-IR para cada compuesto preparado.

Compósito BTO

Asignación	Alcohol cm ⁻¹	TTIP ^F cm ⁻¹	Precursor BTO cm ⁻¹	BTO cm ⁻¹	TiO ₂
v(O-H)	3353			3356	3448 3425
v(≡C-H)	3294		3298	3288	
v _{as} (CH ₂), (CH ₃) ^{TTIP}	2951 2922	2968 ^a 2930 ^b	2970 2925	2968 2934	
v _s (CH ₃), v _s (CH ₂), v(C-H)	2889	2912 ^a 2866 ^b	2868	2870	
v(C≡C)	2117		2117	2116	
δ(C-OH), δ(Ti-OH) [†]	1637			1628	1635
δ _{sc} (CH ₂); δ _{as} (CH ₃) ^{TTIP}	1473	1463 ^a	1459	1460	
δ _{roc} (CH ₂); δ _{as} (CH ₃) ^{TTIP} , δ _{sc/roc} (O-H) ^{ROH}	1425	1450 ^b	1423	1421	
δ _w (CH ₂), δ _t (CH ₂)	1378 1329		1369 1327	1369 1327	
				1217	
v(TiO-C)*, v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		1118(f)	1122(f)	1119 (m)	1099
v(CC-O)	1047 (f)		1047(m)	1047(m)	
v(Ti=O) ^{TiO2}					1035
v(C-O) ^{TTIP} , v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		995(f)	1011(m)	1018 (d)	
v(C-C≡C), v(C-O) ^{TTIP} , v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}	951	941	949		
v(C-CO), v _s (C-CC) ^{TTIP} , v(Ti-O) ^{TTIP-F}	852	850			
v _s (C-C-C) ^{TTIP} , v(Ti-O) ^F		826		779	
δ(≡C-H), δ _w (O-H) ^{ROH}	642				683
v _{as} (Ti-O)		615		635	
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP} , v(Ti-O) [‡]		583			594
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		557			
v(Ti ^{IV} -O) ^{TiO2}				464	
δ(O-Ti-O)		343		343	

Tabla A.1: Asignaciones del espectro FT-IR del precursor y del alcohol 3-butinol. Abreviaturas usadas: v, Vibración de estiramiento (Stretching), v_{as}: Vibración de estiramiento antisimétrica, δ_{sc}: Vibración de flexión tipo tijera, δ_w: Vibración de flexión tipo balanceo fuera del plano (wagging), δ_t: Vibración de flexión tipo deformación fuera del plano (twisting). Intensidad de bandas f: fuerte, d: débil, m: media. *: Asignación según [1, †: 2, ‡: 3, F: 4, 5]: ^a en fase, ^b fuera de fase.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación [5]
248	v(Ti-O)
421	δ(C-O), v(Ti-O)
566	v _{as} (Ti-O)
808	δ _s (CH ₂), v(CC-O)
1120	v(TiO-C)
1616	v(C-O), v(Ti-O)
2116	v(C≡C)
2915	v(CH ₂)

Tabla A.2. Bandas de vibración obtenidas del espectro de efecto Raman para el BTO.

Compósito Lecitina-TiO₂ (TiLec)

Asignación [5]	Lecitina cm ⁻¹	TTIP ^f cm ⁻¹	TiLec cm ⁻¹	TiO ₂
v _s (C=O) sobretono, v(O-H)	3375		3428 3270	3448 3425
v _{as} (CH ₂), v _{as} (CH ₃)	3008 2925	2968 ^a 2930 ^b	3008 2925	
v _s (CH ₃), v _s (CH ₂), v(C-H)	2856	2912 ^a 2866 ^b	2856	
v _{as} (C=O)	1739(f)		1739(f)	
δ _{sc} (O-H), δ(Ti-OH) [†]	1643 (d)		1637 1548(d)	1635
δ _{sc} (CH ₂); δ _{as} (CH ₃) ^{TTIP} δ _{roc} (CH ₂); δ _{as} (CH ₃) ^{TTIP}	1461	1463 ^a 1450 ^b	1461	
δ _w (CH ₂), v(C-N)	1386		1378	
v(P=O)	1228(m)		1226(m)	
v _{as} (C-OC)	1174		1157	
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		1118(f)		1099
v _{as} (P-O-C)	1061 (f)		1058(f)	
v(Ti=O) ^{TiO2}				1035
v(C-O) ^{TTIP} , v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		995(f)		
v(P-O-), v(C-O) ^{TTIP} , v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}	923	941		
v _s (C-C-N), v _s (C-C-C) ^{TTIP} , v(Ti-O) ^{TTIP-f}	831	850	821	
v _s (C-C-C) ^{TTIP} , v(Ti-O) ^f		826		
δ _{sc/roc} (CO)	723		725	
v _{as} (Ti-O)		615	647(a)	683
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP} , v(Ti-O) [‡]		583	586	594
δ _{uw} (CO), v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}	520	557	524	
v(Ti ^{IV} -O) ^{TiO2}			472	
δ(O-Ti-O)		343	389	

