



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DEL ANCLAJE DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN  
[CUL(IM)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> Y [COL(IM)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> EN MATERIALES MESOPOROSOS  
FUNCIONALIZADO DEL TIPO MCM-41  
(Modalidad: Investigación)

CRISTNEL COROMOTO SOLÓRZANO LA ROSA

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ 2009

ESTUDIO DEL ANCLAJE DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN  
[CUL(IM)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> Y [COL(IM)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> EN MATERIALES MESOPOROSOS  
FUNCIONALIZADO DEL TIPO MCM-41

APROBADO POR:

---

Dr. Ernesto Bastardo  
Asesor Académico

---

Dr. Daniel Loroño  
Jurado

---

Dr. Oscar González  
Jurado

## ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA .....	iii
AGRADECIMIENTO .....	iv
Lista de tablas.....	v
Lista de Figuras.....	vi
Lista de abreviatura.....	viii
resumen .....	ix
INTRODUCCIÓN .....	1
Materiales porosos .....	1
Materiales mesoporosos M41S .....	2
Síntesis y mecanismo de formación del material MCM-41 .....	3
Funcionalización del MCM-41 puro de óxido de silicio .....	6
Antecedentes de proceso de funcionalización en tamices moleculares .....	7
Generalidades sobre compuestos de coordinación.....	8
Antecedentes de incorporación de compuestos de coordinación en tamices moleculares .....	13
Técnicas de caracterización.....	16
Difracción de rayos X (DRX) .....	17
Resonancia magnética nuclear (RMN) para <sup>13</sup> C .....	18
Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	19
Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET).....	20
Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	22
Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	23
Análisis elemental.....	24
Análisis de resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	24
Metodología .....	27
Síntesis del material mesoporoso MCM-41 puro de óxido de silicio .....	27

Funcionalización del material mesoporoso .....	27
Incorporación de los compuestos de coordinación $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Im})_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}(\text{L})(\text{Im})_2][\text{PF}_6]_2$ en los poros del material MCM-41 .....	28
Caracterización fisicoquímica de los materiales con los complejos encapsulados. 28	
Difracción de rayos X (DRX) .....	28
Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET) .....	29
Espectroscopía de infrarrojo (IR).....	29
Resonancia magnética nuclear (RMN) para $^{13}\text{C}$ .....	29
Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	29
Análisis elemental .....	29
Análisis de resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	30
Resultados y discusión .....	31
Análisis mediante difracción de rayos X (DRX) .....	31
Análisis del área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET) ....	34
Propiedades estructurales y de textura de los materiales sintetizados .....	37
Análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR) .....	39
Análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) para $^{13}\text{C}$ .....	41
Análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	43
CONCLUSIONES .....	47
BIBIOGRAFÍA .....	41
APÉNDICE .....	45

## **DEDICATORIA**

En primer lugar, quiero dedicarle este triunfo a mi Dios Todopoderoso por haberme guiado por el mejor camino, ya que sin él no hubiese sido posible alcanzar las metas trazadas.

A mis padres Nelson y Yelitza, que con tanto esfuerzo y sacrificio me apoyaron en todas mis decisiones. A ustedes por su confianza y por haberme enseñado que el trabajo y la perseverancia son los tesoros más valiosos que podemos tener.

A mi esposo Manuel, que a lo largo de mi carrera siempre confió en mí, me apoyó y me dió las fuerzas necesarias para continuar adelante. A ti, que con todo el amor siempre esperaste buenos resultados de mis sacrificios. Te amo.

A mis hermanos Nelson, Cristcel y Nelfred, porque este triunfo no solo es mío, sino también de ustedes, y espero que mis sacrificios sean base de inspiración para que alcancen sus metas. No se rindan hermanos, sigan luchando por que yo siempre estaré apoyándolos.

A mis sobrinas Franyelis y Jennifer, por darme su amor y cariño. Espero que mi título sea la motivación en su futuro para la realización de sus metas. Las quiero como unas hijas.

A mi tía Migdalia, por haberme querido como una hija y estar pendiente de mí, desde los inicios de mis actividades académicas.

## AGRADECIMIENTO

A la Universidad de Oriente, por darme la oportunidad de superarme y de alcanzar mis sueños.

Al Dr. Ernesto Bastardo, por darme un espacio en el laboratorio de Química de Superficie. Gracias por siempre corregirme para mejorar como persona y por brindarme su valiosa amistad, nunca olvidaré la confianza que me dió. Muchas gracias.

Al Dr. Juan R. Anacona, por haberme suministrado sus conocimientos y ayuda académica, además de los complejos que fueron mi objeto de estudio, permitiéndome conocer un poco más esta parte de la química.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por permitirme realizar los diversos análisis para obtener los resultados deseados.

A los T.S.U. Luís, Yoselin, Roselin, Simón, Hernán por haberme aportado un poco de su conocimientos en los diferentes laboratorios durante toda la carrera.

A mi amiga Rosa, no solo por ser mi compañera de clase y de cuarto sino por estar junto a mi en los buenos y malos momentos, juntas superamos muchas adversidades como hermanas. Espero que nuestra amistad siempre se conserve.

A mis amigos Rigmery, Karla, Jhonny por haber sido más que mis compañeros de clase, ya que juntos luchamos por alcanzar nuestras metas. Gracias por estar siempre allí y por su amistad incondicional.

Y a todas aquellas personas que me ayudaron en la culminación y logro de una de mis metas.

## **LISTA DE TABLAS**

Tabla 1. Características físico-químicas de los materiales sintetizados.....	38
Tabla 2. Análisis químico del material funcionalizado y después de encapsular los compuestos de coordinación. ....	43

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formación de las micelas y ataque de la fuente inorgánica.....	4
Figura 2. Reacción de funcionalización.....	7
Figura 3. Disposiciones geométricas. (a) bipirámide pentagonal y (b) octaedro rematado y (c) prisma trigonal.....	10
Figura 4. Macrociclo L.....	11
Figura 5. Ligante imidazol (Im).....	11
Figura 6. Complejo catiónico de $[\text{CuL}(\text{Im})_2]^{2+}$ .....	12
Figura 7. Complejo catiónico de $[\text{CoL}(\text{Im})_2]^{2+}$ .....	13
Figura 8. Estructura del catalizador, después del anclaje del complejo (-) mentoxialuminio. ....	15
Figura 9. Estructura del catalizador después del anclaje del complejo Cubis(oxazolina).....	16
Figura 10. Tipos de isotermas de acuerdo a los diferentes sólidos.....	21
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X del material MCM-41 antes de calcinar y (b) después de calcinar.....	32
Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) MCM-41P y (b) MCM-41F.....	33
Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) MCM-41P, (b) MCM-41F, (c) MCM-41F-Co y (d) MCM-41F-Cu.....	34
Figura 14. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales MCM-41P y (b) MCM-41F.....	36
Figura 15. Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales MCM-41F-Co y (b) MCM-41F-Cu.....	37
Figura 16. Espectro IR del material MCM-41 funcionalizado.....	40
Figura 17. Espectro IR para los materiales: (a) MCM-41F-Co , (b) MCM-41F-Cu ..	41



Figura 18. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ del material MCM-41 funcionalizado. ....	42
Figura 19. Micrografía del material MCM-41. ....	44
Figura 20. Micrografía del material MCM-41 funcionalizado. ....	45
Figura 21. Micrografías de los materiales: (a) MCM-41F-Cu (b) MCM-41F-Co. Análisis de resonancia paramagnética electrónica (RPE).....	45
Figura 22. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de los materiales (a) MCM-41F-Co y (b) MCM-41FCu.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## LISTA DE ABREVIATURA

Bis-6,6''-( $\alpha$ -metilhidrazino)-4'-fenil-2,2':6'',2'-terpiridina.	L
Bis-6,6''-( $\alpha$ -metilhidrazino)-4'-fenil-2,2':6'',2'-terpiridina. imidazol cobre (II). Hexafloruro de fosforo	[Co(L)(Im) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
Bis-6,6''-( $\alpha$ -metilhidrazino)-4'-fenil-2,2':6'',2'-terpiridina. imidazol cobre (II). Hexafloruro de fosforo	[Cu(L)(Im) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	BrHDTA
Difracción de Rayos X	DRX
Energía de estabilización del campo cristalino	EECC
Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	FTIR
Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono 13	RMN <sup>13</sup> C
Imidazol	Im
MCM-41 funcionalizado y anclado con el compuesto de coordinación [Co(L)(Im) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	MCM-41F-Co
MCM-41 funcionalizado y anclado con el compuesto de coordinación [Cu(L)(Im) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	MCM-41F-Cu
MCM-41 funcionalizado con el grupo tiol	MCM-41F
MCM-41 puro de óxido de silicio	MCM-41P
Método de Brünauer-Emmet-Teller	BET
Microscopía electrónica de transmisión	MET
Resonancia paramagnética electrónica	EPR
Trimetoximercaptopropilsilano	TMMPS

## RESUMEN

Se sintetizó un material MCM-41 puro de óxido de silicio, el cual fue funcionalizado con trimetoximercaptopropilsilano, para así lograr encapsular en el interior de los poro los compuestos de coordinación  $[\text{CuL}(\text{Im})_2](\text{PF}_6)_2$  y  $[\text{CoL}(\text{Im})_2](\text{PF}_6)_2$ . Los patrones de difracción de rayos X para el MCM-41 puro de óxido de silicio usado como soporte, presentó cuatro reflexiones en los planos (100), (110), (200) y (210) característico del material con estructura hexagonal. Los patrones de difracción de rayos X para el MCM-41 funcionalizado, y después de la encapsulación, mostraron la reflexión basal del soporte, pero con una disminución de la intensidad, producto de la incorporación de los grupos tioles y los complejos que originó la degradación del orden estructural, aunque se mantuvo la estructura de partida. El soporte arrojó un valor de área superficial de  $991 \text{ m}^2/\text{g}$  cuyo valor fue disminuyendo a  $785 \text{ m}^2/\text{g}$  después de la funcionalización y a  $595 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $633 \text{ m}^2/\text{g}$  después de la encapsulación de los compuestos de coordinación  $[\text{CuL}(\text{Im})_2](\text{PF}_6)_2$  y  $[\text{CoL}(\text{Im})_2](\text{PF}_6)_2$ , respectivamente. Mediante los espectros FTIR se corroboró la estructura silicea del material de partida, así mismo, se observaron las bandas esperadas para el material funcionalizado y de la encapsulación de los complejos.

**Palabras o frases claves:** Funcionalización, Encapsulación, Compuestos de coordinación.

# INTRODUCCIÓN

## **Materiales porosos**

Los materiales porosos están caracterizados por ser sólidos que contienen poros, canales o cavidades disponibles para la difusión del sustrato. Generalmente, presentan elevada superficies, por lo que pueden ser utilizados como adsorbentes, catalizadores y soportes. La IUPAC ha clasificado a éstos en tres grupos: microporosos, mesoporosos, macroporoso (1).

Dentro del grupo microporoso se encuentran aquellos materiales con diámetro de poro inferior a 2 nm, y entre los cuales se puede nombrar las sílices amorfas, geles inorgánicos, materiales cristalinos como las zeolitas (silicatos/aluminosilicatos), aluminofosfatos entre otros. Se caracterizan por exhibir una alta cristalinidad y acidez, son muy selectivos y presentan rango de poros limitados a moléculas voluminosas.

Los materiales mesoporosos presentan un tamaño de poro entre 2 y 50 nm, y corresponden a los materiales que conforman el grupo de la familia M41S. Mientras que los materiales macroporosos son aquellos que presenta un diámetro de poro mayor a 50 nm. Los más estudiados son los aluminosilicatos amorfos, éstos se caracterizan por poseer una mediana o baja acidez, y debido a que presentan un amplio rango en el tamaño de los poros no son selectivos.

Recientemente, se han sintetizado nuevos materiales de gran porosidad como el VPI-5, un aluminosilicato con anillos de 18 miembros, así como nuevas familias de tamices moleculares; entre ellas la familia M41S, entre otras (2).

## **Materiales mesoporosos M41S**

Los materiales mesoporosos han sido estudiados ampliamente desde principio de los años 90, puesto que estos pueden ser utilizados en diversas reacciones de catálisis. Muchos trabajos se han realizado en busca de mejorar estos materiales, entre los más estudiados se encuentran la realización de la síntesis de los aluminofosfatos (3). En 1992, investigadores de la mobil oil corporation reportaron la primera síntesis satisfactoria de los silicatos/aluminosilicatos (4). Ellos utilizaron bromuro de hexadeciltrimetilamonio el cuál es un surfactante catiónico que actúa como agente formador de estructura. En 1995, se realizó la síntesis de los materiales HMS conocidos actualmente como Hexagonal Mesoporous Sieve (5).

Esta síntesis despertó el interés de la comunidad científica por preparar y ampliar el campo de estudio de los materiales mesoporosos. La familia M41S, cuenta con 3 miembros: MCM-41, que es el miembro más estudiado de esta familia, presenta un arreglo hexagonal con seis poros vecinos rodeando a cada poro y los patrones de difracción de estos materiales muestran cuatro reflexiones, debido a la estabilidad y al gran ordenamiento de su estructura; MCM-48, presentan un ordenamiento estructural cúbico y en su patrón de difracción se observan ocho reflexiones y MCM-50 presentan una mesofase laminar inestable (6).

En esta familia de tamices moleculares resalta el MCM-41 puesto que cumple con las características necesarias que debe tener un sólido catalítico, estructura porosa topológicamente ordenada, estrecha distribución de poros, alta área superficial específica (ASE) y diámetro de poro ( $D_p$ ) adecuado para poder procesar sustratos voluminosos (7).

## **Síntesis y mecanismo de formación del material MCM-41**

Los materiales de la familia M41S se forman mediante un ensamblaje de tipo electrostático, conocido como Cristal Líquido Templante y, comprende tres etapas; en la primera etapa, las moléculas del surfactante catiónico forma micelas en arreglos tubulares, que se originan para minimizar la fuerza repulsiva entre el extremo hidrofóbico del surfactante y el agua, quedando el extremo hidrofílico de éste en contacto con el agua y los extremos hidrofóbicos unido entre ellos. Posteriormente, es adicionado una fuente inorgánica, la cual se hidroliza y polimeriza alrededor de las micelas, atraída por la fuerza electrostática entre las micelas positivas ( $S^+$ ) y la fuente inorgánica ( $I^-$ ), originándose así un automontaje de tipo electrostático del tipo ( $S^+I^-$ ). En la segunda etapa, las diferentes micelas tienden a acercarse unas a otras para minimizar la energía del medio, mientras que, en la tercera etapa (la más crucial de la síntesis), es donde las diferentes micelas se unen entre sí para formar la estructura hexagonal (8).

