

ANFIFÍLICOS DERIVADOS DE SACARIDOS COMO DIRECTORES ESTRUCTURALES EN LA SÍNTESIS DE SILICA MESOPOROSA

SACCHARIDE AMPHIPHILE DERIVATIVES AS TEMPLATES IN MESOPOROUS SILICA SYNTHESIS

Jaime Olmedo Pérez Oliveros*, Miguel Turizo A.*, Almir Frank Segura*

RESUMEN

La síntesis de nuevos materiales mesoporosos y el mejoramiento de las propiedades de los ya existentes requiere un mejor conocimiento de los mecanismos de síntesis y de la investigación de nuevos directores estructurales. En la primera parte de este trabajo se sintetizan derivados anfifílicos de la D(+)glucosa y la estearilamina (GEA) o el alcohol cetílico (GAC). Luego, se realizan ensayos tendientes a encontrar la potencialidad de estos derivados de sacaridos para organizar por medio de un efecto cooperativo especies orgánicas e inorgánicas para dirigir las, en este caso, hacia la producción de silicas mesoporosas. Los diversos productos se caracterizan por difracción de rayos X (XRD) y análisis termogravimétrico (TGA). Por la primera técnica se evidencia que los productos son de naturaleza amorfa o de poca organización. Por el análisis termogravimétrico, en unión con pruebas de solubilidad, se evidencia que en varios casos el director orgánico no es incorporado a la sílica para crear el material mesoporoso; hecho que también se corrobora con adsorción de ciclohexano. Los resultados sugieren que las nuevas investigaciones en este campo se orienten a la preparación de los derivados anfifílicos de la D(+)glucosa con cadenas más cortas no polares.

Palabras claves: *síntesis de silicas mesoporosas, síntesis de anfifílicos derivados de sacaridos.*

ABSTRACT

The synthesis of new mesoporous materials and the improvement of the properties of the existing ones require a better knowledge on the mechanism of synthesis, and research of new templates. In the first part of this research, amphiphile derivatives from D(+)glucose and stearylamine or cetylalcohol are synthesized. Then, different assays are carried out to show their capability as templates for the organization of inorganic-organic species by a cooperative effect to direct them to a mesoporous silica material. Products are monitored by X-ray diffraction (XRD) and by thermogravimetric analysis (TGA). By the first technique a poor mesoporous organization or an amorphous product is observed.

TGA and solubility tests indicate, in several cases, that no amphiphile is incorporated as a guest in the silica to yield a mesoporous material; a fact that it is confirmed with a cyclohexane adsorption test. The results suggest that new works in this field should be oriented to prepare amphiphile derivatives from the D(+)glucose with shorter non polar chain.

Key words: *synthesis of mesoporous silica, synthesis of saccharide amphiphile derivatives.*

* Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín, Colombia.
Dirigir correspondencia a la dirección electrónica: jolmedo@matematicas.udea.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Los ensayos de la síntesis de materiales silíceos mesoporosos utilizando derivados orgánicos de naturaleza anfílica, realizados en el presente trabajo, siguen los delineamientos de la metodología de trabajo de la literatura en este campo^{1,2,3} y de la experiencia en la síntesis tanto de materiales mesoporosos silíceos⁴ como de aluminofosfatos⁵ usando medios y surfactantes indicados en la literatura como el bromuro de cetil-trimetil-amonio de naturaleza iónica y el Tritón X de naturaleza neutra.

La base teórica de los ensayos se basa en la aproximación de la nucleación cooperativa de especies inorgánicas moleculares en solución con moléculas surfactantes y su ensamble a bajas temperaturas en arreglos tipo cristal líquido⁶.

La interacción de la interface orgánica-inorgánica puede darse por una de las cuatro rutas: (S^+I^-) , (S^-I^+) , $(S^+X^-I^+)$, $(S^-X^+I^-)$; donde S indica surfactante de naturaleza iónica, I, especie inorgánica y X, especie mediadora por ejemplo, iones halogenuros o cationes alcalinos.