Tabla A.3. Bandas de vibración FT-IR para Lecitina de soya, TTIP, compósito TiLec y TiO₂; a: ancha, f: fuerte, m: media y d: débil.

Compósito Acido palmítico-TiO₂ (TiAcP)

Asignación [5]	Acido Palmítico cm ⁻¹	TTIP ^F cm ⁻¹	TiAcP cm ⁻¹	TiO ₂
v(O-H) monomero.	3442(an)		3442	3448 3425
v _{as} (CH ₂), v _{as} (CH ₃)	2954 2917	2968 ^a 2930 ^b	2956 2920	
v _s (CH ₃), v _s (CH ₂), v(C-H)	2869 2848	2912 ^a 2866 ^b	2852	
v(C=O)	1702(f)		1733	
δ(Ti-OH) [†]				1635
v(TiO-C)			1538	
δ _{sc} (CH ₂); δ _{as} (CH ₃) ^{TTIP} δ _{roc} (CH ₂); δ _{as} (CH ₃) ^{TTIP}	1471(m)	1463 ^a 1450 ^b	1417	
v(C-O), δ _{sc/roc} (O-H)	1432		1455(f)	
δ _{sc/roc} (CH ₂ -CO)	1409			
δ _{lw} (COH...O)	1294			
v(C-O), v _{as} (Ti-O) ^{TTIP} , v(Ti-O-C)*	1099(d)	1118(f)	1110(m)	1099
v(C-C-O) ^{COOH}	1010(f)		1010(f)	
v(Ti=O) ^{TiO2}				1035
δ _{lw} (O-H...O), v(C-O) ^{TTIP} , v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}	941	995(f)		
v(C-O) ^{TTIP} , v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		941		
v _s (C-C-C) ^{TTIP} , v(Ti-O) ^{TTIP-F}		850	856	
v _s (C-C-C) ^{TTIP} , v(Ti-O) ^F		826		
δ _{lw} (O-H) ^{COOH} , v _{as} (Ti-O)	719		721	
δ _{sc/roc} (O-C=O), v(Ti-O) [‡]	686	615	632	683
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP} , v(Ti-O) [‡]		583		594
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		557		

Tabla A.4. Bandas de vibración FT-IR para ácido palmítico, TTIP, compósito TiAcP y TiO₂; a: ancha, f: fuerte, m: media y d: débil.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación [5]
248	v(Ti-O)
448	δ(C-O), v(Ti-O)
552	v _{as} (Ti-O)
887	v _s (C-C-C), v(Ti-O)
1067	v(C-O)
1121	v(Ti-O-C)
1295	δ(CH ₂)
1435	v(C-O)
1590	v(Ti-O-C)

2717	$\nu(\text{C-H})$
2850	$\nu_s(\text{CH}_2),$
2893	$\nu_s(\text{CH}_3),$

Tabla A.5. Bandas de vibración Raman para compuesto TiAcP.