Inicialmente, se propusieron dos caminos de reacción (Figura 1). En el primer camino, se planteó la formación de la mesofase hexagonal, mediante la agrupación de micelas tubulares, y posteriormente ocurre el ataque de la fuente inorgánica, cubriendo la mesofase, sin intervenir en la formación de la misma. La posterior calcinación produce el material final. Éste camino fue rechazado, puesto que para que éste ocurriera la concentración de surfactante en la solución debe ser muy alta, y para la síntesis de los materiales el surfactante está en muy bajas concentraciones (9).

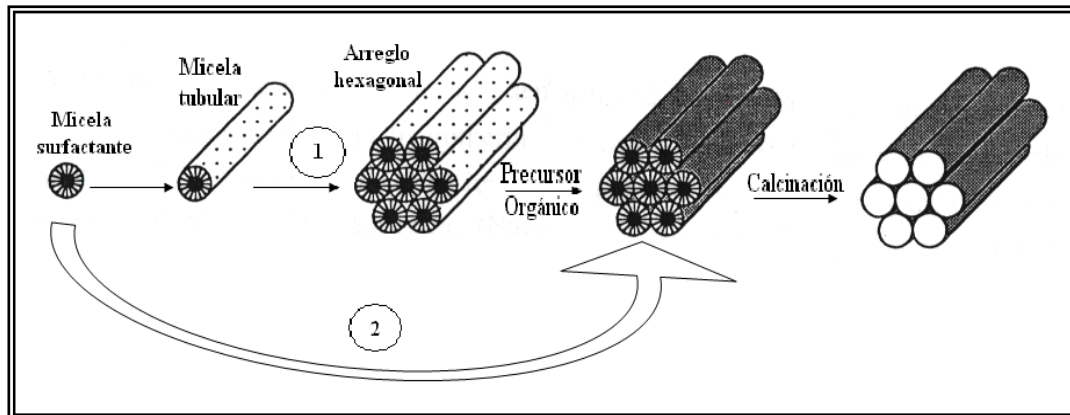


Figura 1. Formación de las micelas y ataque de la fuente inorgánica.

En el segundo camino, las micelas de surfactantes individuales son rodeadas por la fuente inorgánica, que se condensan para una mejor compactación y mayor orden estructural del material. También, esto se logra con un tratamiento hidrotérmico, donde el gel es colocado en digestión por 48 horas para un mejor orden estructural, originando estructuras con patrones de difracción bien definidos. La final calcinación del material remueve el surfactante y se obtienen tubos de sílice, que pueden ser usables ahora para diversas reacciones en catálisis (9).

El surfactante que se usa en la síntesis de este material, debe ser de tipo catiónico, como por ejemplo el bromuro de hexadeciltrimetilamonio  $[C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-]$  y como fuente inorgánica es utilizada la sílice. Cabe destacar que existen surfactantes de diferentes tipos, entre los cuales se encuentran: los catiónicos  $[C_{16}H_{25}N^+(CH_3)Br^-]$ , los aniónicos  $[C_{11}H_{25}SO_4^-Na^+]$ , los no iónicos  $[C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH]$  y los zwitteriónicos  $[C_{16}H_{25}N^+(CH_3)_2C_3H_6SO_3^-]$ . Para la síntesis del material MCM-41 no es recomendable utilizar surfactantes de cadena cortas para prepararlos, puesto que éstos presentarían una alta solubilidad (10).

El tamaño de los poros de estos materiales se puede controlar, debido a que éstos dependen de la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante. Es decir, que mientras más larga es la cadena se van a generar poros con mayor diámetro, puesto que el volumen del extremo hidrofóbico de las micelas aumenta. Cuando se utilizan surfactantes con cadenas entre  $C_{10}$  y  $C_{12}$  es necesario usar un co-surfactante (también conocido como ayudante orgánico) durante la síntesis, puesto que éstos se alojan en la región hidrofóbica, aumentando, también, el volumen de las micelas y generando mayor diámetro de poro (11).

Para la formación de las micelas, existe un parámetro muy importante que se debe controlar como lo es la concentración crítica micelar, la cual es la mínima concentración en la cual las moléculas de surfactante pueden formar micelas. Si se preparan materiales MCM-41 utilizando bromuro de hexadeciltrimetilaminio como surfactante, la concentración crítica micelar no puede ser menor que  $0,0013 \text{ mol.l}^{-1}$ . Hay que resaltar que por debajo de este valor el surfactante sólo va a existir como moléculas independientes (12).

Otro parámetro que debe ser controlado es la temperatura de kraff, se define como la temperatura a la cual el surfactante es lo suficientemente soluble como para formar micelas. En función del disolvente que se use las micelas pueden ser normales o inversas. Cuando el disolvente es agua, como es el caso, se forman las micelas normales en las que la parte hidrófoba de las moléculas se orientan hacia el exterior de las micelas mientras que el grupo polar se sitúa en el interior de la micela y las cadenas no polares se orientan hacia el exterior (13).

Debido a que el material MCM-41 puro de óxido de silicio es químicamente inerte, presenta limitaciones para ser utilizado en diversas reacciones de catálisis. Se busca que éstos posean una mayor actividad, aumentando los sitios activos en el interior de éstos, la cual se logra modificando el interior de sus poros, mediante



incorporación de metales, moléculas complejas, grupos funcionales, entre otros (14). La posibilidad de modificar la estructura porosa y controlar la composición química de los materiales mesoporosos, representa considerables ventajas en el diseño de nuevos materiales catalíticos, y ha aumentado el interés en los investigadores (15).

### **Funcionalización del MCM-41 puro de óxido de silicio**

El proceso de funcionalización no es más que introducir en el interior de los poros del material grupos polares o funcionales, tales como amino, sulfónico, tioles, entre otros, puesto que éstos le confieren un carácter más selectivo al tamiz molecular frente a metales, como cobre y cobalto.

Típicamente, la funcionalización de sílices con grupos orgánicos tiene lugar a través de un silanol modificado con grupos orgánicos  $(RO)_3SiR'$ , donde R es normalmente un grupo metilo o etilo, y R' contiene el grupo activo. Estas moléculas reaccionan con la superficie de la sílice por una de las siguientes rutas: (o por ambas) reacción de hidrólisis-condensación (reacción en disolventes protónicos) o una reacción de metátesis que implica puentes siloxano (disolventes no protónicos como tolueno) (16).

La funcionalización de estos materiales es evidente, puesto que existe una disminución en el diámetro del poro del material, formando una monocapa alrededor de éstos con la ayuda del trimetoximercaptopropilsilano, como se puede observar en la Figura 2. Se ha logrado recientemente, incorporar un 76% de grupos SH. En este caso, existe una interacción entre los grupos OH que forman los grupos silanol del interior del tamiz molecular y los grupos metoxi del trimetoximercaptopropilsilano, lográndose así la incorporación del grupo tiol más 3 moléculas de metanol (17).

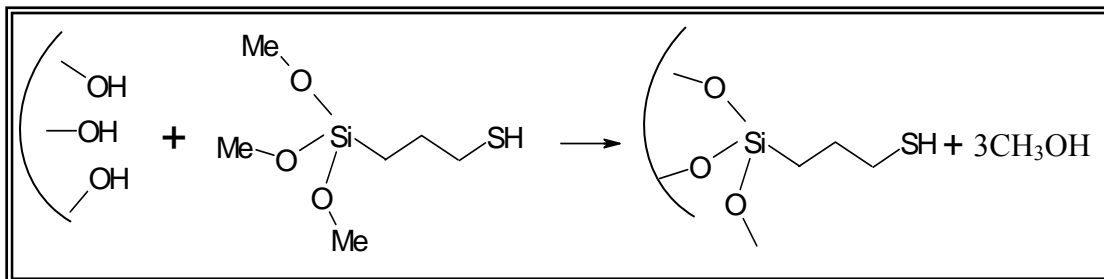


Figura 2. Reacción de funcionalización.

Las condiciones de funcionalización y la densidad de población se ven muy afectados por dos factores: la población del grupo silanol y el número de moléculas de agua sobre la superficie del material mesoporoso, por tal motivo es necesario rehidratar el material (18).

#### **Antecedentes de proceso de funcionalización en tamices moleculares**

Se realizaron trabajos de funcionalización con diferentes grupos en tamices moleculares, para darles mayor selectividad a estos. Uno de estos trabajos que se realizó, reportó la funcionalización de un catalizador basados en sílices mesoporosas del tipo MCM-41 con grupos sulfónicos, que presentan una buena actividad y selectividad en la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos (19, 20).

Posteriormente, se reportó la funcionalización del MCM-41 con grupos tioles, para posteriormente oxidar este grupo y transformarlo en grupos sulfónicos fuertemente ácidos (21)

Sustra y colaboradores reportaron la primera fijación de funcionalización catalítica en soportes MCM. Usaron 3-amino y 3-cloropropiltriétoxisisilano como un intermedio para la fijación del aminofuncionalizado primario y terciario en MCM-41. La deshidratación del soporte mesoporoso se realizó mediante reflujo con tolueno y aminopropil o cloropropil como agente acomplejante; posteriormente fue expuesto a

una solución de piperidina, lograron la funcionalización del soporte mediante la fijación de piperidinopropil. Los autores mostraron que esta nueva catálisis heterogénea permiten la favorablemente formación de regeoselectividad de  $\alpha$ -monoglicina en el epoxi de la abertura del anillo en la reacción de glicidol con ácidos grasos (22).

Se han realizados estudios de funcionalización de materiales mesoporosos mediante síntesis por co-condensación de tetraetil ortosilicato (TEOS) y los organosilanos: 3-aminopropiltriétoxosilano (APTES), 3-mercaptopropilmetoxisilano (MPTMS), feniltrimetoxisilano (PTMS), viniltriétoxosilano (VTES), y 4-(triétoxosilil)butironitrilo (TSBN) en presencia del co- polímero Pluronic P123 y en condiciones ácidas. Para observar la formación de las mesoestructuras de los organosilanos, los cuales fueron en orden ascendente: VTES <TSBN <PTMS-MPTMS< APTES, reportan que tales resultados son debidos a las diferentes condiciones ácidas y al estricto modelo y tamaño de cada molécula (23).

### **Generalidades sobre compuestos de coordinación**

Desde hace mucho tiempo, ha sido costumbre tratar a los compuestos de coordinación como una clase especial, separada de los compuestos moleculares. Ahora bien, el término compuesto de coordinación es relativo a un ión o átomo central rodeado por un grupo de otros átomos (generalmente de 2 a 9), iones o moléculas pequeñas, llamándose estas últimas ligantes (24). La conglomeración resultante se conoce a menudo como un complejo o, si esta cargado, como un ión complejo. El ligante no tiene que consistir en varios grupos pequeños e independientes de átomos (o átomos solos), sino que puede comprender disposiciones elaboradas de átomos que conectan a los pocos que están directamente enlazados o coordinado al átomo central (25).

Se podría argumentar que los términos complejo o compuesto de coordinación se deben aplicar solamente cuando el átomo central, en algún estado de oxidación, y los ligantes, se puede considerar que existan independientemente, en condiciones químicas razonablemente normales.

Definido de una manera clara y precisa lo que es un compuesto de coordinación ahora se discute la estructura del bis-6,6''-( $\alpha$ -metilhidrazino)-4'-fenil-2,2':6'',2'-terpiridina imidazol cobre (II) hexafluoruro de fosforo.  $\{[\text{CuL}(\text{Im})_2][\text{PF}_6]_2\}$  y bis-6,6''-( $\alpha$ -metilhidrazino)-4'-fenil-2,2':6'',2'-terpiridina imidazol cobalto (II) hexafluoruro de fosforo  $\{[\text{CoL}(\text{Im})_2][\text{PF}_6]_2\}$  en términos de dos propiedades solamente:

- **El número de coordinación:** que es el número de átomos o ligantes exteriores enlazados al átomo central.
- **La geometría de coordinación:** es la distribución geométrica de los átomos ligantes y la consecuente simetría del complejo.

Se considerará en detalle sólo el número de coordinación 7, puesto que sólo se estudió los complejos mencionados, ya que ambos compuestos muestran esta coordinación. La relativa inestabilidad de éstas especies se puede atribuir al hecho de que la energía de enlace suplementariamente del séptimo enlace se ve compensada por, aumento de repulsión ligante- ligante; enlaces más débiles; reducción en la EECC a consecuencia de la geometría no octaédrica (26).

Existen tres disposiciones geométricas importantes: la bipirámide pentagonal (Figura 3a), de simetría  $D_{5h}$ , la que experimentan los complejos en estudio. El octaedro rematado (Figura 3b) de simetría  $C_{3v}$  y el prisma trigonal, de simetría  $C_{2v}$  (Figura 3c) (27). Los datos estructurales disponibles indican que la naturaleza no

tiene tendencia en particular para ninguno de los tres, excepto cuando se pueda crear una disposición adecuada en un ligante polidentado. En este tipo de complejos parece como si la séptima posición de coordinación, forzada por la geometría de los otros 6 átomos coordinantes, pudiera considerarse como un antienlace más que un enlace, más aún no deben ser estereoquímicamente rígido (28).

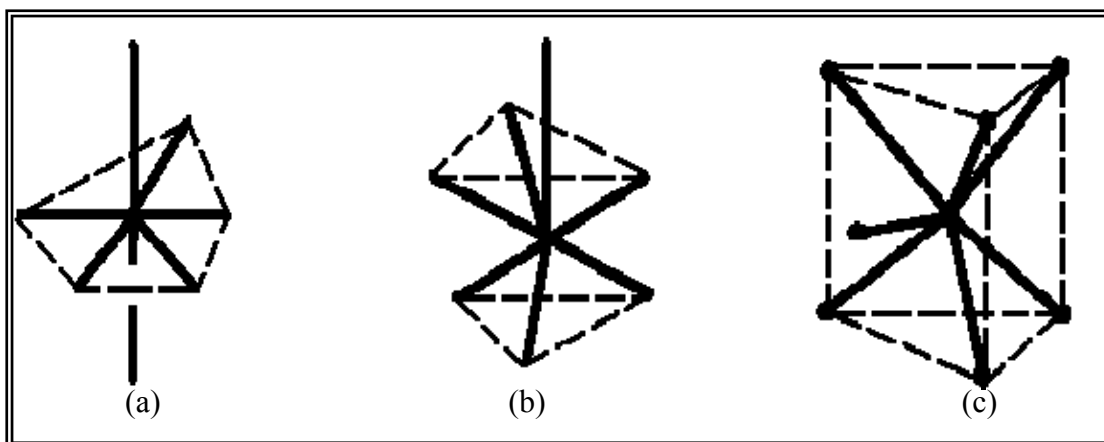


Figura 3. Disposiciones geométricas. (a) bipirámide pentagonal y (b) octaedro rematado y (c) prisma trigonal.