Así mismo se han realizado síntesis por la ruta de naturaleza neutra^{7,8,9}, descrita como S^0I^0 , en la cual las interacciones de autoensamble se dan por interacciones de puentes de hidrógeno. Se encuentra que por esta ruta se producen materiales mesoporosos con paredes más gruesas y mejores propiedades texturales que las obtenidas por la ruta que involucra especies iónicas^{7,8}.

Los trabajos de Auvray et. al.¹⁰, muestran la viabilidad de producir fases liotrópicas basadas en surfactantes derivados de azúcares, que por su biocompatibilidad y biodegradabilidad atraen la atención en diferentes campos de la investigación. Entre las aplicaciones se encuentra la extracción y cristalización de proteínas y emulsificación de sustratos para reacciones

enzimáticas. Los trabajos han involucrado el estudio de la micelización de compuestos derivados de azúcares con cadenas de alquilo sustituidas de por lo menos ocho carbonos.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Equipos

Difractómetro de rayos X, Bruker Advance-8 con detector sensible a la posición, $K\alpha$ del Cu y filtro de Ni para la absorción de la radiación $K\beta$. Análisis termogravimétrico en un equipo V4.1C Dupont 2200. Resonancia magnética nuclear (RMN), Bruker AMX 300. La microscopía electrónica de barrido (SEM), de muestras recubiertas con oro, se hizo en un equipo Philips XL30 (Universidad de Haute Alsace, Laboratorio de Materiales Minerales, Francia)

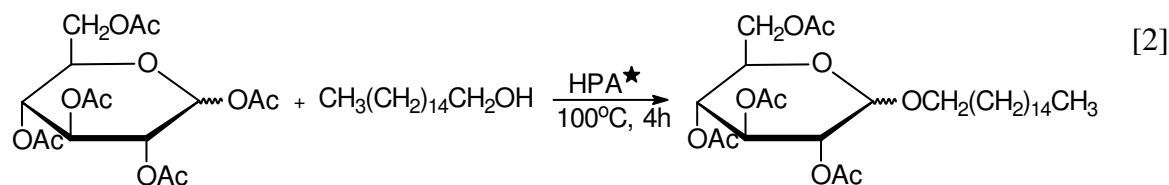
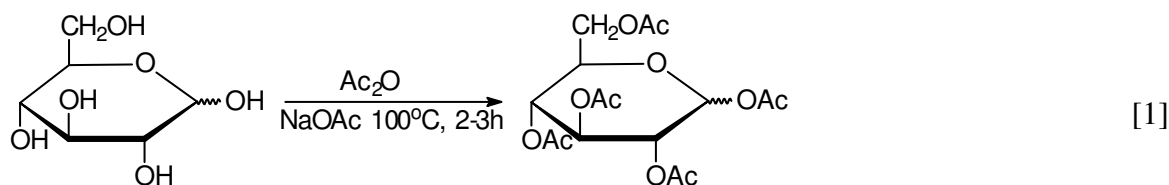
2.2. Reactivos

Tetraetil ortosilicato (TEOS), Etanol absoluto, 95%, hidróxido de sodio, silicato de sodio (27% SiO_2 , 14% NaOH) y ácido fosfotúngstico hidratado, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, de Aldrich. Alcohol cetílico, estearilamina y anhídrido acético de ICN, Biomedicals. Los surfactantes se preparan como derivados de la glucosa con estearilamina o alcohol cetílico. La estearilamina se recristaliza de tolueno; el cetil alcohol se utiliza sin ningún tratamiento.