Compósito n-Octanol-TiO₂ (TiOC8)

Asignación [5]	Octanol cm ⁻¹	TTIP ^f cm ⁻¹	TiOC8 cm ⁻¹	TiO ₂
$\nu(\text{O-H})$ soln.	3670			3448
$\nu(\text{O-H})$ sol.	3330		3434 3218	3425
$\nu(\text{O-H})$ quelado.				
$\nu_{as}(\text{CH}_2), (\text{CH}_3)$	2956 2925	2968 ^a 2930 ^b	2954 2923	
$\nu_s(\text{CH}_3),$ $\nu_s(\text{CH}_2), \nu(\text{C-H})$	2856	2912 ^a 2866 ^b	2854	
$\delta(\text{Ti-OH})^\dagger$ $\nu(\text{C-O})$			1643 1533	1635
$\delta_{sc}(\text{CH}_2); \delta_{as}(\text{CH}_3)^{\text{TTIP}}$ $\delta_{roc}(\text{CH}_2); \delta_{as}(\text{CH}_3)^{\text{TTIP}}$	1466(m)	1463 ^a 1450 ^b	1461(f) 1428	
$\delta(\text{CH}_2), \delta_{sc/roc}(\text{O-H})^{\text{ROH}}$	1386(f)		1380(f) 1311	
$\nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O-C})^*$		1118(f)	1101	1099
$\nu(\text{C-C-O})^{\text{ROH}}$	1050(m)		1054(f)	
$\nu(\text{Ti=O})^{\text{TiO}_2}$				1035
$\nu(\text{C-C-O})^{\text{ROH}}, \nu(\text{C-O})^{\text{TTIP}}, \nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}$	989	995(f)		
$\nu(\text{C-O})^{\text{TTIP}}, \nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}$		941		
$\nu(\text{C-C-O})^{\text{ROH}}, \nu_s(\text{C-C-C})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O})^{\text{TTIP-F}}$	894	850		
$\nu_s(\text{C-C-C})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O})^f$		826		
$\delta_{\nu\nu}(\text{O-H})^{\text{ROH}}$	726			
$\nu_{as}(\text{Ti-O})$		615	787	683
$\nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O})^\ddagger$		583	721	594
$\nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}$		557	626	
$\nu(\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O})^{\text{TiO}_2}$			466	
$\delta(\text{O-Ti-O})$		343		

Tabla A.6. Bandas de vibración FT-IR para octanol, TTIP, compuesto TiOC8 y TiO₂.

Raman TiOC8

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación [5]
273	$\nu(\text{Ti-O})$
441	$\nu(\text{Ti-O})$

614	$\nu_{as}(\text{Ti-O})$
813	$\nu_s(\text{C-C-C}), \nu(\text{Ti-O})$
1112	$\nu(\text{Ti-O-C})$
1295	$\delta(\text{CH}_2)$
1440	$\nu(\text{C-O})$
2721	$\nu(\text{C-H})$
2853	$\nu_s(\text{CH}_2),$
2893	$\nu_s(\text{CH}_3),$

Tabla A.7. Bandas de vibración Raman para el compuesto TiOC8.

Compósito 1-octanotiol-TiO₂ (TiSC8)

Asignación [5]	Octanotiol cm ⁻¹	TTIP ^f cm ⁻¹	TiSC8 cm ⁻¹	TiO ₂
$\nu(\text{O-H})$ sol.			3440	3448
$\nu(\text{O-H})$ quelado.			3226	3425
$\nu_{as}(\text{CH}_2), (\text{CH}_3)$	2966 2934	2968 ^a 2930 ^b	2965 2917	
$\nu_s(\text{CH}_3),$ $\nu_s(\text{CH}_2), \nu(\text{C-H})$	2866	2912 ^a 2866 ^b	2859	
$\delta(\text{Ti-OH})^{\dagger}$			1627	1635
$\delta_{sc}(\text{CH}_2); \delta_{as}(\text{CH}_3)^{\text{TTIP}}$ $\delta_{roc}(\text{CH}_2); \delta_{as}(\text{CH}_3)^{\text{TTIP}}$	1460	1463 ^a 1450 ^b	1452	
$\delta(\text{CH}_2)$	1350		1386	
$\delta_w(-\text{CH}_2-\text{S})$	1289			
$\nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O-C})^*$		1118(f)		1099
$\nu(\text{Ti=O})^{\text{TiO}_2}$				1035
$\nu(\text{C-O})^{\text{TTIP}}, \nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}$		995(f)		
$\nu(\text{C-O})^{\text{TTIP}}, \nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}$		941		
$\nu_s(\text{C-C-C})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O})^{\text{TTIP-f}}$		850		
$\nu_s(\text{C-C-C})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O})^{\text{f}}$		826		
$\delta_{roc}(\text{S-H})^{\text{RSH}}$	726			
$\nu_{as}(\text{Ti-O})$		615	771	683
$\nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O})^{\ddagger}$		583		594
$\nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}$		557	597	
$\nu(\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O})^{\text{TiO}_2}$			453	
$\delta(\text{O-Ti-O})$		343		

Tabla A.8. Bandas de vibración FT-IR para 1-octanotiol, TTIP, compuesto TiSC8 y TiO₂.

