

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ RUTIL(110) Y ANATASE(101) MEDIANTE SALES DE HALÓGENO NITRÓXIDO (BROMO). ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y POR SIMULACIÓN MOLECULAR.

I. Nieto-López¹, J. Bonilla-Cruz¹, M. Sánchez-Vázquez¹, and 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 – nieto.lopez@cimav.edu.mx; jose.bonilla@cimav.edu.mx; mario.sanchez.vazquez@cimav.edu.mx

²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd Enrique Reyna 140, Saltillo-Coah. – esaldivar@ciqa.mx

Resumen –Un nuevo y simple método para funcionalizar químicamente la superficie de nanopartículas, en particular nanopartículas de TiO₂ en sus formas cristalográficas Anatasa (101) y Rutilo (110) es estudiado. El mecanismo general de funcionalización fue propuesto antes por nuestro grupo. La evidencia de funcionalización se obtuvo mediante FT-IR, TGA y titulación de los grupos de peróxido. El mecanismo de síntesis que se propone en este trabajo fue apoyado por estudios computacionales usando la teoría funcional de la densidad (DFT, B3LYP), métodos semi-empíricos (PM3) además de mecánica molecular MM+ , revelando que el proceso de funcionalización, así como la formación de grupos peróxido, ambos son procesos favorables energéticamente. En resumen, los resultados sugieren que: i) La funcionalización se llevó a cabo en un solo paso de la síntesis sin complicados métodos de purificación; ii) Las sales oxoamonio son especies potenciales para la funcionalización de los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie de las NPTiO₂, iii) El uso de métodos semi-empíricos (PM3) sugieren la injercción de 8 nitroxidos cada 2 nm² en la superficie NPTiO₂ (fase Rutilo), iv) La energía calculada para el enlace peróxido O-O, utilizando el método computacional B3LYP/631G (d), se estimada en 50,35 kcal / mol, v) TGA y FT-IR confirman la funcionalización y estudios DFT confirman el mecanismo propuesto.

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, los nitróxidos son radicales libres estables que en presencia de un contra-ión específico forman sales de oxoamonio (SO), este tipo de sales, son potentes y selectivos oxidantes ampliamente usados para la oxidación de alcoholes primarios y secundarios en aldehídos y cetonas respectivamente; sin embargo, hemos encontrado^[3,4] que las (SO) no solamente son excelentes agentes oxidantes, sino que en presencia de una base (trietilamina en este caso), la química de oxidación cambia radicalmente hacia la química de funcionalización, lo cual no es un resultado trivial. En base a lo anterior, en principio prácticamente cualquier substrato conteniendo grupos hidroxilos podrán ser funcionalizados con nitróxidos. En este trabajo, funcionalizamos nanopartículas de titanio (NPTiO₂) con grupos nitróxido empleando (SO) (halógeno-nitróxido) en un sólo paso de síntesis bajo condiciones suaves de reacción. 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 dióxido 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

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 CCl₄). 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 CCl₄ 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 (CDCl₃) δ (ppm) 2.3 - 2.7 (m, 6H), 1.7 - 2 (s, metil, 12H).

Funcionalización de la superficie de nanopartículas de TiO₂ (NPTiO₂) empleando sales de oxoammonio: Br-TEMPO. Una solución de sal de Br-TEMPO (0.0085 mol / 40 mL CH₂Cl₂) fue adicionada por goteo a una suspensión de NPTiO₂ (0.2 g / 80 mL CH₂Cl₂) en presencia de Et₃N (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 CH₂Cl₂ y agua desionizada. Finalmente, las NPTiO₂F fueron secadas 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. Se usaron diferentes niveles de teoría para obtener resultados específicos: Para el efecto estérico se utilizó método MM+ con la teoría de mecánica molecular y para el caso del cálculo de la energía y optimización se caracterizaron 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 09 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 (NPTiO₂F), el cual involucra un mecanismo de sustitución nucleofílica vía un proceso radicalico

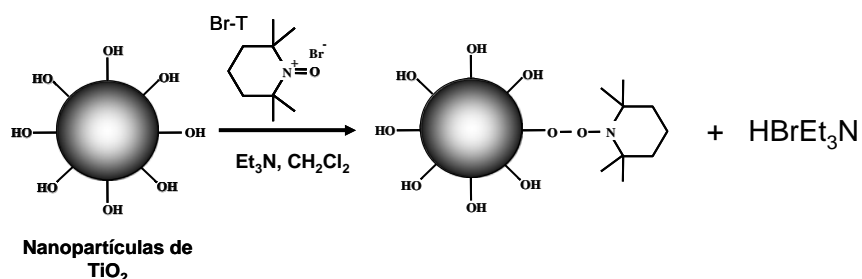


Figura 1. Funcionalización de NPTiO₂ empleando sales de oxoammonio (Br-TEMPO)

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 $-\text{OH}$, 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 nitroxido

