

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 MEDIANTE SALES DE HALÓGENO NITRÓXIDO (BR-TEMPO). ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y POR SIMULACIÓN MOLECULAR.

I. Nieto-López¹, J. Bonilla-Cruz¹, M. Sánchez-Vázquez¹, E. Saldívar-Guerra²

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV-Unidad Monterrey) Av. Alianza Norte 202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica. Apodaca, Nuevo León, México C.P. 66600, Tel.: +52 (81) 1156 0809, Fax.: +52 (81) 1156 0820 – israel.nieto@cimav.edu.mx; jose.bonilla@cimav.edu.mx; mario.sanchez.vazquez@cimav.edu.mx

²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) esaldivar@ciqa.mx

Resumen –Una nueva y robusta ruta para funcionalizar o modificar químicamente la superficie de nanopartículas, en particular nanopartículas de dióxido de titanio (NPTiO_2) es presentada. Las sales de halógeno-nitróxido (Br-TEMPO) no han sido empleadas con anterioridad para estos fines. El mecanismo de funcionalización es propuesto en donde se sugiere la formación de enlaces peróxido. La evidencia de la funcionalización de las NPTiO_2 es confirmada por FT-IR y TGA. La cuantificación del contenido de grupos peróxido formados fue realizada mediante titulación en donde se obtuvieron moderadas eficiencias de funcionalización (~30%). Finalmente, la ruta sintética propuesta es soportada mediante estudios computacionales utilizando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT, Density Functional Theory), que en combinación con el conjunto de bases 6-31G(d) y métodos semiempíricos como PM3 implementados en Gaussian 03, revelaron que el mecanismo de funcionalización y la formación de grupos peróxidos son procesos energéticamente favorables, estimado la energía de disociación del enlace peróxido en 50.35 kcal/mol.

Introducción. El desarrollo de materiales híbridos (nanopartículas-polímero) ha sido y sigue siendo un campo de gran interés científico e industrial por sus aplicaciones potenciales en cosméticos, pinturas, adhesivos, textiles, aplicaciones biomédicas, óptica, electrónica, dispersión de partículas en matrices poliméricas, etc.^[1,2] Sin embargo, la síntesis de polímeros o copolímeros en bloque desde la superficie de las nanopartículas funcionalizadas ha sido poco estudiada en presencia de nitróxidos, y en menor grado, el análisis de sus morfologías resultantes. Esto limita en gran medida el desarrollo de estudios sistemáticos en donde se analice la longitud del injerto, la composición del bloque, el efecto del tipo de copolímero y su morfología, en las propiedades físicas resultantes de las nanopartículas injertadas. Por otra parte, recientemente en nuestro grupo se ha desarrollado una nueva y sencilla técnica de funcionalización de superficies (que contengan grupos hidroxilo, -OH) con grupos nitróxido empleando sales de oxoamonio (halógeno-nitróxido)^[3,4]. La funcionalización de sustratos con sales de oxoamonio no había sido reportada con anterioridad e involucra dos pasos sintéticos sin complicados métodos de síntesis o purificación: 1.- Síntesis de sal de halógeno-nitróxido. 2.- Funcionalización de la superficie inorgánica (la cual contenga grupos -OH) en presencia de la sal. Por último, la partícula funcionalizada con grupos nitróxido en presencia de monómero produjo injertos controlados de polímero en su superficie. Sobre la funcionalización del óxido de titanio con grupos nitróxido, de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, no existe ningún reporte a la fecha, por su parte, pocos trabajos en la literatura científica han reportado el uso de la química de nitróxidos en la funcionalización de nanopartículas

Sección Experimental. Materiales y reactivos. 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO, Alfa-Aesar, +99.9%), nanopartículas de dióxido de titanio (NPTiO_2 , Degussa

diámetro promedio de 2-5 nm), bromo (Br_2), trietilamina (Et_3N , 99.5 %), diclorometano anhidro (CH_2Cl_2), tetracloruro de carbono (CCl_4), H_2O deionizada. Todos los reactivos fueron adquiridos en Aldrich