Compósito Hexadecilamina-TiO₂ (TiHDA)

Asignación [5]	HDA cm ⁻¹	TTIP ^F cm ⁻¹	TiHDA cm ⁻¹	TiO ₂
v(O-H)			3442	3448
v _s (NH ₂), v _{as} (NH ₂) ^I	3332 3259(D)		3392 3338	3425
v _{as} (CH ₂), (CH ₃)	2954 2919	2968 ^a 2930 ^b	2956 2919	
v _s (CH ₃), v _s (CH ₂), v(C-H)	2850	2912 ^a 2866 ^b	2851	
δ _{sc} (N-H) ^I , δ(Ti-OH) [†] δ(N-H) ^{II}	1647 (D) 1569		1641 1568	1635
δ _{sc} (CH ₂); δ _{as} (CH ₃) ^{TTIP} δ _{roc} (CH ₂); δ _{as} (CH ₃) ^{TTIP}	1469	1463 ^a 1450 ^b	1467	
δ _w (CH ₂), v(C-N)	1388		1386	
δ _t (CH ₂)	1315		1313	
δ _{roc/sc} (NH ₂)	1157		1153	
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		1118(F)		1099
v(C-N) ^I	1037		1057	
v(Ti=O) ^{TiO2}				1035
v(C-O) ^{TTIP} , v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		995(F)		
v(C-O) ^{TTIP} , v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		941		
v _s (C-C-C) ^{TTIP} , v(Ti-O) ^{TTIP-F}		850		
v _s (C-C-C) ^{TTIP} , v(Ti-O) ^F		826		
δ _{tw} (NH ₂)	721		719	
v _{as} (Ti-O)		615	684	683
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP} , v(Ti-O) [‡]		583		594
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		557		
v(Ti ^{IV} -O) ^{TiO2}				
δ(O-Ti-O)		343		

Tabla A.9. Bandas de vibración FT-IR para hexadecilamina, TTIP, compuesto TiHDA y TiO₂. ^Iamina primaria ^{II}amina secundaria

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación [5]
298	v(Ti-O)
387	v(Ti-O)
450	v(Ti-O)
757	v _s (C-C-C), v(Ti-O)
1062	v(C-N)
1295	δ _w (CH ₂)
1435	δ(CH ₂)
1595	δ(N-H)

2728	$\nu(\text{C-H})$
2850	$\nu_s(\text{CH}_2),$
2879	$\nu_s(\text{CH}_3),$

Tabla A.10. Bandas de vibración Raman para el compuesto TiHDA.

Compósito Acido acético-TiO₂ (TiAAc)