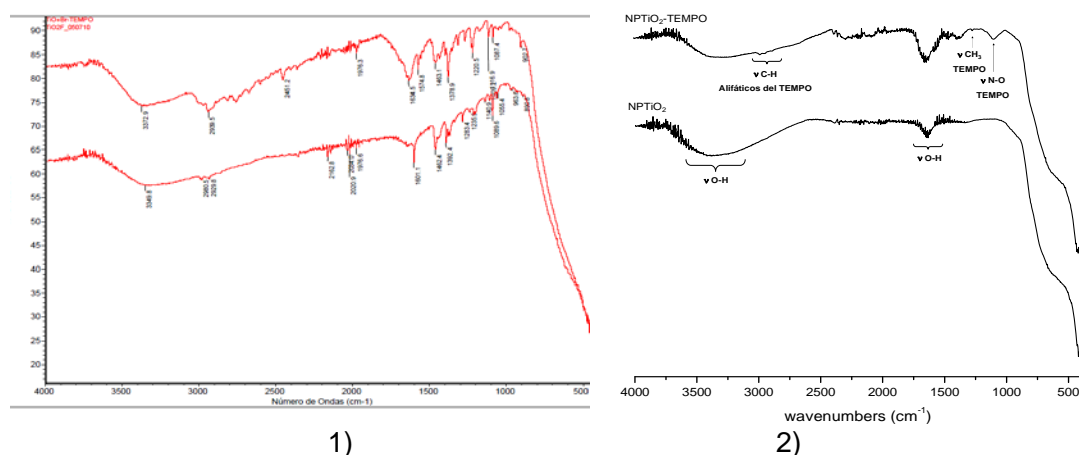


Figura 2. Espectro de FT-IR de: 1) mezcla de nanopartículas NPTiO_2 A) NPTiO_2 mezclada físicamente con TEMPO y B) NPTiO_2 funcionalizadas con TEMPO 2) Nanopartículas de TiO_2 A) NPTiO_2 no modificadas y B) NPTiO_2 funcionalizadas con TEMPO empleando sales de oxoammonio (Br-TEMPO)

Las NPTiO_2 no modificadas, y las modificadas con sal de Br-TEMPO ($\text{NPTiO}_2\text{-F}$) fueron analizadas por FT-IR como muestra la Figura 2. La Figura 2.2B muestra vibraciones características de las NPTiO_2 , la cual exhibe bandas intensas en la región de $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ y $1596\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ correspondiendo a vibraciones de tensión ($\nu_s \text{ OH}$, $\nu_{as} \text{ OH}$) y scissoring ($\delta_s \text{ OH}$) de los hidrógenos intermoleculares del enlace Ti-OH , respectivamente. En la Figura 2B, correspondiente a las nanopartículas funcionalizadas con sales de oxoammonio ($\text{NPTiO}_2\text{-F}$), se observan tres nuevas señales en 2925 cm^{-1} (ν_{as}, CH_2) y 2851 cm^{-1} (ν_s, CH_2), 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 (ν_{as}, CH_3) del TEMPO. Finalmente, alrededor de 1200 cm^{-1} , se puede apreciar una nueva banda de absorción atribuida a las vibraciones asimétricas ($\nu_{as}, \text{N-O}$) del anillo de la piperidina del TEMPO. En la figura 2.1 mostramos espectros FT-IR de 2.1a) nanopartículas de TiO_2 mezcladas físicamente y b) funcionalizadas químicamente, vemos que en el espectro de la muestra de las NPTiO_2 funcionalizadas químicamente con sales de oxoammonio (Br-TEMPO) aparece un pico alrededor de 900 cm^{-1} lo sugiere que es la frecuencia de vibración de un enlace peroxido, ya que en el mecanismo de funcionalización propuesto por nuestro grupo se forma un enlace peroxido entre la NPTiO_2 y el nitroxido.

Estudios teóricos de la formación de grupos peróxido y ruptura de enlace O-O

Con el fin de conocer a detalle el mecanismo de reacción, nos dimos a la tarea de estudiar teóricamente el enlace peroxido que se da entre la superficie de la NPTiO_2 y la sal de oxoammonio (Br-TEMPO), esto es aprovechando la disociación que se genera en la molécula de agua al

contacto con la superficie de las NPTiO_2 en dos diferentes fases Rutil 110, Anatase 101, en nuestro estudio realizamos primeramente una optimización de las estructuras con el fin de encontrar cual de las diferentes orientaciones [ver Figura 4] era las más óptima (es decir cual de ellas tenía menor energía de enlace)

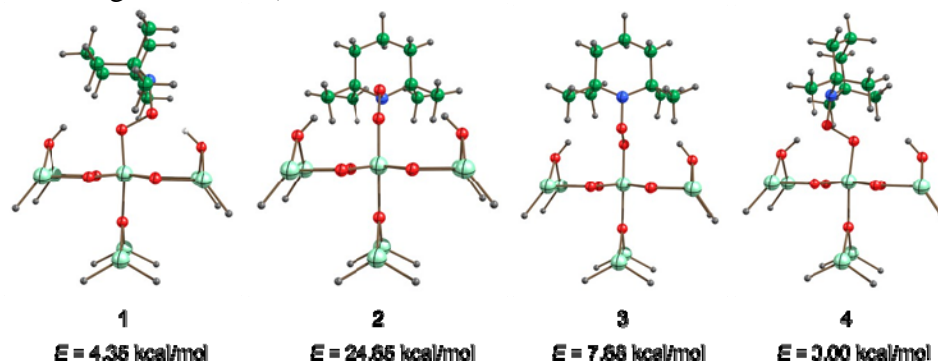


Figura 4. Modos de aproximación del TEMPO a la superficie del TiO_2 calculados con el método B3LYP/6-31G(d). Las energías son relativas.