Los ligantes se clasifican de acuerdo al número de átomos que pueden coordinarse con el centro metálico y el tipo de coordinación que estos forman. En particular el macrociclo L (Figura 4), es uno de los ligandos en común que poseen los compuestos de coordinación antes mencionados, derivados de la terpiridina que no es más que un compuesto formado por tres anillos piridínicos conectados por dos uniones simples. Este tipo de ligando difiere de la aminas alifáticas, por el hecho de que pueden formar complejos con átomos metálicos en un amplio intervalo de estados de oxidación, correspondiendo a un ligante pentadentado (29).

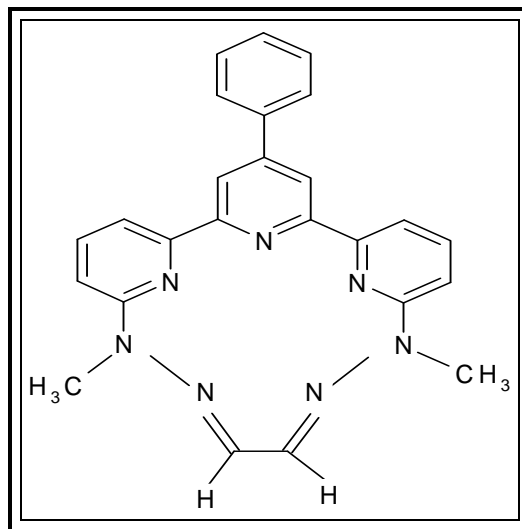


Figura 4. Macrociclo L.

En la figura 5 se puede observar el ligante imidazol. El cual es un compuesto químico que pertenece a la familia de los aromáticos, este compuesto esta caracterizada por disponer de un anillo pentagonal nitrogenado (30).

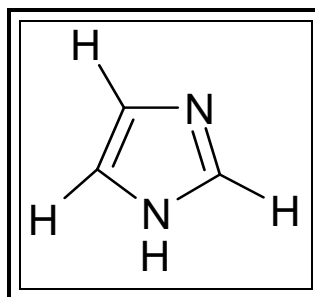


Figura 5. Ligante imidazol (Im).

Este ligando también es común en ambos compuestos de coordinación, el cual ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades farmacológicas cuando está presente en diversos compuestos de coordinación (30). Se puede observar en la figura 6 que el ligante imidazol se encuentra enlazado al metal central.

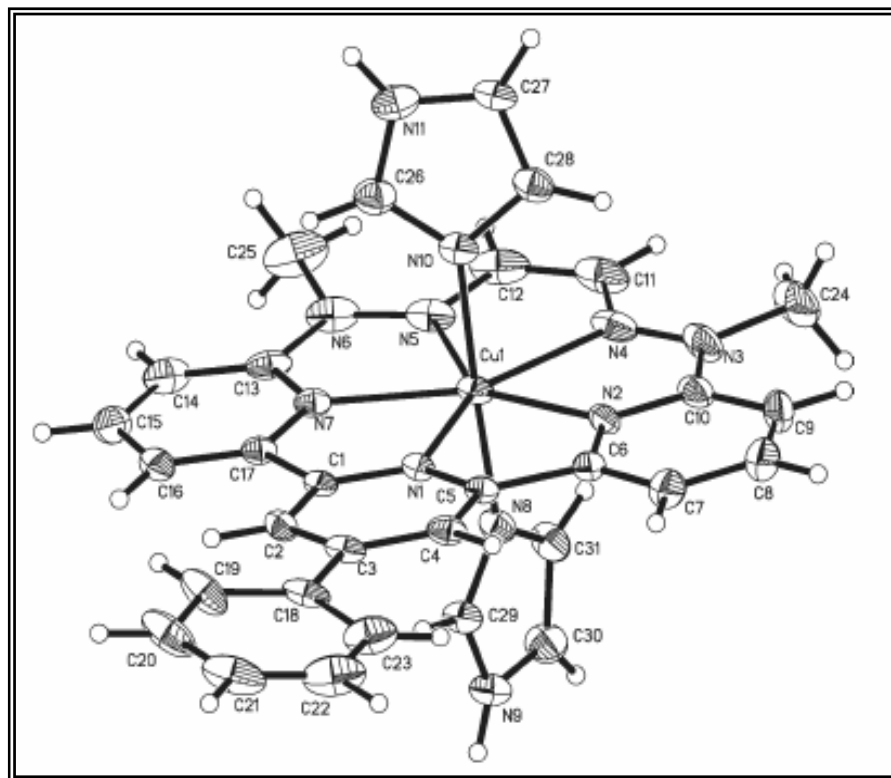


Figura 6. Complejo catiónico de  $[\text{CuL}(\text{Im})_2]^{2+}$ .

Los compuestos estudiados que se observan en la figura 6 y 7; son complejos macrocíclicos catiónicos, cuya carga esta compensada con dos moléculas de hexafluoruro de fósforo y la solvatación de una molécula de imidazol. Ambas especies estan envueltas mediante enlaces de hidrógeno logrando la estabilización del compuesto de coordinación. El ión central presenta una hepta coordinación, con cinco sitios dentro del macrociclo donde tres enlaces corresponden a los nitrógenos de la terpiridina y dos a los átomos de nitrógeno diamino; por último, con dos átomos de nitrógeno proporcionados por las moléculas de imidazol presentes (31).

El estudio cristalográfico muestra la estructura catiónica del complejo de cobalto (Figura 7). Donde el ión de cobalto forma cinco enlaces dando lugar a la formación del macrociclo; tres átomos piridinos y dos átomos de nitrógeno diamino

[Co(1) - N(1), Co(1) - N(2), Co(1) - N(7), Co (1) - N(4) y Co(1) - N(5)] y, por último, con dos átomos de nitrógeno de dos moléculas de imidazol [ Co(1) - N(8) y Co(1) - N(10)]. La geometría de coordinación del Co (II) es bipirámide de base pentagonal, al igual que la del compuesto de Cu (II). En los complejos de cobre (II) y cobalto (II) los metales presentan una configuración  $d^9$ , con un electrón desapareado, y  $d^7$  con 3 electrones desapareados en su última capa de valencia, respectivamente (32).

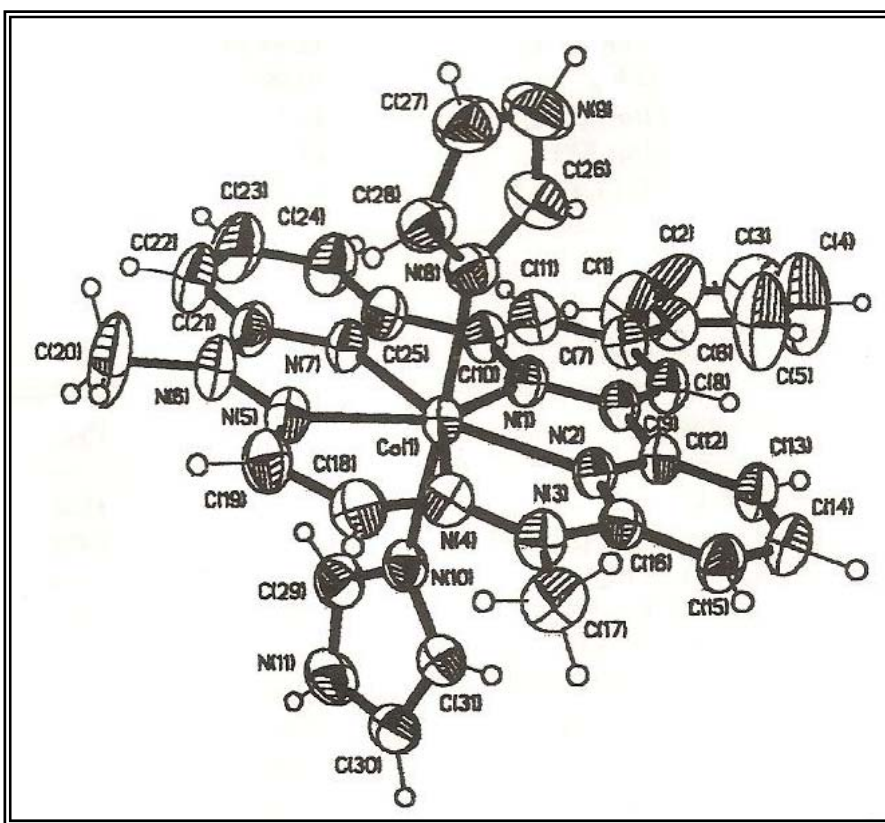


Figura 7. Complejo catiónico de  $[\text{CoL}(\text{Im})_2]^{2+}$ .

### Antecedentes de incorporación de compuestos de coordinación en tamices moleculares

Se ha demostrado que estos tamices moleculares son huéspedes ideales para



soportar grandes moléculas complejas (33). Los trabajos que se realizaron para demostrar tal aseveración, reportaron la incorporación de complejos organometálicos mediante intercambio iónico de cloruro de fenantrolina de hierro II por aluminosilicatos MCM-41 para inmovilizar el complejo dentro de la paredes porosas del tamiz molecular; en este caso, se pudo ver una mayor oxidación del fenol (usando  $H_2O_2$  como oxidante) cuando se obtenía el complejo soportado, más que con el hierro libre (34).

Más tarde, la superficie del MCM-41 la trataron con 3-amino-propil-trietoxisilano para promover grupos aminos de los anillos de porfirina de rutenio en MCM-41, la encapsulación directa del complejo en el tamiz molecular no fue eficaz; los investigadores reportan que pudo ser debido a una débil interacción entre el complejo neutro y los poros del material (35).

Trabajos posteriores reportaron la oxidación de ciclohexeno a ciclohexanona usando complejos de cobalto anclados vía grupos silanol y grupos ácidos carboxílicos; donde se pudo ver mayor oxidación cuando se utilizaba directamente el grupo carboxílico (36).

Recientemente, se reportó la inmovilización de portadores de moléculas de porfirina en tamices moleculares del tipo MCM-41. Esta fijación incluyó métodos tales como: impregnación, encapsulación durante síntesis hidrotermal, formación de enlaces covalentes de la porfirina de amina funcionalizada creados en MCM-41 (37).

Trabajos posteriores reportaron la modificación de los materiales MCM-41 con ferrocenol y grupos atacantes en la superficie del silicato. Mediante la reacción abierta de metallocenofase  $[Fe\{(\eta-C_5H_4)_2SiMe_2\}]$ , para lograr anclar las unidades de ferrosinol dentro de los canales de poro de MCM-41 (38,39).

Recientemente, se ha intentado preparar catalizadores para la reacción de Diels-Alder enantioselectiva por anclaje de aminoalcoholes, derivados de ácido tartárico o de N-sulfoniltirosina y posterior formación del catalizador con derivados de aluminio, titanio y boro. Sin embargo, los resultados fueron en todos los casos desalentadores. A pesar de la elevada actividad catalítica de algunos de estos sólidos, la enantioselectividad era en todos los casos muy baja o casi nula. Una aportación más original resulta la unión del complejo catalítico a través del metal. En este caso, se logró inmovilizar un complejo de (-)-mentoxialuminio, como se puede observar en la figura 8 (40).

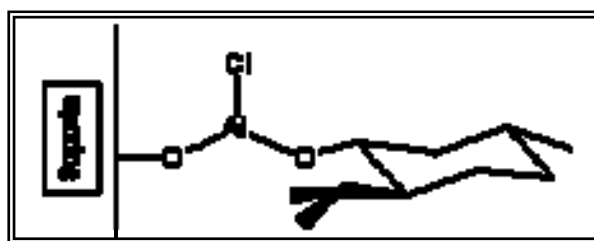


Figura 8. Estructura del catalizador, después del anclaje del complejo (-) mentoxialuminio.

Recientemente, se realizaron trabajos para la inmovilización de complejos Cu-bis(oxazolona) a través del puente metileno central. La reacción del ligando que lleva dos sustituyentes alilo o vinilbencilo en el puente con una sílice funcionalizada con grupos mercaptopropilo, permite inmovilizar la bis (oxazolona), como se puede observar en la figura 9. El complejo resulta activo en la reacción de ciclopropanación, pero la selectividad depende del ligando utilizado. Aunque siempre es menor que la obtenida en disolución, el ligando menos afectado es el derivado del indano (41).

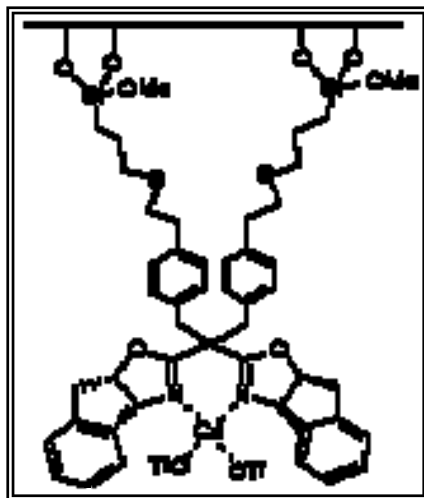


Figura 9. Estructura del catalizador después del anclaje del complejo Cu-bis(oxazolina).

Estas reacciones de fijación demostraron la potencia de los tamices moleculares mesoporosos como una matriz para la encapsulación de compuestos de coordinación. Por tal motivo, se realizó la encapsulación de los complejos de  $[\text{CuL}(\text{Im})_2](\text{PF}_6)_2$  y  $[\text{CoL}(\text{Im})_2](\text{PF}_6)_2$ . Para lograr así la estabilidad de los compuestos de coordinación antes mencionados, en fuerte medios oxidativos, actuando como catalizador en reacciones redox.

### **Técnicas de caracterización**

Las técnicas de caracterización de los materiales consistió en el estudio de sus propiedades fisicoquímicas, los cuales proporcionaron información acerca de su estructura química, composición superficial, tamaño de la partícula, área superficial, presencia de los compuestos elementales, cuyas características fueron fundamentales para evaluar los materiales sintetizados. Las técnicas de caracterización que se utilizaron en éste trabajo de investigación son:

## Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se incide en varias direcciones, debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción da lugar a un patrón de reflexiones que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal. La ley de Bragg proporciona una representación muy simple del proceso, considerando el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\text{sen } \theta, \quad [1]$$

donde:

$\lambda$ : Longitud de la onda de los rayos X.

d: Distancia entre los planos.

$\theta$ : Ángulo de difracción.

n: Orden de reflexión.