2.3. Síntesis del material anfifílico

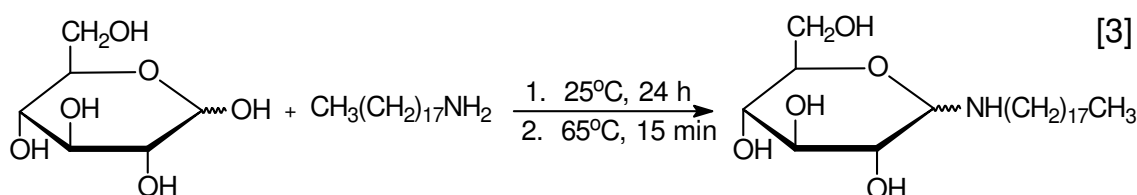
A partir de la modificación química del monosacárido glucosa^{11,12,13,14} se realizaron las siguientes reacciones, siguiendo procedimientos generales de síntesis orgánica y los métodos de las referencias anotadas.

Derivatización de la Glucosa con alcohol cetílico (GAC, $M = 557 \text{ g mol}^{-1}$)



* = HPA = Heteropoliácido de tungsteno

Derivatización de la glucosa con estearilamina (GEA, $M = 430 \text{ g mol}^{-1}$)



2.4. Síntesis de mesoporos silíceos

Con TEOS como fuente de silicio

El procedimiento de síntesis de mesoporos silíceos utiliza la relación molar dada por la formulación: $S : (4-10) \text{ SiO}_2 : 3\text{Na}_2\text{O} : (1000-1500)\text{H}_2\text{O}$.

Donde S representa el director estructural, en este caso de tipo anfifílico, sintetizado en la primera parte de este trabajo.

Un caso típico de síntesis utiliza 0,430 g del surfactante sintetizado, en este caso el derivado de la glucosa con la estearilamina, el cual se disuelve con calentamiento ($60-80^\circ\text{C}$) y agitación en 10 mL de etanol. Sin dejar que la solución del surfactante se desestabilice y precipite se adiciona 2,08 gramos de tetraetilortosilicato (TEOS) seguida por adiciones pequeñas de solución de hidróxido de sodio, 0,5 a 1,0 mL cada 3 a 5 minutos. Ésta solución contiene 0,24 g de hidróxido de sodio en 5 mL de agua y 5 mL de etanol; el resto de agua, demandado por la for-

mulación, se agrega al finalizar la adición de la base. La mezcla se deja homogenizando por tres horas y luego se transfiere a un reactor de acero inoxidable, recubierto con teflón, para el tratamiento de maduración a 45°C por 48 a 72 horas. El producto se centrifuga, se lava mínimo tres veces con agua y se seca a 70°C .

Con silicato de sodio como fuente de silicio

Se usa la relación molar de reactivos:

$S : (4-10) \text{ SiO}_2 : 3\text{Na}_2\text{O} : 1500\text{H}_2\text{O}$

Usando como base 0,22 g del anfifílico (5×10^{-4} moles) glucosil estearilamina, se calcula el resto de los reactivos de acuerdo a la formulación. El surfactante se disuelve con calentamiento suave en 10 mL de etanol, cantidad encontrada adecuada para la cantidad de surfactante escogido. Esta solución permanece en equilibrio metaestable a temperatura ambiente. El silicato de sodio se disuelve en el agua dada por la formulación y su pH se reduce a 9-12 con HCl, 3M. La solución del

surfactante se adiciona por goteo rápido a la del silicato y la mezcla se deja homogenizando de dos a tres horas y luego se transfiere a un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón para el tratamiento de maduración a 45°C por 48 a 72 horas. El producto se centrifuga, se lava mínimo tres veces con agua y se seca a 70°C.

2.5. Tratamiento térmico de muestras

Las muestras se calcinan en aire, en una mufla Nyatec con control de temperatura y rampas de calentamiento. El calentamiento se hace a una velocidad de 5°C/min y se lleva a 400°C por 30 minutos. Las muestras se enfrían a 120°C dentro de la mufla y luego se transfieren a un recipiente de vidrio previamente pesado y con sello para de esta manera determinar la pérdida de peso de la muestra.