Síntesis de bromuro de 1-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidino (Br-TEMPO). 0.032 moles de bromo fueron adicionados en una solución de TEMPO (0.032 moles / 100 mL CCl_4). Instantáneamente un precipitado color café (sal de Br-TEMPO) fue formado y separado por filtración. Un exceso de bromo equivalente a 0.015 moles, fue adicionado a la solución de TEMPO para mejorar el rendimiento de la reacción, alcanzando un 95 % de rendimiento. El precipitado fue exhaustivamente lavado con CCl_4 limpio hasta no observar alguna coloración en el filtrado. La sal de Br-TEMPO fue secada a vacío a temperatura ambiente durante 12 h y fue analizada por ^1H NMR (CDCl_3) d (ppm) 2.3 - 2.7 (m, 6H), 1.7 - 2 (s, metil, 12H).

Funcionalización de la superficie de nanopartículas de TiO_2 (NPTiO₂) empleando sales de oxoamonio: Br-TEMPO. Una solución de sal de Br-TEMPO (0.0085 mol / 40 mL CH_2Cl_2) fue adicionada por goteo a una suspensión de NPTiO₂ (0.2 g / 80 mL CH_2Cl_2) en presencia de Et_3N (0.0093 moles) usada como captor del ácido bromhídrico (HBr) formado durante la reacción. La suspensión se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 72 h a temperatura ambiente. Las NPTiO₂ funcionalizadas con TEMPO (NPTiO₂F) fueron filtradas y lavadas exhaustivamente con CH_2Cl_2 y agua desionizada. Finalmente, NPTiO₂F fueron secada a vacío durante 12 h a temperatura ambiente y caracterizada por FT-IR y TGA. Análisis termogravimétricos (TGA) fueron llevados a cabo en un analizador SDT "Q600" empleando 5 °C/min hasta 300 °C, bajo un flujo de nitrógeno de 50 mL/h. Los espectros de infrarrojo (FT-IR) fueron obtenidos en un equipo "Nicolet 6700 Spectrometer" de 4000-400 cm^{-1} usando 34 barridos y 4 cm^{-1} de resolución.

Métodos computacionales. Todas las geometrías fueron optimizadas y caracterizadas con el método electrónico HF/3-21G* y las energías fueron refinadas a un nivel más alto de teoría, con el método B3LYP/6-31G(d). Todas las optimizaciones y cálculo de energías fueron realizadas con el programa Gaussian 03 y visualizadas con el programa ChemCraft v1.6.

Resultados y Discusión. La Figura 1 muestra el mecanismo de reacción propuesto para la obtención de nanopartículas metálicas de dióxido de titanio funcionalizadas con grupos nitróxido (NPTiO₂-F), el cual involucra un mecanismo de sustitución nucleofílica vía un proceso radicalico.

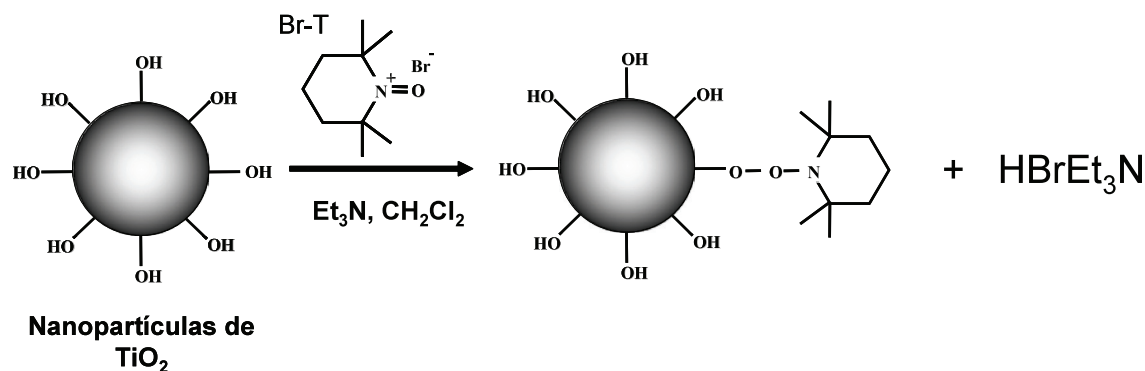


Figura 1. Funcionalización de NPTiO₂ empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO)