Cada compuesto contiene una serie única de ángulos de difracción de rayos X, que los diferencia de los demás. El registro obtenido en el patrón de difracción contiene toda la información estructural del material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y viene dada por la posición y el tamaño de los átomos. También se puede obtener información de fases cristalinas, para diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y estimar el tamaño de las partículas (42).

## Resonancia magnética nuclear (RMN) para $^{13}\text{C}$

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a mediados de los años cuarenta por W. Pauli para estudiar los núcleos atómicos, quien sugirió que ciertos núcleos atómicos podrían tener espín y momento magnético y, que como consecuencia, al exponerlos a un campo magnético se producirían un desdoblamiento de sus niveles de energía. Pero no fue hasta 1946, cuando Blond en Staford, y Pucell en Harvard trabajando de manera independiente, pudieron demostrar que los núcleos en un campo magnético intenso absorben radiación electromagnética, como consecuencia del desdoblamiento de niveles de energía inducido por el campo magnético, estos dos físicos recibieron el premio Noble el 1952 por su trabajo. Los químicos se dieron cuenta que el espectro de absorción de radiofrecuencias por un núcleo en un campo magnético influía el entorno molecular, y que este efecto se podía correlacionar con la estructura molecular (43).

La RMN es un fenómeno físico, basado en las propiedades magnéticas que poseen los núcleos atómicos, permite alinear los campos magnéticos de diferentes átomos en la dirección de un campo magnético externo. La respuesta a este campo externo depende del tipo de núcleos atómicos, por lo que esta técnica puede utilizarse para obtener información estructural y estereoquímica de una muestra, es no destructiva, y se basa en la absorción de energía (radiofrecuencias) por un núcleo magnéticamente activo que está orientado en el seno de un campo magnético. Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par. Los núcleos más importantes en química orgánica son:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{15}\text{N}$ . Otros núcleos importantes son:  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Tl}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{P}$  (44).

La resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  se estudió por primera vez en 1957, pero no se utilizó ampliamente hasta principios de los años 60. En relación con la

capacidad de dilucidar estructuras orgánicas y bioquímicas, la RMN de  $^{13}\text{C}$  tiene algunas ventajas, ya que proporciona información acerca del esqueleto de la molécula más que su periferia, hay menor superposición de los picos, el desplazamiento químico para el  $^{13}\text{C}$  es de aproximadamente 200 ppm, comparado con las de 10 a 15 ppm para el protón, existen buenos métodos para el desacoplamiento de la interacción entre los átomos de carbono 13 y los protones (43).

Esta técnica espectroscópica puede utilizarse solo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o ambos). Esta situación se da en los átomos  $\text{H}^1$ ,  $\text{C}^{13}$ ,  $\text{F}^{19}$  y  $\text{P}^{31}$ , ya que tienen momentos magnéticos permanentes y estados nucleares cuantizados en los espines (45).

#### Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Como es sabido, las moléculas no poseen estructuras rígidas y los átomos que las conforman oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de las oscilaciones es muy pequeña (entre 0,001-0,01 nm) y su frecuencia de vibración es relativamente elevada ( $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz). Esta frecuencia es la misma magnitud de la radiación infrarroja, por eso debe esperarse haya interacción de dicha radiación con las vibraciones atómicas de una molécula, llamada corrientemente conjuntos de moléculas, con radiación infrarroja de frecuencia apropiada ocurre una absorción por las moléculas, de la energía de radiación. Al iluminar un conjunto de moléculas, con radiación infrarroja de frecuencia apropiada, las moléculas absorben la energía de la radiación.

El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una muestra de sustancia en función de la longitud de onda o del número de ondas, se llama espectro infrarrojo, el cual está íntimamente relacionado con las vibraciones

moleculares. La espectroscopia infrarroja ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de estructuras moleculares. Su característica más resaltante es la posibilidad de identificar los grupos funcionales de un compuesto (46).

#### Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET)

La técnica de fisorción de gases es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, distribución de tamaños de poro y calores de adsorción (47).

La fisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de van der Waals que pueden ser de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ.mol<sup>-1</sup> (48)

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que dependen de la presión del gas y la temperatura. La relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar como una isoterma de adsorción (49).

Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, como las que se observan en la Figura 10, de acuerdo con la IUPAC, estas se corresponden a diferentes sólidos y se basan en las diferentes interacciones que pueda tener el material con el adsorbato y, por lo tanto, está relacionado con la porosidad del mismo y las formas de éstas.

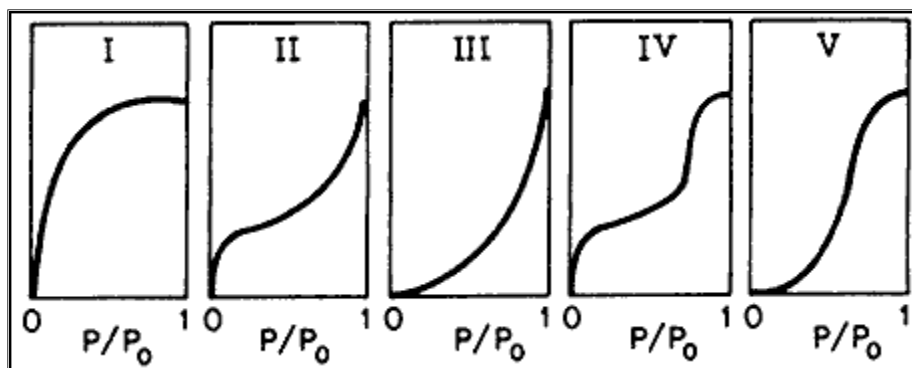


Figura 10. Tipos de isothermas de acuerdo a los diferentes sólidos.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el de Brünauer, Emmett y Teller (BET). La teoría de BET está basada en la desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas, la cual presume que el calor de adsorción liberado a partir de la segunda capa son todas iguales (48)

Este método de cálculo, asume que la rapidez de adsorción sobre la superficie descubierta es igual a la rapidez de desorción de la monocapa y la adsorción sobre la monocapa es igual a la rapidez de desorción de la segunda capa, en su forma lineal la isoterma de BET se representa según la ecuación:

$$\frac{p}{n^a(p_o - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C - 1}{n_m^a C \left(\frac{p}{p_o}\right)} \quad [2]$$

donde:

$n^a$  y  $n_m^a$ : la cantidad absorbida a la presión de equilibrio  $p/p_o$  y la cantidad absorbida en la monocapa respectivamente.



C: una constante la que está relacionada proporcionalmente con la fortaleza de la interacción adsorbente-adsorbato y puede usarse para caracterizar la forma de la isoterma BET.

La ecuación 2 da una adecuada descripción para materiales micro, meso y macroporosos sobre un rango limitado de presión relativa, usualmente entre 0,05 y 0,3; por debajo de 0,05, el principio de homogeneidad energética de la superficie no es aplicable a la mayoría de los adsorbentes y por encima de 0,3 deben considerarse las interacciones laterales de las moléculas, lo que no sustenta la teoría BET.

El área de superficie BET ( $A_{BET}$ ), se calcula a través de la siguiente expresión:

$$A_{BET} = (n_m^a) (N_a) (a_m), \quad [3]$$

donde:

$N_a$ : constante de Avogadro.

$a_m$ : área de la sección transversal de la molécula.

La aplicabilidad de la teoría BET a materiales con microporos estrechos puede tener fuertes limitaciones al asumir la absorción en multicapa por lo que puede ser inapropiado en poros muy estrechos (49).

### Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica se basa en emplear un microscopio que utiliza un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. El MET permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones que hayan sido

pulverizados metálicamente antes de su observación. Por esta razón solamente pueden ser observados organismos muertos, y no se puede ir más allá de la textura externa que se quiera ver. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz (50).

La microscopia electrónica es una herramienta importante que permite la caracterización de diversos materiales utilizando un microscopio electrónico con un haz de electrones de alta energía, que interactúa con la muestra. A través del microscopio electrónico se puede obtener mucha más información, para analizar y explicar fenómenos que ocurren en una escala de micras, o menores a esta unidad. Además, estos instrumentos pueden ser analíticos incorporándoles dispositivos para análisis elemental. Esta técnica es importante en el análisis de materiales, debido a su alta resolución. Las imágenes obtenidas contienen elevada magnificación, alto contraste, diferentes informaciones sobre la geometría, cristalografías, estructuras y composición química de la zona de la muestra donde se origina la señal (50).

#### Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Es una técnica que utiliza un microscopio que emplea electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectado en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio utilizado.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

#### Análisis elemental

Esta técnica instrumental suministra información acerca de los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, en los materiales preparados. Se trata de una técnica destructiva, en donde la muestra es sometida a una oxidación térmica entre 1 600-1 800°C, en ambiente de oxígeno, con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en CO<sub>2</sub> (carbono), H<sub>2</sub>O (hidrógeno) y N<sub>2</sub> (nitrógeno). Estos productos gaseosos son arrastrados al módulo de separación donde se produce la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> (columna de cobre), H<sub>2</sub>O (columna de plata), para ser separados unos de otros y ser medidos por el detector de conductividad térmica de uno en uno, el primero en ser medido es el nitrógeno, que es el no retenido, y, posteriormente, se produce la desorción térmica del CO<sub>2</sub> y, por último, el H<sub>2</sub>O.

#### Análisis de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

La espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica hizo su aparición en 1945, al publicar Zavoiski su famoso trabajo en el que dio cuenta de la detección de una absorción de radiofrecuencias (133 MHz) en una muestra de CuCl<sub>2</sub>, bajo un campo magnético de 4,75 mT. Es una técnica utilizada para estudiar especies que contienen uno o más electrones desapareados, se basa en el spin del electrón

desapareado y su momento magnético. Su aplicación surge de su capacidad de suministrar información acerca de las propiedades electrónicas y estructurales de especies paramagnéticas. De forma muy general estas aplicaciones se pueden clasificar en tres amplios grupos: compuestos de coordinación, radicales libres y todos los iones de metales de transición (51).

La técnica considera la alineación de los dipolos magnéticos en presencia de un campo magnético aplicado, los momentos magnéticos asociados a los electrones pueden provenir tanto del momento angular de espín y del momento angular orbital. En la mayoría de los casos el interés está en el momento magnético de espín (dipolo magnético). La energía de un dipolo magnético de momento  $\mu$  en presencia de un campo magnético está dado por:

$$E = -\mu \cdot B \quad (4)$$

El espín y la capa del electrón le confieren al electrón un momento magnético  $\mu$ , cuya componente a lo largo de la dirección del campo es:

$$\mu_z = -g \cdot \mu_B \cdot M_s \quad [5]$$

donde:

$g$ : factor sin dimensiones

$\mu_B$ : magneton de Bohr

$$\mu_B = \frac{e \cdot h}{4\pi m_e} \quad [6]$$

$M_s$ : n° cuántico de spin.

Si la radiación electromagnética es aplicada de manera que sea paralela a la dirección del campo aplicado ocurre oscilación de los niveles de energía pero no ocurre desorientación del momento magnético del electrón. Para observar espectro

RPE la radiación se debe aplicar en forma perpendicular al campo magnético aplicado.

Una gran parte de los compuestos de coordinación contienen metales de transición, muchos de cuyos estados son paramagnéticos. En estos casos la RPE se ha mostrado como una técnica eficaz para obtener información acerca del estado de carga y de la simetría puntual del metal, tanto en experimentos realizados en muestras policristalinas como en disoluciones congeladas y, muy especialmente, en monocristales. La Resonancia Paramagnética Electrónica es una técnica idónea para la determinación de interacciones magnéticas débiles, que no dan lugar a orden magnético.

## METODOLOGÍA

La encapsulación de los compuestos de coordinación en el material mesoporoso se llevó a cabo en tres etapas: en la primera se sintetizó el material MCM-41 puro de óxido de silicio; en la segunda etapa al tamiz molecular se le incorporó el grupo funcional tiol, mientras que la etapa final consistió en la encapsulación de los compuestos de coordinación de cobre y cobalto.

### **Síntesis del material mesoporoso MCM-41 puro de óxido de silicio**

En un beaker de 500 ml se colocaron 150 ml de agua desionizada y 14,5 ml de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) bajo agitación. Se llevó la solución hasta una temperatura cercana a 50°C, y se adicionaron a ésta lentamente 18,3 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio al 99% en agitación magnética constante. Aparte, se pesaron aproximadamente 12,0 g de sílice, los cuales se disolvieron en una solución de 16,0 g hidróxido de sodio en 100 ml de agua desionizada. Esta mezcla, posteriormente, se agregó poco a poco a la solución surfactante, en caliente, y con constante agitación. Se controló el pH con porciones de ácido sulfúrico diluido a 9,5. Posteriormente, la mezcla reaccionante se dejó bajo agitación por 2 horas más, a una temperatura de 70°C. Luego se dejó en añejamiento el gel formado a temperatura ambiente durante 24 horas. El sólido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa 80°C toda la noche. Finalmente, se calcinó a 550°C por 8 horas, obteniendo así el material MCM-41 puro óxido de silicio (4).

### **Funcionalización del material mesoporoso**

Se tomaron 2 g del material MCM-41 puro de óxido de silicio, 50 ml de tolueno

como solvente y 15 ml de trimetoximercaptopropilsilano. Se colocó la mezcla en reflujo por 4 horas a 90°C, mediante agitación magnética y en un baño de glicerina. Transcurrido este tiempo, el sólido se filtró al vacío, y se lavó con 3 porciones de cloroformo. El sólido se secó a temperatura ambiente, luego se tomó la cantidad necesaria para realizar la encapsulación de los dos compuestos de coordinación (17).

### **Incorporación de los compuestos de coordinación $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Im})_2][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Co}(\text{L})(\text{Im})_2][\text{PF}_6]_2$ en los poros del material MCM-41**

Se disolvió 0,025g del compuesto de coordinación, sintetizado por Márquez y colaboradores (31 y 32), en metanol y, posteriormente, se le adicionó 2g de MCM-41 funcionalizado. Se colocó en reflujo por 4 horas a 80°C en un baño de glicerina. Transcurrido este periodo, el sólido se filtró al vacío y se lavó con cantidades adecuadas de metanol. El sólido obtenido se secó a temperatura ambiente en un desecador.

### **Caracterización fisicoquímica de los materiales con los complejos encapsulados**

Las técnicas de caracterización de los materiales consistió en el estudio de sus propiedades fisicoquímicas, los cuales proporcionaron información acerca de su estructura química, composición superficial, tamaño de la partícula, área superficial y presencia de los compuestos elementales, cuyas características fueron fundamentales para evaluar los materiales sintetizados. Las técnicas de caracterización que se utilizaron en éste trabajo de investigación son:

Difracción de rayos X (DRX)

Se usó un difractómetro Phillips PW3710 con radiación de  $\text{Cu } \bar{\lambda} \text{ K}\alpha = 0,15418$

nm, un barrido de 1 a  $10^\circ/2\theta$  y una velocidad de paso de  $0,02^\circ/\text{segundo}$ .

Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET)

El aparato que se usó es un porosímetro Micromeritics ASAP 2010.

Espectroscopía de infrarrojo (IR)

El equipo que se utilizó para el análisis es un espectrofotómetro con transformada de Fourier Magna-IR 560, Marca Nicolet.

Resonancia magnética nuclear (RMN) para  $^{13}\text{C}$

Se usó un aparato Chemgnetics CMX-400 con rotores de zirconio generadas a 10 kHz. En este trabajo de investigación se utilizó un espectroscopio de RMN marca Broker-Avance 300 con un campo de 7 Tesla y 75,45 MHz.

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El equipo que se usó es un Hitachi modelo H-600 de 100 kV.

Análisis elemental

Se empleó un analizador elemental marca LECO, modelo CHNS-932, en el laboratorio 306 de química de coordinación del Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.



## Análisis de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

El equipo usado para la obtención de los espectros de RPE es un espectrómetro Bruker modelo EMX. Este equipo se compone de un módulo central, compuesto a su vez de varios controladores, a saber: un controlador de temperatura, un controlador del puente de microonda, un magnetómetro, un amplificador de modulación y un controlador del campo magnético aplicado. Este último cumple la función de regular la fuente de poder de ER-085 CS, la cual alimenta a las bobinas de un electroimán V3800 Varian 12", responsables de la generación del campo magnético que le será aplicado a una cavidad resonante con simetría cúbica; en dicha cavidad reside la muestra, la cual es irradiada con una microonda ( $\nu \approx 9.5$  GHz) proveniente del puente de microondas ER-041 XG.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez sintetizados los materiales, estos fueron caracterizados a través de las técnicas de difracción de rayos X, área superficial por el modelo de Brünauer-Emmet-Teller, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , espectroscopía electrónica de transmisión, análisis elemental y resonancia paramagnética electrónica, esto dependiendo de cada uno de los materiales que se analizó.

### **Análisis mediante difracción de rayos X (DRX)**

Los análisis de difracción de rayos X del material MCM-41, antes y después de calcinar, se pueden observar en la Figura 11. En ambos, se distingue que el sólido presenta una estructura hexagonal, con cuatro reflexiones características de este material; una reflexión intensa en el plano (100) y tres de menor intensidad en los planos (110) (200) y (210). Realizando una comparación del patrón (a) y el (b), se puede ver que el material MCM-41, antes de ser calcinado presenta reflexiones menos definidas y de baja intensidad, las cuales son producto de la presencia de materia orgánica en el interior de los poros del material y al poco grado de condensación entre las fuentes inorgánicas. Después de la calcinación, se obtiene el patrón (b) más ordenado, debido a que todo el surfactante es eliminado, dejando el interior de los poros libres, y ocurriendo una mejor condensación de los átomos de silicio. También, se puede observar en el patrón un desplazamiento de las reflexiones a valores de ángulos de difracción mayores, esto es debido a la deshidratación de los grupos silanol (Si-OH) presentes y a una mayor compactación de la mesofase, producto de la calcinación, y a su vez de la eliminación de la parte orgánica de las micelas del material.

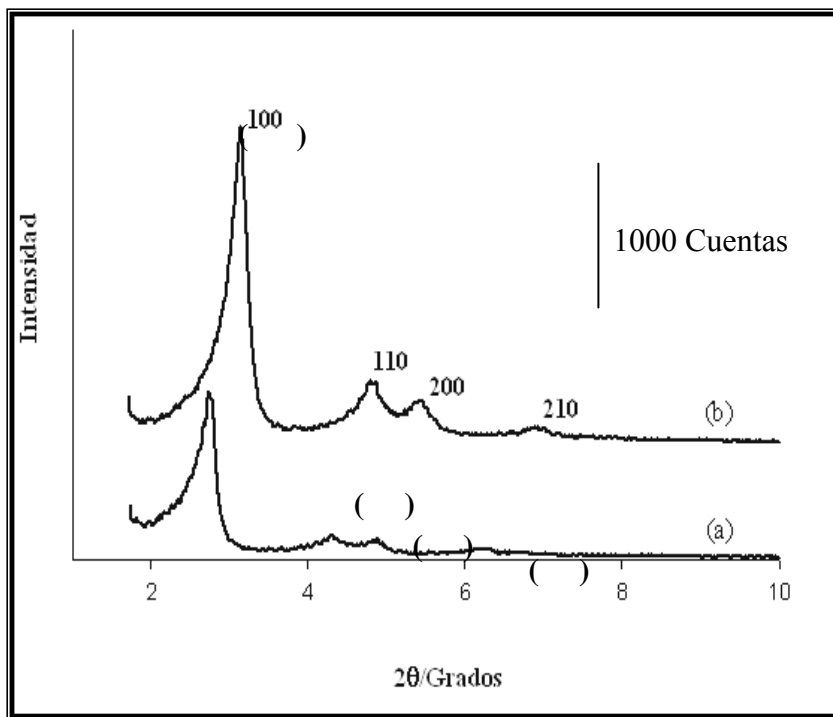


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X del material MCM-41 antes de calentar y (b) después de calentar.

En la Figura 12 se muestra el patrón de difracción de rayos X del material MCM-41 óxido de silicio puro y del material funcionalizado, con los grupos tioles, se puede observar que después de la funcionalización se mantiene la estructura hexagonal del material de partida, debido a la presencia de la reflexión en el plano (100), aunque de menor intensidad, y una reflexión ancha de baja intensidad en el plano (110) a mayor ángulo de difracción, que podría estar asociada a un solapamiento de las reflexiones (110) y (200). Esto es consistente de un sistema de canales hexagonales desordenados, debido a la unión de los grupos silanol (Si-OH) de la estructura mesoporosa de partida y los grupos tioles (Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SH), que causan un decrecimiento significativo de la intensidad en el patrón de DRX. También, se puede observar en el patrón (b) que las reflexiones se desplazan a valores de ángulos de difracción superiores al patrón (a) debido a una mayor contracción de la estructura, por la incorporación de los grupos tioles en el interior de ésta. Además,

se observa que la reflexión se hace más ancha, lo cual sugiere una reducción del tamaño de partículas. Estos resultados concuerdan con los reportados en la bibliografía (17).

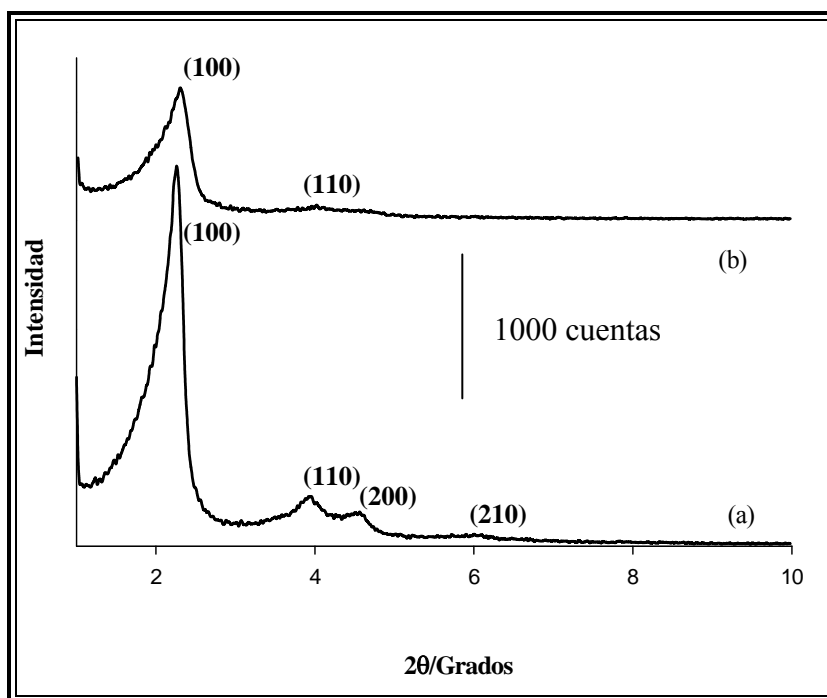


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) MCM-41P y (b) MCM-41F.

En la Figura 13, se puede observar la diferencia de los patrones de difracción de los materiales sintetizados, donde estos presentan la retención de la estructura hexagonal del material de partida (MCM-41), debido a la presencia de la reflexión en el plano (100), pero de menor intensidad. También, se puede observar en los patrones (b), (c) y (d) una reflexión ancha en el plano (110), la cual puede ser atribuida al solapamiento de la reflexión (200). Esto es debido a la funcionalización y posterior encapsulación de los compuestos de coordinación en el interior de la estructura del material de MCM-41 funcionalizado, el cual origina una disminución en la intensidad del patrón de difracción. También, se puede observar que después de la encapsulación

de los compuestos, existe un desplazamiento de las reflexiones a ángulos mayores de difracción debido a la compactación estructural que sufre el material. Se puede decir que después de la encapsulación de los compuestos de coordinación  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Im})_2][\text{PF}_6]_2$  y  $[\text{Co}(\text{L})(\text{Im})_2][\text{PF}_6]_2$ , existe una reducción en el tamaño de las partículas, debido a que la reflexión en el plano (100) es más ancha.

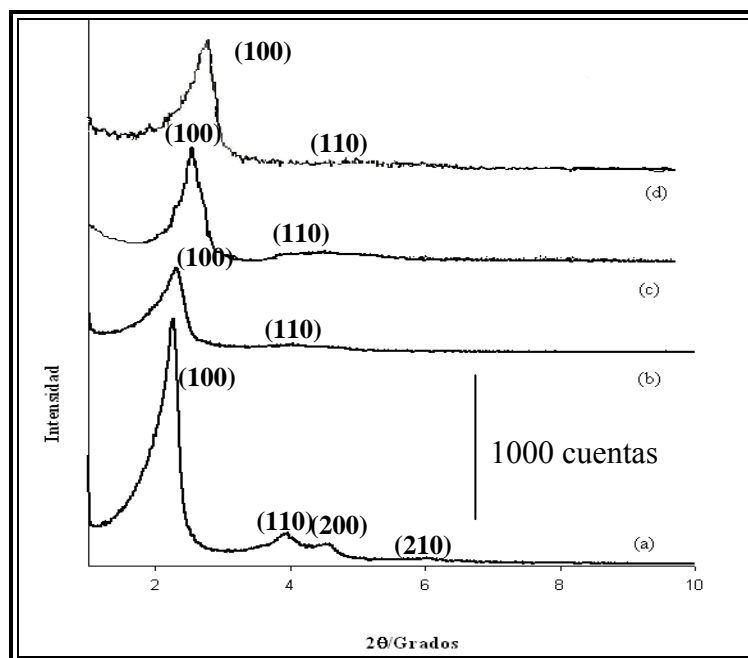


Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) MCM-41P, (b) MCM-41F, (c) MCM-41F-Co y (d) MCM-41F-Cu.

### Análisis del área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET)

Se realizaron las medidas de área superficial y tamaño de poros, por medio del método de adsorción de nitrógeno gaseoso ( $\text{N}_2$ ), del modelo de Brünauer-Emmett-Teller el cual fue descrito en 1938, y está basado en la adsorción física de nitrógeno, determinando el volumen adsorbido en un rango de presiones relativas de 0,1 a 0,3.

La fisisorción de nitrógeno prueba las propiedades de la textura del material, histéresis (la diferencia entre las curvas de adsorción y desorción), área superficial, volumen del poro, tamaño del poro (distribución) y geometría del poro. Como se muestra en la Figura 14, el adsorbente MCM-41 puro de óxido de silicio exhibe una isoterma de adsorción-desorción de tipo IV, la cual es característica de sólidos mesoporosos. Después de la funcionalización, el material sigue siendo mesoporoso ya que también mostró una isoterma de tipo IV, es decir, conservó la estructura porosa en el tratamiento químico al incorporar los grupos tioles en los poros.

Pero la inflexión en la región capilar es menos marcada y el volumen adsorbido de nitrógeno en los poros del MCM-41 funcionalizado es menor en comparación al material de partida. Esto es debido a la reducción del volumen y diámetro de poro ocasionado por la presencia de los grupos tioles en los canales de la estructura silicia, ocupando éstos áreas disponibles impidiendo que cantidades de nitrógenos sean adsorbidos.

El área superficial obtenido por el modelo de BET fue de 991,63 m<sup>2</sup>/g para el material MCM-41 puro óxido de silicio, con un decrecimiento significativo a 785,70 m<sup>2</sup>/g para el material funcionalizado, esto es como resultado de la menor disponibilidad de área debido a la presencia del grupo tiol, estando además estos valores dentro del rango esperado para estos materiales mesoestructurados.

Se puede observar que la curva de desorción, coincide casi completamente con la de adsorción, dando una muy angosta vuelta de histéresis, esto es característica de capilares en forma tubular abiertos en ambos extremos del material MCM-41 puro de óxido de silicio.

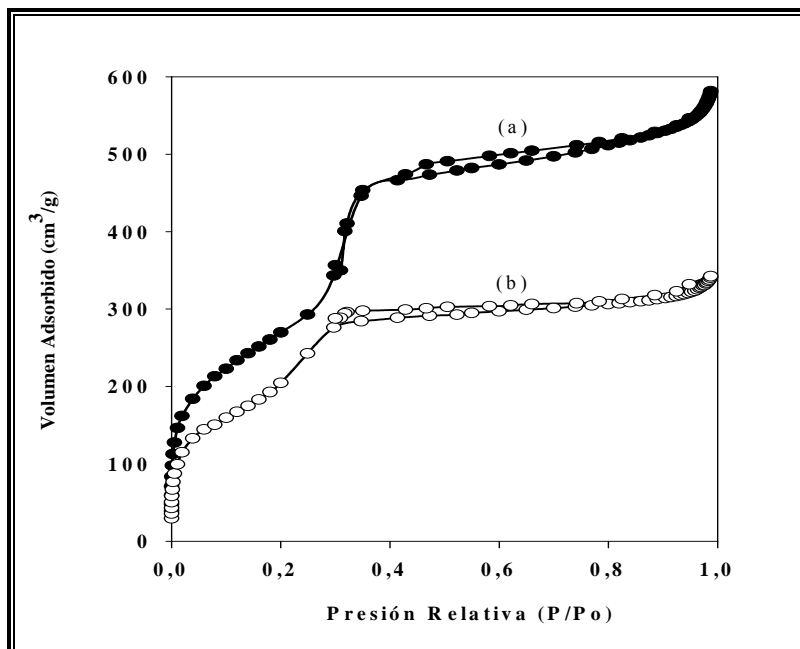


Figura 14. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales MCM-41P y (b) MCM-41F.