2.6. Adsorción de ciclohexano

Las muestras calcinadas se evacuan (0,665 Pa) y se calientan a una rata de 10°C/min hasta 400°C por una hora. El sistema se deja enfriar y luego se admite vapores de ciclohexano a su presión de vapor a temperatura ambiente. La cantidad de ciclohexano ganado por la muestra se obtiene por la diferencia en masa de la muestra desorbida.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis de compuestos anfifílicos

Derivados de la glucosa

La obtención del penta acetato de β -D glucopiranososa a partir de la D(+) glucosa tiene un rendimiento del 40% y la caracterización por cromatografía de capa fina da los parámetros: Rf: 0,55, eluente etanol/tolueno (0,5:3) y 0,44 con acetato de etilo/tolueno (0,5:2) y P.f.:128-129°C (reportado 130 -132°C). Este derivado intermedio se utiliza para la obtención del 2,3,4,6

– tetraacetil–O–cetilglucósido utilizando como catalizador el ácido fosfotúngstico hidratado y el cetil alcohol como reactivo sustituyente, que contiene la cadena hidrofóbica. Su separación se efectúa por cromatografía de columna dando un líquido denso con un rendimiento del 15%. La caracterización por cromatografía de capa delgada da un Rf : 0,87 en eluente etanol/tolueno (0,5: 3) y se complementa por IR: estiramientos C-H 2851, 2922, 3024 cm⁻¹ y estiramiento C=O : 1740 cm⁻¹.

El análisis mediante GC – MS (Q mass 910 Spectrometer) con una capacidad máxima de 500 u permite corroborar que la derivatización con el alcohol cetílico se lleva a cabo, obteniéndose el derivado tetraacetil-o-cetilglucosido de masa molecular 572 μ . El patrón de los fragmentos muestra concordancia con el patrón de la base de datos del alcohol cetílico así como la presencia de los grupos [COCH₃]. El espectro RMN del N-octadecil glucopiranosido presenta señales a 0,85 ppm para –CH₃; multiplete centrado a 1,25 ppm para los protones de la cadena alifática, excluyendo el –CH₂- vecino al –NH- y multipletes entre 2,8 y 3,7 ppm para estos últimos y los correspondientes al azúcar. El H anomérico aparece a 4,8 ppm.

El derivado de la D(+) glucosa con estearilamina para la obtención del N-octadecil glucopiranosido tiene un rendimiento de 80%. La cromatografía de capa delgada da un Rf : 0,65 en eluente n-butanol : etanol : agua (5 : 4 : 3); punto de fusión 101-102°C (reportado 103-104°C).

3.2. Síntesis de silica mesoporosa

De acuerdo al método de síntesis descrito en la parte experimental se sintetizan varias muestras de exploración para encontrar el mejor orden de mezcla y condiciones para mantener el surfactante en solución. La Tabla 1 reúne los ensayos de mayor importancia.

La síntesis se lleva a cabo disolviendo el surfactante en un solvente (etanol o metanol),

en muchos casos con calentamiento suave, por debajo de 80°C y adicionándolo a la fuente de silicio en agua. Cuando se utiliza TEOS, como fuente de silicio, se emplea el método de la hidrólisis lenta del mismo por control de la cantidad de agua adicionada al sistema.

Los ensayos preliminares de síntesis de silicas mesoporosas se llevan a cabo con la estearilamina para definir los parámetros de síntesis más

apropiados. De los diferentes ensayos realizados se observa que el mayor problema es su baja solubilidad en agua. Este problema se logra disminuir, en buena parte, utilizando etanol o metanol como co-solvente pero como el sistema requiere cierta cantidad de agua, se observa que en el transcurso de la reacción el director orgánico se separa de la fuente de la sílice, es decir, no hay interacción entre ellos. Las reacciones se realizan a pH ácido (4 a 6) o básico (9 a 13).