En esta reacción se propone que los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie del metal, son sitios potenciales de funcionalización y por ende, de ataque de un nucleófilo como lo es el bromo. Por otra parte, se ha demostrado la existencia de un equilibrio químico entre la sal y las especies que la conforman mediante un mecanismo redox^[5]. En base a esto se especula que la sal de Br-TEMPO en presencia de solvente (CH_2Cl_2) genera un radical bromo el cual mediante un mecanismo por radicales libres ataca a los grupos -OH, generando ácido bromhídrico (HBr) y forma un sitio radicalico centrado en oxígeno en la superficie de las NPTiO_2 , el cual es “atrapado” por el TEMPO para dar origen a la funcionalización de las nanopartículas de titanio en la superficie. El HBr formado durante la síntesis es atrapado por la trietilamina (Et₃N) formando su correspondiente sal de bromohidrato (Et₃NHBr).

Evidencia cualitativa de la funcionalización de NPTiO_2 con grupos TEMPO. La Figura 2 revela evidencias de la funcionalización de las nanopartículas de dióxido de titanio con grupos nitróxido.

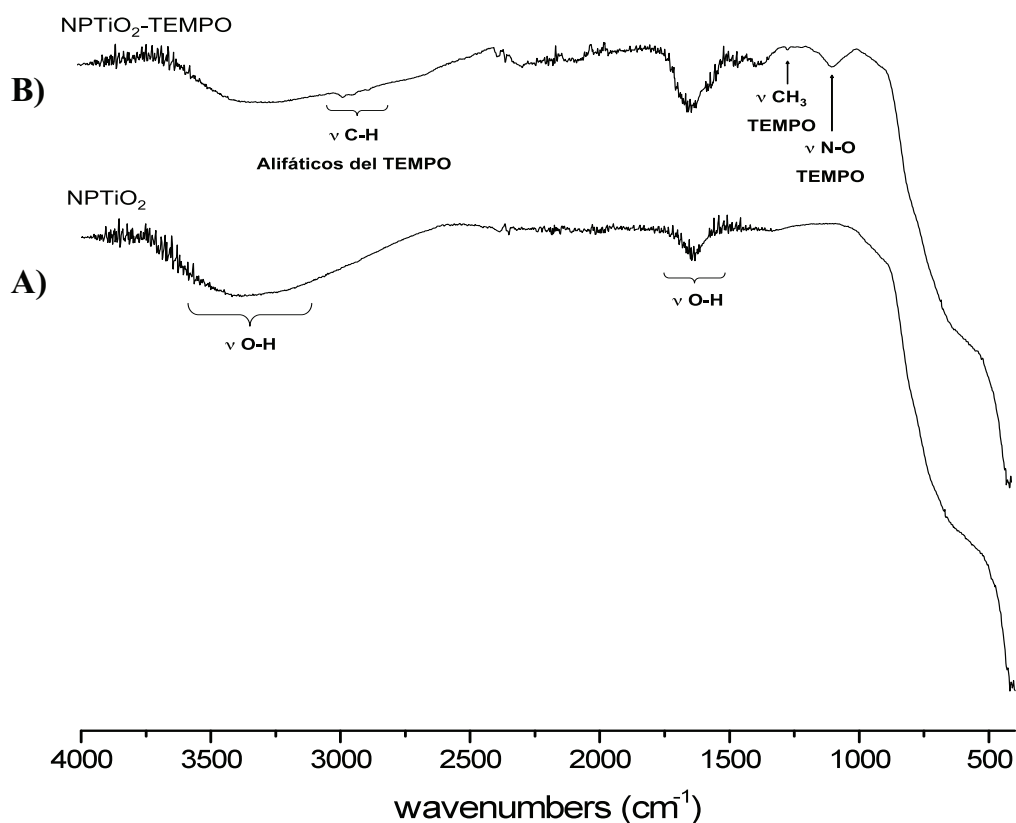


Figura 2. Espectro de FT-IR de: A) NPTiO_2 no modificadas y B) NPTiO_2 funcionalizadas con TEMPO empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO)