Las isothermas de adsorción que se muestran a continuación, figura 15, corresponde a los materiales después de la encapsulación de los compuestos de coordinación, donde se observa que de acuerdo al tamaño de poros el material sigue teniendo la estructura mesoporosa del material de partida, debido a que los valores se encuentran en el rango de materiales mesoporosos. Lo cual indica que después de la incorporación de los compuestos de coordinación y de la funcionalización se mantiene la estructura mesoporosa. Sin embargo, las formas de las isothermas podrían sugerir que el material obtenido puede ser macroporoso o no poroso (isothermas del tipo II), aunque con los resultados obtenidos del diámetro y volumen de poro éstas podrían ser del tipo IV con arreglo de poro desordenado, debido a la incorporación de los compuestos de coordinación, y la poca condensación capilar que se produce a presiones relativas más bajas. También, se puede observar que existe una diferencia de adsorción de nitrógeno gaseoso ( $N_2$ ) en ambas isoterma, mostrándose una mayor adsorción en el material MCM-41F-Co para cualquier valor de presión relativa,

puesto que éste posee un diámetro y volumen de poro mayor y por lo tanto mas sitios disponibles para la adsorción.

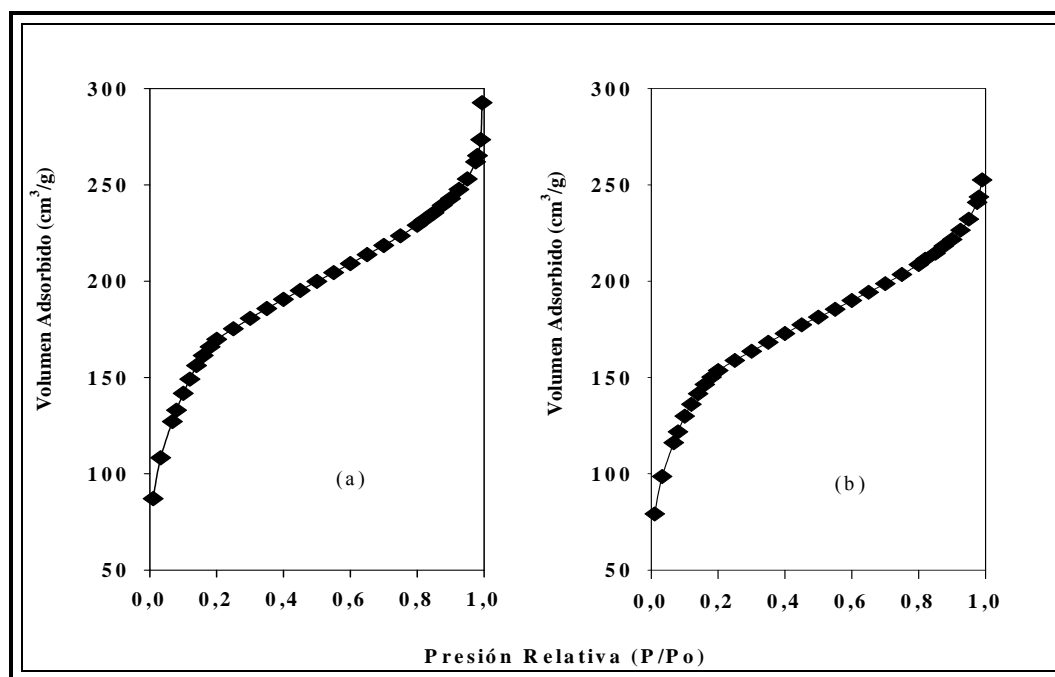


Figura 15. Isothermas de adsorción de nitrógeno de los materiales MCM-41F-Co y (b) MCM-41F-Cu.

### Propiedades estructurales y de textura de los materiales sintetizados

Las propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados que se muestran en la Tabla 1, son obtenidas de los patrones de difracción de rayos X y el análisis por el modelo de BET, mostrados anteriormente



Tabla 1. Características físico-químicas de los materiales sintetizados.

<b>Material</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro (nm)</b>	<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Distancia interplanar d<sub>100</sub> (nm)</b>	<b>Parámetro de red *a<sub>0</sub> (nm)</b>
MCM-41P	991,63	3,58	0,89	3,83	4,41
MCM-41F	785,70	2,66	0,42	3,49	4,03
MCM-41F-Cu	595,44	2,18	0,37	3,40	3,95
MCM-41F-Co	633,93	2,54	0,40	3,35	3,86

$$* a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

En la Tabla 1 se muestran los valores de las distancias interplanares ( $d_{100}$ ) y los parámetros de red ( $a_0$ ), estos decrecen de manera progresiva debido a la modificación en la estructura silicia, ya que existen enlaces nuevos que difractaran a ángulos menores debido a un mayor desorden estructural en el material mesoporoso funcionalizado y después de la encapsulación de los compuestos de coordinación, en comparación al material de partida. Como se esperaba, se obtuvo una alta área superficial para el MCM-41 puro oxido de silicio de 991, 63 m<sup>2</sup>/g, el cual es un valor muy cercano a lo expresado en la bibliografía (4). Se puede observar que, después de la funcionalización y de los anclajes de los compuestos de coordinación, hubo una disminución considerable en el área superficial, lo cual es debido a la incorporación de los grupos tioles (Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SH) y a la mayor compactación de la estructura, lo que permite una menor adsorción de N<sub>2</sub> en las paredes del poro debido a que la estructura sufre un aumento por unidad de masa mediante la incorporación de dicho grupo. Además, de la distorsión de la estructura debido a la incorporación de los compuestos de coordinación.

También, se puede observar que existe un decrecimiento considerable en el diámetro y volumen del poro del material funcionalizado y después de la encapsulación de los compuestos de coordinación, lo cual es atribuido a la presencia del grupo funcional en las paredes de la estructura silicia como resultado de la unión

del trimetoximercaptopropilsilano, y a la encapsulación de los complejos cationicos  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Im})_2]^{2+}$  y  $[\text{Co}(\text{L})(\text{Im})_2]^{2+}$ .

Los valores en el diámetro de poro para los materiales sintetizados se encuentran por el rango de 2 nm, estos tamaños de distribución de poros son características indicativas de una estructura silicia mesoporosa (2 a 50 nm). No obstante, las áreas superficiales significativas y dicha porosidad fueron retenidas en toda la estructura después de la funcionalización y la encapsulación de los complejos catiónicos.

### **Análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR)**

El espectro FTIR del material MCM-41F que se muestra en la Figura 16, se puede observar las bandas características de la estructura silícea del material de partida, correspondientes al enlace Si-C  $802,80 \text{ cm}^{-1}$  y a las vibraciones antisimétricas y simétricas del enlace Si-O-Si  $1237,54 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Es de resaltar la presencia de la banda a  $2453,87 \text{ cm}^{-1}$ , la cual es asignada al estiramiento S-H, además de la presencia de la banda característica de los enlaces (-CH<sub>2</sub>) de grupo Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SH a  $2998,93 \text{ cm}^{-1}$ , ésto verificó que el materia fue funcionalizado satisfactoriamente. Se observa una banda a  $1640,84 \text{ cm}^{-1}$  del O-H del agua molecular cuya deformación se debe a los movimientos en el plano de los átomos de hidrógeno y una ancha y pronunciada banda a  $3516,93 \text{ cm}^{-1}$  debido a los alargamientos de hidroxilos de agua, esto es producto de la hidratación por parte de los grupos silanol (Si-OH) en el material.

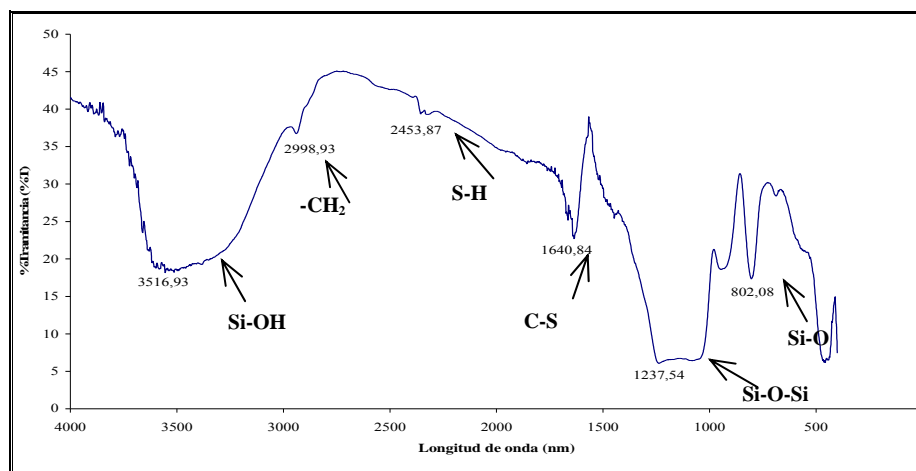


Figura 16. Espectro IR del material MCM-41 funcionalizado.

En la Figura 17 que se muestra a continuación se presentan los espectros FTIR del material MCM-41 funcionalizado y anclado con los complejos de cobre y cobalto. Se puede observar que están presentes las bandas del material de partida y del funcionalizado que se señalaron en las Figura 16, demostrándose que se conserva la estructura del material de partida y el funcionalizado. También, se pueden observar las señales de los enlaces  $C = N$  alrededor de  $1633, 85 \text{ cm}^{-1}$ . La banda pronunciada que se encuentra a  $690 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al anillo bencénico monosustituido que se encuentra dentro de la molécula, el cual es corroborado con la presencia del sobre tono aromático alrededor de  $2300\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ . Es de resaltar que ambos espectros muestran las mismas bandas de absorción, debido a que corresponden a las características de los ligandos que son comunes en ambos compuestos. En el espectro se puede observar la banda a  $3640$  de la vibración O-H, producto de la hidratación del material.

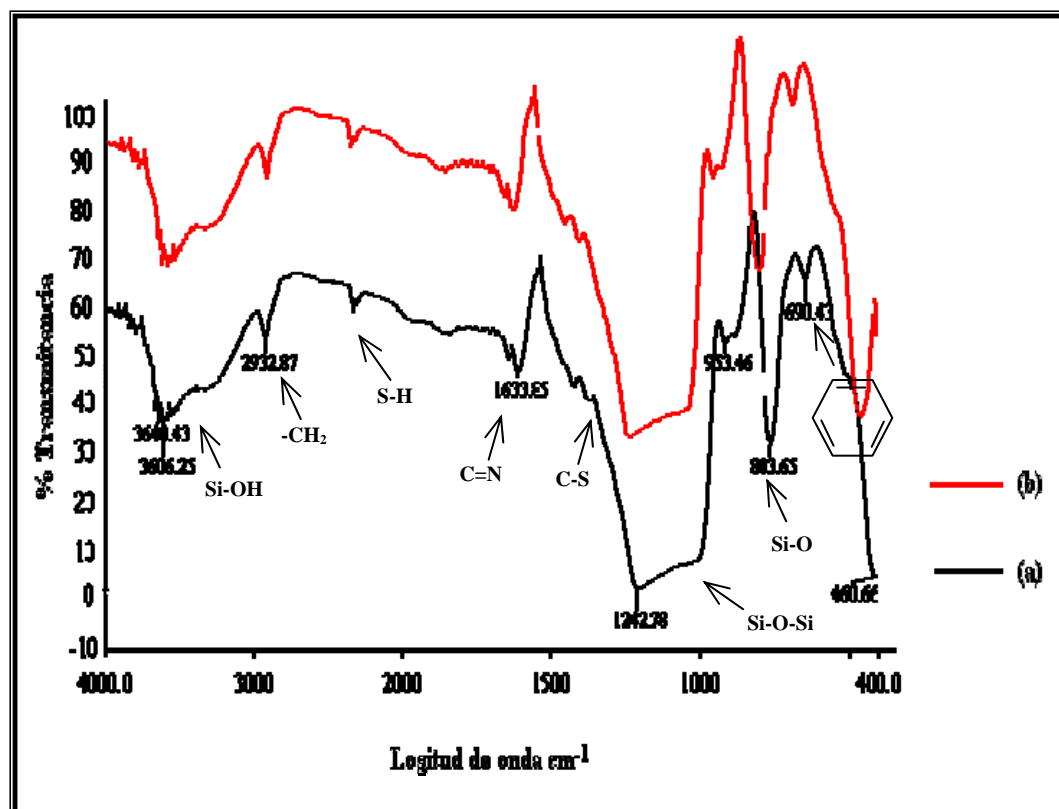


Figura 17. Espectro IR para los materiales: (a) MCM-41F-Co , (b) MCM-41F-Cu

### Análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) para $^{13}\text{C}$

El análisis de RMN para  $^{13}\text{C}$ , se realizó como soporte adicional para corroborar la funcionalización del material de partida. En el espectro se colocan las asignaciones de los carbonos de acuerdo a la cadena incorporada en el soporte, por el tri(metoxi)mercaptopropilsilano, donde se puede apreciar una señal a 13,74 ppm la cual es asignada al carbono que se encuentra enlazado al átomo de silicio (señalado con el número 3), la señal correspondiente al carbono intermedio (señalado con el número 2) es de baja intensidad, pero se puede encontrar a 25,35 ppm, ésta se encuentra prácticamente solapada por la señal a 29,49 ppm, que es asignada al carbono marcado con el número 1, enlazado al átomo de azufre. La cuarta señal que se aprecia a 44,84 ppm puede ser atribuida a posibles impurezas que se encuentren en

el material o principalmente a residuos que hayan quedado del solvente (cloroformo) durante la funcionalización. Se pudo apreciar que todas las señales aparecieron a campo alto, como era de esperarse ya que uno de los carbonos se encontraba más desprotegido al estar unido al átomo de azufre.