Asignación [5]	Ac. Acético cm ⁻¹	TTIP ^F cm ⁻¹	TiAAc cm ⁻¹	TiO ₂
$\nu(\text{O-H})$ soln. $\nu(\text{O-H})$ sol.	3097 2992 2676		3203	3448 3425
$\nu(\text{O-H})$ quelado.				
$\nu_{as}(\text{CH}_2), (\text{CH}_3)$	2924	2968 ^a 2930 ^b		
$\nu_s(\text{CH}_3),$ $\nu_s(\text{CH}_2), \nu(\text{C-H})$		2912 ^a 2866 ^b		
$\nu(\text{C=O})$	1708 (f)			
$\delta(\text{Ti-OH})^\dagger$			1624	1635
$\nu(\text{C-O})$	1513(d)		1529(f)	
$\delta_{sc}(\text{CH}_2); \delta_{as}(\text{CH}_3)^{\text{TTIP}}$ $\delta_{roc}(\text{CH}_2); \delta_{as}(\text{CH}_3)^{\text{TTIP}}$		1463 ^a 1450 ^b		
$\nu(\text{C-O}) + \delta(\text{O-H})$	1411		1413(f)	
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1354			
$\nu(\text{C-O})$	1283 (f)			
$\nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O-C})^*$		1118(f)		1099
$\nu(\text{C-O})$	1049(d)		1029(d)	
$\nu(\text{Ti=O})^{\text{TiO}_2}$				1035
$\nu(\text{C-O})^{\text{TTIP}}, \nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}$		995(f)		
$\nu(\text{C-O})^{\text{TTIP}}, \nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}$		941		
$\delta(\text{O-H}\cdots\text{O})$	932			
$\nu_s(\text{C-C-C})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O})^{\text{TTIP-F}}$		850		
$\nu_s(\text{C-C-C})^{\text{TTIP}}, \nu(\text{Ti-O})^{\text{F}}$		826		
$\nu_{as}(\text{Ti-O})$			785	
$\delta(\text{O-C=O}), \nu(\text{Ti-O})^\ddagger$	627		657	683
$\nu_{as}(\text{Ti-O})^{\text{TTIP}}$		615		
$\nu(\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O})^{\text{TiO}_2}$		583	565	594
$\delta(\text{C-C=O})$	477			
$\delta(\text{O-Ti-O})$		343		

Tabla A.11. Bandas de vibración FT-IR para ácido acético, TTIP, compuesto TiAAc y TiO₂. a: ancha, f: fuerte, m: media y d: débil.

Compósito Fenol-TiO₂ (TiOPh)

Asignación [5]	Fenol cm ⁻¹	TTIP ^F cm ⁻¹	TiOPh cm ⁻¹	TiO ₂
v(O-H) soln. v(O-H) sol.	3262		3387	3448 3425
v(C-H) arom	3093 3047			
v _{as} (CH ₂), (CH ₃)		2968 ^a 2930 ^b		
v _s (CH ₃), v _s (CH ₂), v(C-H)		2912 ^a 2866 ^b		
δ(Ti-OH) [†]			1624	1635
v(C=C) arom.	1595(f) 1498 1475(f)		1587 1481	
δ _{sc} (CH ₂); δ _{as} (CH ₃) ^{TTIP} δ _{roc} (CH ₂); δ _{as} (CH ₃) ^{TTIP}		1463 ^a 1450 ^b		
δ(C-O-H)	1373			
v(C-O)	1234		1259	
δ _{sc/roc} (C-H) arom.	1169		1162	
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP} , v(Ti-O-C)*		1118(f)	1105	1099
δ _{sc/roc} (C-H) arom.	1070 1024 999		1068 1022 1000	
v(Ti=O) ^{TiO2}				1035
v(C-O) ^{TTIP} , v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		995(f)		
v(C-O) ^{TTIP} , v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		941		
δ _{uw} (=C-H) arom.	887		893	
v _s (C-C-C) ^{TTIP} , v(Ti-O) ^{TTIP-F}		850		
v _s (C-C-C) ^{TTIP} , v(Ti-O) ^F		826	775	
δ _{uw} (=C-H) arom.	811 752		810 756	
δ _{uw} (anillo arom)	690		690	
v _{as} (Ti-O)		615		
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP} , v(Ti-O) [‡]		583	638	683
v _{as} (Ti-O) ^{TTIP}		557		
δ _{uw} (anillo arom)	534 505			
v(Ti ^{IV} -O) ^{TiO2}			457	594
δ(O-Ti-O)		343		

Tabla A.12. Bandas de vibración FT-IR para Fenol, TTIP, compuesto TiOPh y TiO₂. a: ancha, f: fuerte, m: media y d: débil.

Referencias

- [1] W. Guo, Z. Lin, X. Wang, G. Song, *Microelectronic Engineering* 66 (2003) 95-101.
- [2] E. Sánchez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, *Journal of Solid State Chemistry* 122, 309-314 (1996)

- [3] M. Yan, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B.*; 2005; 109(18); 8673-8678
- [4] P. D. Moran, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, K.S. Finnie, J. R. Bartlett, J. L. Woolfrey, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 2741-2748
- [5] G. Sócrates, *Infrared and Raman Characteristics Grupo Frequencies: Tables and Charts*, third Edition, Wiley & Sons, Ltd ed. 2001. Chichester, England.