Las NPTiO_2 no modificadas, y las modificadas con sal de Br-TEMPO ($\text{NPTiO}_2\text{-F}$) fueron analizadas cualitativamente y sus estructuras analizadas por FT-IR como muestra la Figura 2. La Figura 2A muestra vibraciones características de las NPTiO_2 , la cual exhibe bandas

intensas en la región de $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ y $1596-1600\text{ cm}^{-1}$ correspondiendo a vibraciones de tensión (vs OH, vas OH) y scissoring (δ_s OH) de los hidrógenos intermoleculares del enlace Ti-OH, respectivamente. En la Figura 2B, correspondiente a las nanopartículas funcionalizadas con sales de oxoamonio (NPTiO₂-F), se observan tres nuevas señales en 2925 cm^{-1} (vas,CH₂) y 2851 cm^{-1} (vs,CH₂), las cuales fueron atribuidas a los estiramientos simétricos y asimétricos de los carbonos alifáticos del TEMPO. También, alrededor de 1453 cm^{-1} una nueva señal fue observada y atribuida a vibraciones asimétricas de tensión de los grupos metilenos (vas,CH₃) del TEMPO. Finalmente, alrededor de 1200 cm^{-1} , se puede apreciar una nueva banda de absorción atribuida a las vibraciones asimétricas (ns,N-O) del anillo de la piperidina del TEMPO.

Análisis termogravimétrico (TGA). Las nanopartículas de titanio sin modificar y las funcionalizadas se caracterizaron termogravimétricamente como lo revela la Figura 3

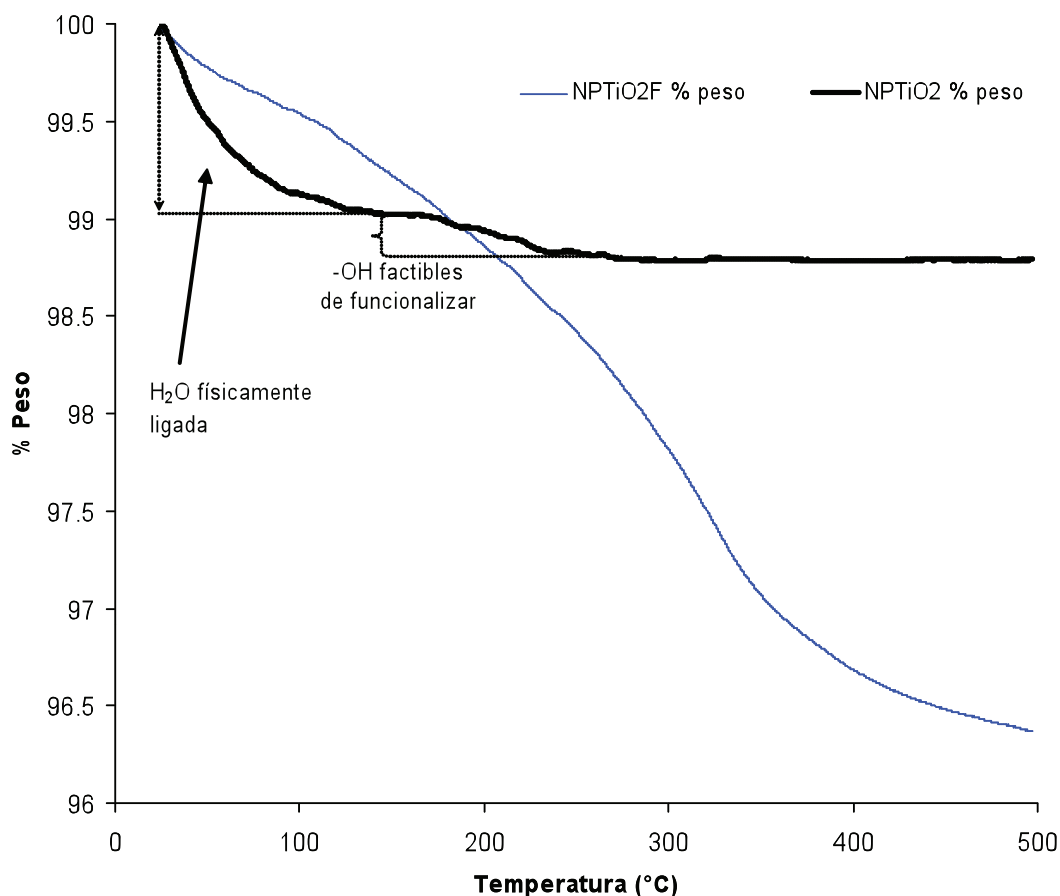


Figura 3. Análisis de TGA de NPTiO₂ sin modificar y NPTiO₂-F funcionalizadas con grupos nitróxido