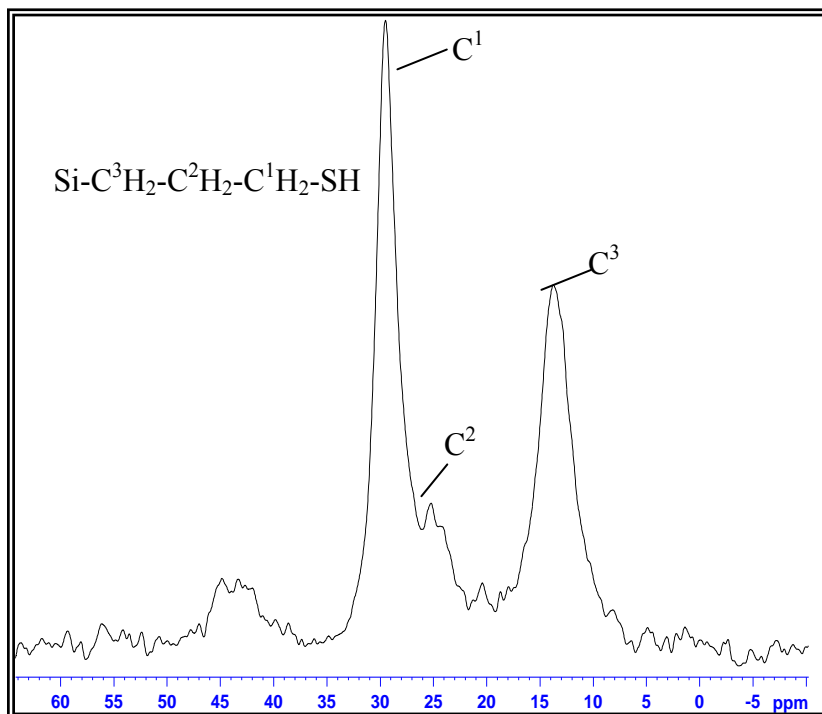


Figura 18. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del material MCM-41 funcionalizado.

### Análisis químico

El análisis químico es una técnica que permite determinar los porcentajes de los elementos químicos principales, que se encuentran en el material en estudio. En la Tabla 2 se muestran los valores de los porcentajes de carbono, nitrógeno y azufre que se encuentran en material MCM-41 funcionalizado y con los compuestos de coordinación encapsulados en el interior de sus poros. La presencia de carbono y azufre en el material funcionalizado claramente confirma que éste proceso fue

efectivo. Estos resultados respaldan los análisis de RMN  $^{13}\text{C}$  e infrarrojo. Los bajos porcentajes que se presentan de estos elementos pudo ser debido a que se incorporaron una pequeña cantidad de grupos tioles en el interior de los poros del material de partida. Por otro lado, se puede observar el incremento en el %C y la aparición de un %N en ambos materiales. Esto propone la presencia de los compuestos de coordinación en los poros del material funcionalizado, puesto que estos compuestos presentan los elementos mencionados. También, se puede observar una disminución en el %S en ambos materiales, que puede deberse a pérdida de grupos tioles o al rompimiento del enlace C-S durante la incorporación de los compuestos de coordinación, ya que se trata de moléculas de un gran tamaño.

Tabla 2. Análisis químico del material funcionalizado y después de encapsular los compuestos de coordinación.

<b>Material</b>	<b>% C</b>	<b>% N</b>	<b>% S</b>
MCM-41F	6,80	0,00	4,81
Cu-MCM-41F	7,41	1,46	3,01
Co-MCM-41F	8,01	1,98	3,33

### **Análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET)**

En las figuras que se muestran a continuación se pueden observar la morfología interna del material mediante las microfotografías de transmisión, la cual se realizó con una resolución de 100 kV y un aumento de 2  $\mu\text{m}$ . La Figura 19 (A1), corresponde al material MCM-41, donde se puede observar que existen zonas clara asociadas a la mesoporosidad del material, también se distinguen zonas oscuras que pueden deberse a la presencia de microporos que se formaron durante la síntesis del material y que no puede ser visible o resuelto por el equipo utilizado aunque se puede detallar a 250

kV (Figura A2) un arreglo hexagonal simétrico. Esto nos verificó la existencia de la estructura de panal de abeja, que presentan poros con orificio de forma de gusano.

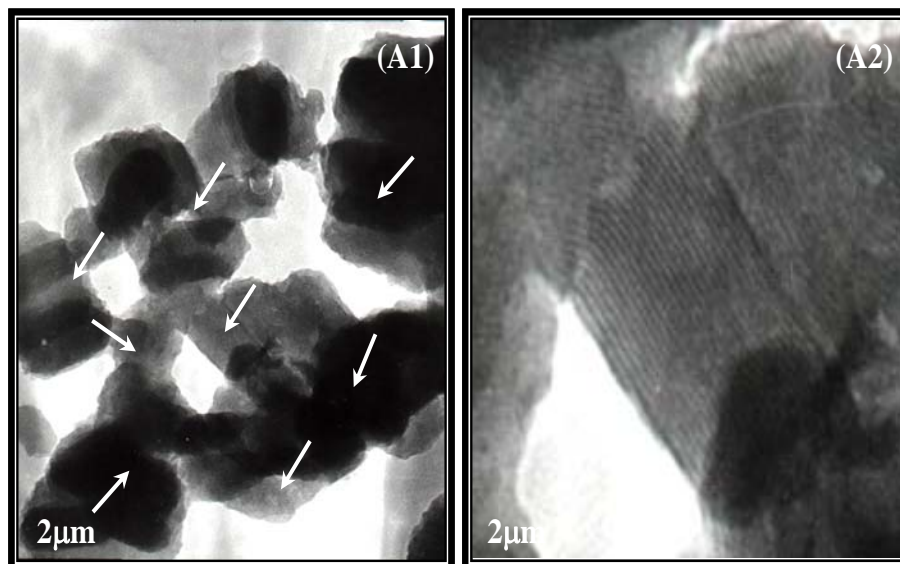


Figura 19. Micrografía del material MCM-41.

En la Figura 20, se muestra la micrografía del material MCM-41 después de ser funcionalizado, donde se puede observar que existen zonas oscuras, lo cual concuerda con lo esperado. Esto es debido a la presencia de los grupos tioles que fueron incorporados dentro de los poros del material de partida durante su funcionalización y que no pudieron ser resueltos claramente por el equipo, debido a la disminución en el tamaño del poro, observándose como manchas negras, es decir, existe una mayor asimetría en el material lo cual es debido al procedimiento químico al que fue sometido cuando se incorporan los grupos tioles a la pared porosa. También, se observan partes claras en la microfotografía ya que son producto de poros que no hayan sido funcionalizados. Además, se ve evidenciada mayor presencia de zonas oscuras asociadas a este hecho, aunque por RMN de  $^{13}\text{C}$  y FTIR se verificó la funcionalización del material.

En la micrografía de la Figura 21 (a) y (b) se observa que existen muchas zonas

oscuras, las cuales son debidas al posible anclaje de los compuestos en el interior de los poros del material, era de esperarse que estas micrografías presenten zonas tan oscuras ya que el tamaño del poro al incorporar los compuestos de coordinación disminuiría ocasionando el bloqueo de algunos poros, y por lo tanto, no pueden ser visibles en el equipo, ya que se necesita uno con mucha más resolución para observar la disminución del tamaño de estos poros.

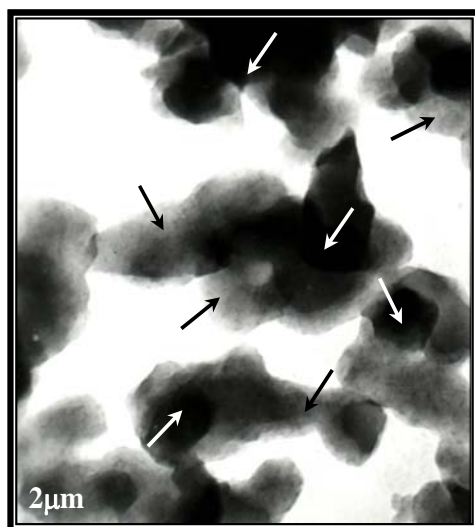


Figura 20. Micrografía del material MCM-41 funcionalizado.

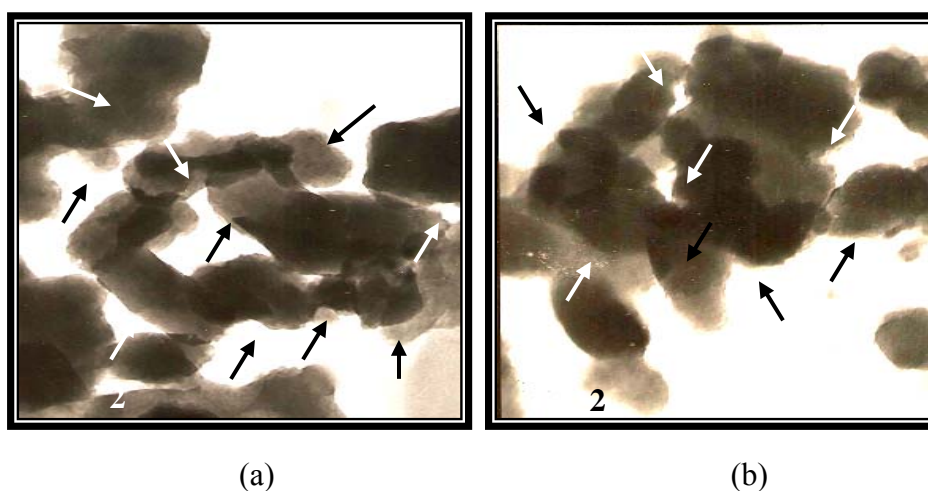


Figura 21. Micrografías de los materiales: (a) MCM-41F-Cu (b) MCM-41F-Co.  
Análisis de resonancia paramagnética electrónica (RPE)



Estos resultados también son soportados por los espectros de RPE de los materiales con los complejos incorporados. En la Figura 22 (a), se muestra el espectro de resonancia paramagnética electrónica del compuesto con el complejo de cobalto encapsulado en el interior del material, mostrando el aspecto típico, debido a la presencia del ión metálico central. Se puede observar la estructura hiperfina debido a la presencia de  $^{59}\text{Co}^{2+}$  con un espín nuclear de  $I= 7/2$ ; los valores obtenidos de los factores de Landé  $g_{\perp} = 3,98$  y  $g_{\parallel} = 2,58$  los cuales concuerdan con los valores publicados para  $\text{Co}^{2+}$  en un entorno heptacoordinado (32).

La Figura 22 (b), muestra la banda del espectro RPE del complejo  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Im})_2](\text{PF}_6)_2$  encapsulado en el material MCM-41 previamente funcionalizado, donde se puede observar la estructura hiperfina debido a la presencia de  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  y  $^{65}\text{Cu}^{2+}$  los cuales poseen un espín nuclear  $I= 3/2$ ; se calcularon los valores del factor de Landé  $g_{\parallel} = 2,26$ ,  $g_{\perp} = 2,08$  y el valor de la constante de separación hiperfina  $A_{\parallel} = 167\text{G}$ , los cuales concuerdan con los valores publicados para  $\text{Cu}^{2+}$  (31).

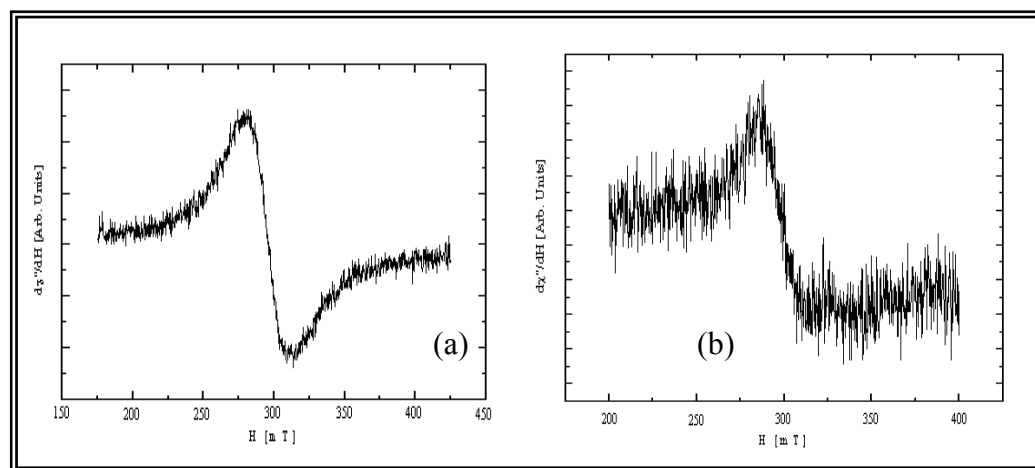


Figura 22. Espectro de resonancia paramagnética electrónica de los materiales (a) MCM-41F-Co y (b) MCM-41FCu.

## CONCLUSIONES

Los patrones de difracción de rayos X del MCM-41, antes de calcinar y después de calcinado, muestran cuatro reflexiones características de materiales mesoporosos con estructura hexagonal, observándose que después de calcinar la estructura es más ordenada.

Tanto la funcionalización como la encapsulación de los complejos de cobre y de cobalto mantuvieron la estructura del material, la cual se verificó mediante los patrones de DRX, ya que se conservó tres de las reflexiones del material de partida.

Las distancias interplanares y el parámetro de red para el material MCM-41 son menores que para los materiales después de la funcionalización y la encapsulación, esto se debe a que los grupos y los complejos incorporados contraen la estructura.

El área superficial de los materiales después de la funcionalización y la encapsulación de los compuestos de coordinación disminuyeron en comparación con el MCM-41, lo cual indica que la incorporación de los grupos tioles y de los complejos fue de manera exitosa.

Los valores del diámetro de poro para los materiales sintetizados se encontraron por el rango de 2 nm, característicos de una estructura silicia mesoporosa, es decir, que se mantuvo la estructura durante los cambios químicos que se realizaron al material.

Mediante RMN de carbono  $^{13}$  se caracterizó el material MCM-41 funcionalizado al aparecer las señales características de los enlaces del grupo Si-CH<sub>2</sub>-

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SH. También, se verificó la exitosa encapsulación de los compuestos de coordinación.

Las micrografías de transmisión permitieron observar la estructura mesoporosa del material MCM-41, así como las del material funcionalizado. En este caso se requiere de una mayor resolución del equipo.

El espectro infrarrojo para el MCM-41 muestra las bandas vibracionales de la estructura silicea, mientras que para el material funcionalizado se mantiene la estructura silicea y se observa la aparición de las bandas vibracionales de los enlaces S-H y C-S. La encapsulación de los compuestos de coordinación es evidente, debido a la aparición de los sobre tonos aromáticos y los enlaces nitrogenados.

El espectro de EPR para los materiales con los compuestos encapsulados arrojó resultados que concuerdan con los valores publicados para dichos iones centrales.