La estructura más estable es la 4 ($E = 0.0$ kcal/mol), el TEMPO prefiere orientarse de tal manera que los dos oxígenos que forman el grupo peroxido 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. 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.

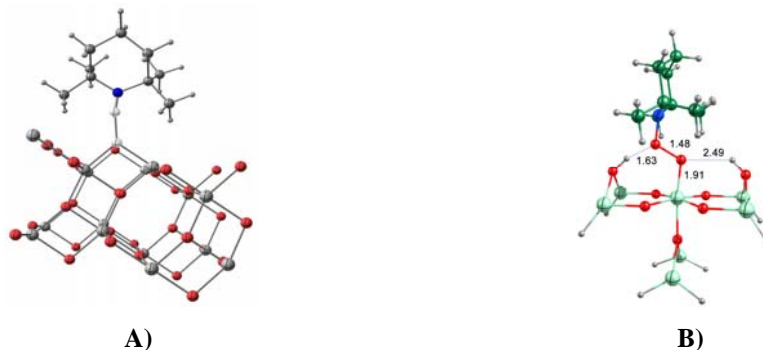


Figura 5. Estructura más estable, A) del complejo $\text{NPTiO}_2(\text{Anatase-101})\text{-TEMPO}$. B) del complejo $\text{NPTiO}_2(\text{Rutil-110})\text{-TEMPO}$.

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 en la fase rutilo 110 sugerida por el método electrónico B3LYP/6-31G(d) es de 50.35 kcal/mol. Usando la mismas técnicas y procedimientos se pretende obtener la orientación de menor energía para el TEMPO enlazado sobre la superficie de la NPTiO_2 Anatase de la fase 101 como se muestra en la Figura 5A) Además se realizó un estudio para determinar la cantidad de grupos TEMPO que se puede enlazar covalentemente a la superficie de la nanopartícula de TiO_2 tomando un nanometro cuadrado de la superficies de cada una de las fases de las nanopartículas de rutil 110 y anatase 101 como se muestra en la Figura 5. En esta Figura 5 se muestran las dos superficies de nuestro interés injertando grupos TEMPO y optimizando mediante la teoría

Mecánica molecular con el método MM+, en donde se observa que la cantidad de TEMPO por nanometro cuadrado es de 6 grupos TEMPO por nanometro cuadrado para la fase anatase y de 4 grupos TEMPO por nanometro cuadrado para la fase rutil.

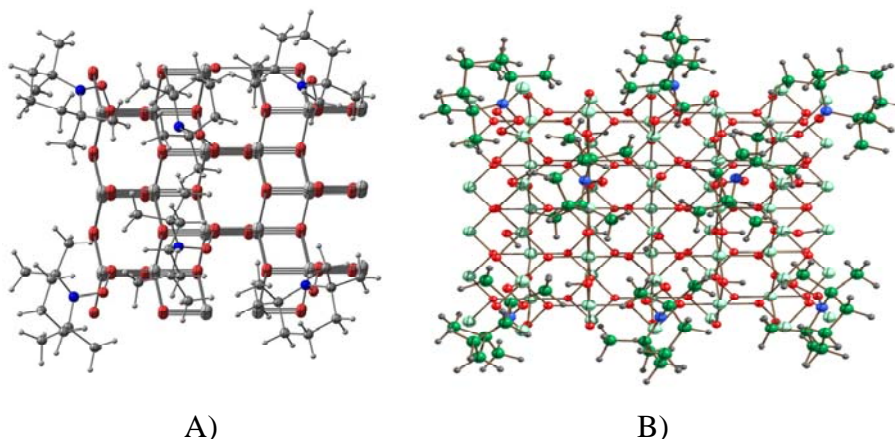


Figura 5. Máxima cantidad de grupos TEMPO injertados sobre la superficie de TiO₂ A) Anatase (101), B) Rutil(110)
Conclusiones.

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 (NPTiO₂) 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) es posible injertar 4 grupos TEMPO por nm² en la fase rutil y 6 grupos TEMPO por nm² en la fase anatase 5) Finalmente, la eficiencia de funcionalización bajo condiciones suaves de reacción estimada fue de un 30%.

Agradecimientos. I. Nieto y J. Bonilla agradecen el financiamiento brindado por CONACYT para realizar esta investigación a través del proyecto de Ciencia Básica 2007-84322.

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