La Figura 3 (NPTiO₂) revela la pérdida de peso (0.959% peso = 0.0039 moles de agua) de las nanopartículas de titanio no modificadas. Esta pérdida de peso es principalmente atribuida al agua físicamente adsorbida, la cual se encuentra unida mediante puentes de hidrógeno con los grupos -OH del enlace Ti-OH. Después de alcanzar 156 °C y hasta los 280 °C se observa una pérdida gradual de peso, la cual fue atribuida a los grupos hidroxilo

(-OH) químicamente ligados a la superficie de las nanopartículas del titanio. La pérdida de peso medida fue de 0.53 % peso y esta pérdida de peso fue atribuida a los grupos Ti-OH factibles de funcionalizar $((0.0053 \times 7.4) / 17)$ o equivalente a 0.0009 moles de grupos Ti-OH disponibles. Si se mide la pérdida de peso observada para las nanopartículas funcionalizadas (línea azul) en la Figura 2, se puede obtener una pérdida de peso correspondiente a 0.22 % peso $((0.0022 \times 8.56) / 156)$ o equivalente a 0.0002 moles de grupos nitróxido ligados químicamente a las nanopartículas metálicas. De estas relaciones se puede obtener un estimado de la eficiencia de funcionalización equivalente a 30%.

Estudios teóricos de la formación de grupos peróxido y ruptura de enlace O-O. Con la finalidad de conocer en detalle la naturaleza de la interacción del TEMPO sobre la superficie del TiO_2 (principalmente rutilo) pasivado con grupos -OH e H sobre átomos de titanio y oxígeno, respectivamente (Ti-OH), se llevó a cabo la optimización del complejo TEMPO- TiO_2 (Figura 4) por métodos computacionales.

La primera pregunta plateada fue la siguiente: ¿Cómo se acomoda el TEMPO en la superficie del TiO_2 ? La Figura 4 muestra cuatro modos de aproximación del TEMPO a la superficie del TiO_2 .

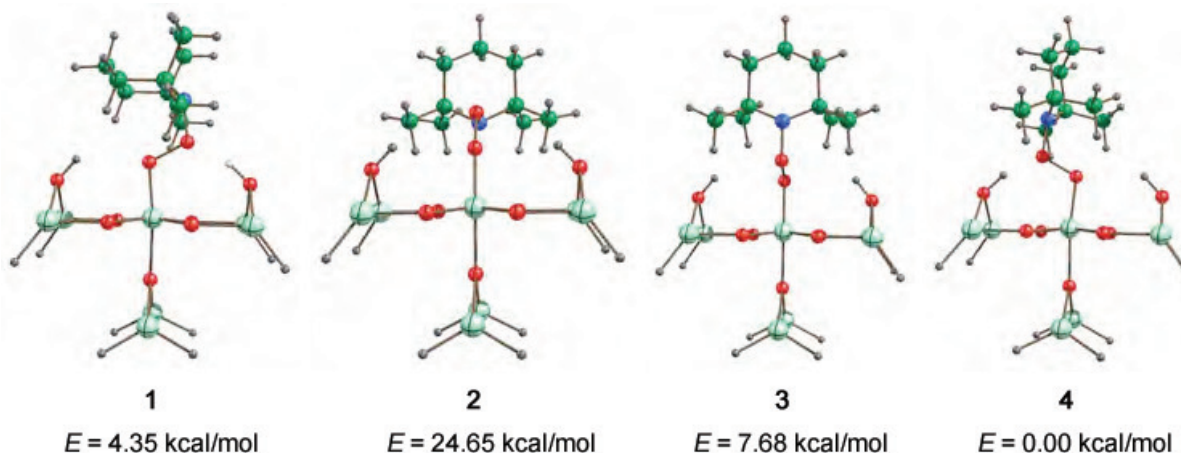


Figura 4. Modos de aproximación del TEMPO a la superficie del TiO_2 calculados con el método B3LYP/6-31G(d). Las energías son relativas.