## BIBIOGRAFÍA

1. Fuentes, G. 1998. 1<sup>er</sup> Curso Iberoamericano Sobre Tamices Moleculares. Caracas, Venezuela.
2. Ishizaki, K.; Komarneni, S. y Mokote, N. 1998. Porous materials technology and applications. Second editions. Khuver Academic Publisher. California.
3. Wilson, S.; Lok, B.; Messina, C.; Cannan, T. y Flanigen, E. 1982. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. J. Am. Chem. Soc., 104: 1146-1147.
4. Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H. y Sheppard, E. W. 1994. Effect of surfactant/ silica molar ratios on the formación of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. Chemical Material, 6: 2317-2326.
5. Bastardo, E. 1997. Synthesis and characterization of modified mesoporous molecular sieves. Trabajo de certificado de doctorado. Departamento de Química, Universidad de Cambridge, Inglaterra.
6. Corma, A. 1997. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their use in Catalysis. Chemical Reviews, 97: 2373-2419.
7. Torres, L. 2003. Efecto de las condiciones de síntesis de tamices moleculares tipo Al-MCM-41 sobre sus propiedades texturales y morfología. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
8. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C. y Beck, J. S. 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature, 359: 710-712.
9. Zhao, X. S.; Lu, G. Q. y Millar, G. J. 1996. Advances in mesoporous molecular sieves MCM-41. Ind. Eng. Chem. Res., 35: 2075- 2090.
10. Misono, M.; Okahara, T. 1993. Electroenzymatic synthesis. Chem. Tech., 170: 23.
11. Vartuli, J.; Shih, S.; Kresge, C. y Beck, J. 1998. Potential applications for M41S type mesoporous molecular sieves. Studies in surface science and catalysis, 117: 13-19.
12. Ying, J.; Mehnert, C. y Wong, M. 1999. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. Angew. Chem. Int., 38: 56-77.
13. Murray, K. L.; Seaton, N. A. y Day, M. A. 1999. An Adsorption-Based Method for the Characterization of Pore Networks Containing Both Mesopores and Macropores. Langmuir, 15: 6728-6737.
14. Blasco, T.; Corma, A.; Navarro, M. y Pérez-Pariente, J. 1995. Synthesis, characterization and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures. Journal of Catalysis, 156: 65-74.
15. Safari, A.; Karra, V.; Reddy, J., Moudrakovski, I. 1995. Synthesis, characterization and modification of MCM-41 molecular sieves. Material research society symposium proceedings, 371: 65-74.

16. Iglesias, M. 1999. Catalizadores Sólidos renovables. Instituto de ciencia de los materiales de Madrid. Madrid, España.
17. Feng, X.; Fryxell, G.; Wang, L.; Kim, Y.; Liu, J. y Kemmer, K. 1997. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. Science, 276: 923-926.
18. Moller, K. y Bein, T. 1998. Internal modification of ordered mesoporous hosts. Studies in surface science and catalysis, 117: 53-63.
19. Bossaert, W.; De Vos, D.; Van, W.; Bullen, J.; Grobet, P. and P. A. Jacobs, 1999. Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides. J. of Catal. 182: 156.
20. Lim, M.; Blanford, C. y Stein, A. 1998. Selective Functionalization of Mesoporous Silica. Chemical Material. 10: 467.
21. Mohino, F.; Díaz, I.; Perez, J. y Sastre, E. 1999. Análisis por TG-MS de catalizadores tipo MCM-41 funcionalizados. CSIC., 1: 1.
22. Sutra, P.; Fajula, F.; Brunel, D.; Lentz, P.; Daelen, G. y Nagy, J. 1999. Colloids and surface a: physicochemical and engineering aspects. Polyhedron, 158:21-27.
23. Chong, M.; Zhao, X.; Kustedjo, A.; Qiao, S. 2004. Functionalization of large-pore mesoporous silicas with organosilanes by direct synthesis. Microporous and Mesoporous Materials, 72: 33-42.
24. Morrison, R. y Boyd, R. 1998. Química orgánica. 5<sup>ta</sup> Edición. Addison-Wesley Iberoamericana. México.
25. Cotton, A. y Wilkinson, G. 2001. Química inorgánica avanzada. Editorial Limusa. Grupo Noriega Editores. México.
26. Huheey, J. 1981. Química inorgánica, principio de estructura y reactividad. 2<sup>da</sup> Edición. Editorial Harla. México.
27. Hoffman, R. 1981. Theoretical organical chemistry. Science, 211: 955-1005
28. Drew, M. y Hollis, S. 1977. The structure of diodo{S,S'-dimethyl-2,6-bis[1-(2-thiophenylimino)ethyl]pyridine}cadmium(II). Prog. Inorg. chem., 23: 67.
29. McKenzie, E. 1971. *cis,trans*-(2,2'-Bipyridine-*N,N'*)dibromobis(4-methylpyridine-*N*)tungsten(II). Coordination Chemical Review, 6: 187.
30. Demitras, G.; Russ, C.; Salmon, J.; Weber, J.; Weiss, G. 1973. Química inorgánica. Editorial Prentice/Hall Internancional. España.
31. Márquez, V.; Anacona, J. y Loroño, D. 2004. Crystal structure and electrochemistry of copper (II) macrocycles containing terpyridine. Polyhedron, 23: 1317-1323.
32. Márquez, V.; Anacona, J. y Rodríguez, C. 2001. Síntesis, molecular structure and electrochemistry of cobalt (II) complexes 2,2':6',2''-terpyridine macrocycles. Polyhedron, 20: 1885-1890.
33. Bonneviot, L.; Beland, F.; Danumah, C.; Giasson, S. y Kaliaguine, S. (eds). 1998. Mesoporous molecular sieves 1998. Elsevier science. Amsterdam, The Netherlands.
34. Liu, C.; Ye, X. y Wu, Y. 1996. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. Catal. Lett., 36: 263.
35. Liu, C.J.; Li, S.; Pang, W. y Che, C. 1997. Ruthenium porphyrin encapsulated in modified mesoporous molecular sieve MCM-41 for alkene oxidation. Chem. Commun., 1: 65.

36. Maschmeyer, T.; Oldroyd, R.; Sankar, G.; Thomas, J.; Shannon, I.; Klepetko, J.; Masters, A.; Beattie, J. y Catlow, C. 1997. Redox solid catalysts for the selective oxidation of cyclohexane in air. Angew Chem. Int. Ed. Engl., 36: 1639.
37. Poltowicz, J.; Serwicka, E.M.; Bastardo-Gonzalez, E.; Jones, W. y Mokaza, R. 2001. Oxidation of cyclohexene over Mn(TMOyP) Porphyrin-Exchanged Al, Si-Mesoporous molecular sieves. Applied catalysis a, 218: 211-217
38. O'Brien, S., Tudor, J., Barlow, S., Drewitt, M.J., heyes, S.J. and O'Hare, D., 1997. Modification of MCM-41 via ring opening of a strained [1] ferrocenophane. Chem. Commun., 6: 641.
39. O'Brien, S. Keates, J.M., Barlow, S., Drewitt, M.J., Payne, B.R. and O'Hare, D., 1998. Synthesis and characterization of ferrocenyl-modified mesoporous silicates Chemical Material, 10: 4088.
40. Holland, B.T., Walkup, C. and Stein, A., 1998. Encapsulation, stabilization, and catalytic properties of flexible metal porphyrin complexes in MCM-41 with minimal electronic perturbation by the environment. J. Phy. Chem. 102: 4301.
41. Altava, B.; Burguete, M.; Garcia, J.; Luis, S.; Mayoral, J.; Vicent, V. 2001. A test for the coexistence of reactive intermediates with different molecular composition in chiral lewis acid-catalysed reactions:the case of Ti-TADDOL- cataysed Diels-Alder reactions. Tethahedron: Asymmetry, 25: 1829-1836.
42. Jenkins, R y Snyder, R. 1996. Introduction to X-ray power diffractometry. John Wiley. New York.
43. Fessenden, R. y Fessenden, J. 1982. Química orgánica. Segunda edición. Grupo editorial iberoamericano. México, D.F. México.
44. Morcillo, J. 1981. Espectroscopia infrarroja. Programa regional de desarrollo científico y tecnologico. Madrid, España.
45. Skoog, D. y Learly, J. 1994. Análisis instrumental. 4<sup>ta</sup> edición. McMraw. Hill. Interamericana de España, S.A.
46. [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_de\\_resonancia\\_magn%C3%A9tica\\_nuclear](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_resonancia_magn%C3%A9tica_nuclear) 28/05/08. Enciclopedia libre Wikipedia.
47. Rouquerol, J. 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. IUPAC, Pure and application chemical. 66:1742-1756.
48. Brumauer, S.; Emmet, P. y Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. 60: 309-315.
49. Gregg, S. y Sing, K. 1982. Adsorption, area and porosity. 2<sup>th</sup> edición. Academic Press, London.
50. Ross, S. y Oliver, J. 1964. On physical adsorption. Intersciencie. Ed., London.
51. Hidalgo, B. 2003. Introducción a la microscopia electronica de transmisión. Curso teorico-practico. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, Universidad de Oriente, Cumaná.
52. Weckhuysen, B; Verberckmoes, A.; Uytterhoeven, M.; Mabbs, F.; Collison, D.; De Boer, E. y Schoonheydt, R. 2000. Electron spins resonance of high-spin cobalt in microporous crystalline cobalt-containing aluminophosphates. J. phy. Chem., 104: 37-42.
53. Cañada, P. 2006. "Técnicas de caracterización". "Catálisis". [www.uma.es/.../catalisis/catalisis.html](http://www.uma.es/.../catalisis/catalisis.html) (30/03/2007).

54. Botina, G.; Castellanos, L.; Hernández, J. y Preciado, K. “Laboratorio de catálisis”. “Catálisis”. <<http://www.unet.edu.ve/~catal/pl.es.html>> (30/03/07).

## APÉNDICE

### Apéndice A

Tabla A1. Lista de materiales, gases y reactivos utilizados en el desarrollo de este trabajo de investigación.

<b>Reactivos</b>	<b>Materiales</b>
Ácido clorhídrico	Agitadores de vidrio y magnéticos
Ácido sulfúrico	Balanza
Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio	Balones aforados
Bis-6,6''-( $\alpha$ -metilhidrazino)-4'-fenil-2,2':6'',2'-terpiridina. imidazol cobre (II).	Beakers
Hexafloruro de fosforo. ([CuL(Im) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> )	
Bis-6,6''-( $\alpha$ -metilhidrazino)-4'-fenil-2,2':6'',2'-terpiridina. imidazol cobalto (II).	Cilindros graduados
Hexafloruro de fosforo ([CoL(Im) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> )	
Cloroformo	Cocinillas
Glicerina	Embudos Büchner y Hirsch
Hidróxido de sodio	Erlenmeyers
Hidróxido de tetrametilamonio	Espátulas
Metanol	Kitasatos
Sílice	Mufla
Tolueno	Papel de filtro
	pHmetro
	Pipetas
	Pro-pipetas
	Soportes
	Termómetros
	Viales
	Vidrios de reloj



# **Hoja de Metadatos**

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

<b>Título</b>	ESTUDIO DEL ANCLAJE DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN [CuL(Im) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Y [CoL(Im) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> EN MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADO DEL TIPO MCM-41
<b>Subtítulo</b>	

## Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
<b>Cristnel Coromoto Solórzano La Rosa</b>	<b>CVLAC</b>	<b>17262010</b>
	<b>e-mail</b>	<b>critnelslr@hotmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
<b>Ernesto Luis Bastardo González</b>	<b>CVLAC</b>	<b>10460755</b>
	<b>e-mail</b>	<b>ernestob@sucre.udo.edu.ve</b>
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

## Palabras o frases claves:

<b>MCM-41</b>
<b>Funcionalización</b>
<b>Encapsulación</b>
<b>Compuestos de coordinación</b>

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

## Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias Básicas	Química

## Resumen (abstract):

---

Se sintetizó un material MCM-41 puro de óxido de silicio, el cual fue funcionalizado con trimetoximercaptopropilsilano. Para así lograr encapsular en el interior de los poros los compuestos de coordinación  $[\text{CuL}(\text{Im})_2](\text{PF}_6)$  y  $[\text{CoL}(\text{Im})_2](\text{PF}_6)$ . Los patrones de difracción de rayos X para el MCM-41 puro de óxido de silicio usado como soporte, presentó cuatro reflexiones en los planos (100), (110), (200) y (210) característico del material con estructura hexagonal. Los patrones de difracción de rayos X para el MCM-41 funcionalizado, y después de la encapsulación, mostraron la reflexión basal del soporte, pero con una disminución de la intensidad, producto de la incorporación de los grupos tioles y los complejos que originó la degradación del orden estructural, aunque se mantuvo la estructura de partida. El soporte arrojó un valor de área superficial de  $991 \text{ m}^2/\text{g}$  cuyo valor fue disminuyendo a  $785 \text{ m}^2/\text{g}$  después de la funcionalización y a  $595 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $633 \text{ m}^2/\text{g}$  después de la encapsulación de los compuestos de coordinación  $[\text{CuL}(\text{Im})_2](\text{PF}_6)_2$  y  $[\text{CoL}(\text{Im})_2](\text{PF}_6)_2$ , respectivamente. Mediante los espectros FTIR se corroboró la estructura silicea del material de partida, así mismo, se observaron las bandas esperadas para el material funcionalizado y de la encapsulación de los complejos.

---

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Cristnel Coromoto Solórzano La Rosa	ROL	CA <input checked="" type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	17262010
	e-mail	crisnslr@hotmail.com
	e-mail	
Ernesto Luis Bastardo González	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	10460755
	e-mail	ernestob@sucre.udo.edu.ve
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2008	11	26

Lenguaje: SPA

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

## Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-Cristnel Solórzano.doc	Application/word

## Alcance:

**Espacial:** Universal (Opcional)

**Temporal:** Tiempo (Opcional)

**Título o Grado asociado con el trabajo:** Licenciado (a) en Química

**Nivel Asociado con el Trabajo:** Licenciatura

## Área de Estudio:

Ciencias Química

## Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente Núcleo de Sucre Cumaná-Venezuela

# Hoja de Metadatos para tesis y Trabajos de Ascenso- 5/5

## Derechos:

Los autores garantizamos en forma permanente a la Universidad de Oriente el derecho de archivar y difundir para cualquier medio el contenido de esta tesis. Esta difusión será con fines estrictamente científicos y educativos, pudiendo cobrar la universidad de Oriente una suma destinada a recuperar para parcialmente los costos involucrados en este trabajo de investigación, los autores nos reservamos el derecho de propiedad intelectual así como todos los derechos que pudieran derivarse de patentes industriales y comerciales.

*Cristinel Solórzano*

Solórzano L. R. Cristnel C.

AUTOR 1

AUTOR 2

AUTOR 3

*Ernesto Bastardo*

Dr. Ernesto Bastardo

TUTOR

*Daniel Loroño*

Dr. Daniel Loroño

JURADO 1

*Oscar González*

Dr. Oscar González

JURADO 2

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS

*Miguel Brito*