La estructura más estable es la 4 ($E = 0.0$ kcal/mol), el TEMPO prefiere acomodarse de tal manera que los dos oxígenos que forman el grupo peróxido sean estabilizados por interacciones con los hidrógenos presentes en la estructura cristalina del TiO_2 . La Figura 5 muestra a la estructura 4 más estable y su estabilización por puentes de hidrógeno.

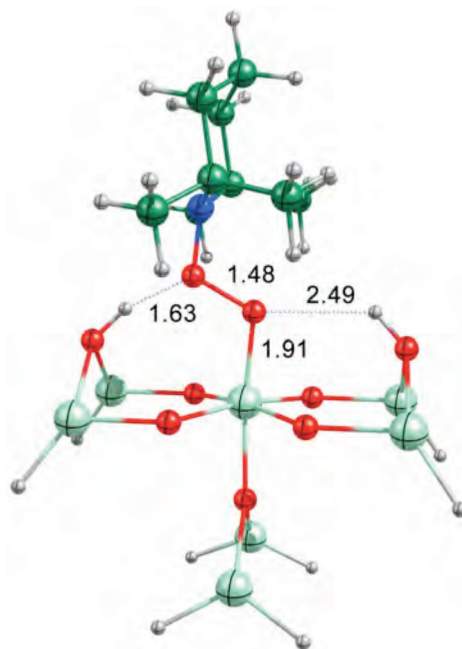


Figura 5. Estructura más estable, **4**, del complejo $\text{NPTiO}_2\text{-TEMPO}$. Las distancias están expresadas en Å.

En la Figura 5 se muestra la distancia de enlace entre el Ti-O, O-O y H-O, las cuales son congruentes con los radios de van der Waals. Note que este acomodo del TEMPO unido químicamente a la superficie de la estructura cristalina del metal es estabilizado por los hidrógenos de los enlaces Ti-OH vecinos, los cuales se coordinan con el enlace O-O formado, lo cual provee estabilidad al enlace O-O. Adicionalmente, se calculó la fuerza (energía de enlace) con que el TEMPO se une a la superficie del dióxido de titanio (Ti-O). La energía de disociación de enlace O-O sugerida por el método electrónico B3LYP/6-31G(d) es de 50.35 kcal/mol.

Conclusiones.

En resumen, el uso de la química de nitróxidos en particular el uso de sales de oxoamonio (halógeno-nitróxido) en la funcionalización de nanopartículas metálicas no ha sido reportado anteriormente. En este trabajo, por primera vez se muestran evidencias experimentales y teóricas de la modificación de la superficie de nanopartículas de dióxido de titanio (NPTiO_2) con TEMPO empleando sales de Br-TEMPO. Los resultados sugieren que: 1) Las sales de oxoamonio son buenos candidatos en la funcionalización de los grupos -OH químicamente ligados a la superficie de nanopartículas metálicas. 2) El mecanismo sugerido de funcionalización en donde se propone la formación de grupos peróxido fue comprobado y soportado por cálculos semiempíricos y por DFT, en donde se estimó la energía de ruptura del enlace O-O (50.35 kcal/mol) y se comprobó las distancias de enlace entre el complejo Ti-O-TEMPO, 3) Los espectros de infrarrojo y análisis termogravimétricos experimentalmente sugieren que la funcionalización se llevó a cabo. 4) Finalmente, la eficiencia de funcionalización bajo condiciones suaves de reacción estimada fue de un 30%.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto de Ciencia Básica del CONACYT (84322) por el apoyo en la realización de esta investigación, así como al MC. Alberto Toxqui por realizar los análisis de TGA y a la Quím. Nayeli Pineda por el apoyo en titulación de grupos peróxido.

Referencias

- [1] A. Ditsch, S. Lindenmann, P. E. Laibinis, D. I. C. Wang, T. A. Hatton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 6824
- [2] S. H. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273
- [3] J. Bonilla-Cruz, T. E. Lara-Ceniceros, E. Saldívar-Guerra, E. Jiménez-Regalado, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1397
- [4]: J. Bonilla-Cruz, T. E. Lara-Ceniceros, E. Saldívar-Guerra Patente Mexicana MX/E/2007/084350 (CIQA **2007**)
- [5] E. Yoshida, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules* **1993**, *26*, 554