Tabla 1. Ensayos de síntesis de silica mesoporosa

| Muestra | Surfactante (S) ^a | Fuente silicio | pH | SiO ₂ /S | Observaciones a la síntesis y productos |
|----------|------------------------------|-------------------|------|---------------------|---|
| JP 3-59A | EA | TEOS | 6,0 | 5 | Alta insolubilidad del surfactante. Difícil de tenerlo en solución aún en metanol caliente. |
| JP 3-60A | EA | TEOS | 10,0 | 5 | Producto: XRD con picos anchos de poca intensidad a 2θ = 2,92 y 4,32 |
| JP 4-11 | GAC | TEOS | 11,7 | 5 | Producto amorfo. Pérdida de peso 18,5% hasta 400°C |
| JP 4-15 | EA | TEOS | 12,5 | 5 | Síntesis con buen control de hidrólisis del TEOS. Producto amorfo. Pérdida de peso de 26% hasta 400°C |
| JP 5-01A | GEA | TEOS | 12,0 | 10 | XRD indica posible formación mesoporosa. TGA: 24,8% hasta 700°C |
| JP 3-43 | GAC | Silicato de sodio | 5,4 | 5 | No se observa reacción, producto en estado de gel |
| JP 5-15A | GEA | Silicato de sodio | 12,0 | 10 | Material de color amarillo claro con pérdida de peso del 70%, 400°C. XRD: amorfo |
| JP 5-15B | GEA | Silicato de sodio | 8,0 | 4 | Producto de color café. Pérdida de peso del 53%, 400°C. XRD: amorfo |
| JP 5-15C | GEA | Silicato de sodio | 11,0 | 10 | Producto de color café. Pérdida de peso del 71,6%, 400°C. XRD: amorfo |

^aGAC, GEA derivados de la glucosa con alcohol cetílico o con estearilamina. EA = estearilamina

El uso del TEOS, como fuente de la sílice, mejora el procedimiento para llevar a cabo la síntesis permitiendo desde un inicio de la reacción mantener en contacto el director estructural con las especies de silicio. La hidrólisis del TEOS se lleva cabo por la absorción de agua del medio ambiente (sistema abierto), o por adición de pequeñas cantidades de agua al sistema (sistema cerrado). Después de avanzada la hidrólisis, se ajusta el pH del sistema entre 6,0 a 12,5. De esta manera, se obtuvieron muestras con una retención de material orgánico entre 20 a 30%, indicando la posibilidad de la formación de una fase porosa.

En la Figura 1 se muestran difractogramas tomados de la literatura^{9,15} para un material mesoporoso silíceo, MCM-41 de alta calidad y otro menos estructurado preparado con surfactantes no iónicos del tipo óxido de polietileno y por la ruta S^oT^o. Estos difractogramas se usan como referencia inicial de comparación de los productos silíceos obtenidos.

La difracción de rayos X para la muestra JP3-60A, indica solo la presencia de dos picos an-

chos a 2θ 2,92 y 4,32 de muy poca intensidad. No se aprecia pico alguno en la región de 2θ 1,5-2,5 (alcance mínimo en ángulo bajo del difractómetro utilizado) para catalogarlo como posible material mesoporoso¹. La calcinación de la muestra produce un material amorfo.

La confirmación de la naturaleza organizacional de los materiales sintetizados requeriría de las técnicas de difracción electrónica y microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los pocos picos en los difractogramas de materiales de naturaleza MCM-41 han sido asignados a la difracción causada por planos (hk0) de un sistema hexagonal. Con el derivado de cetil glicosido no se obtuvieron indicios, por el método de preparación seguido, de la formación de fases mesoporosas.

La síntesis usando silicato de sodio como fuente de silicio permite reacciones de condensación del mismo mucho más rápida que con el TEOS permitiendo de esta manera una interacción inmediata con el surfactante y por lo tanto abriendo la posibilidad de la formación de materiales mesoporosos.

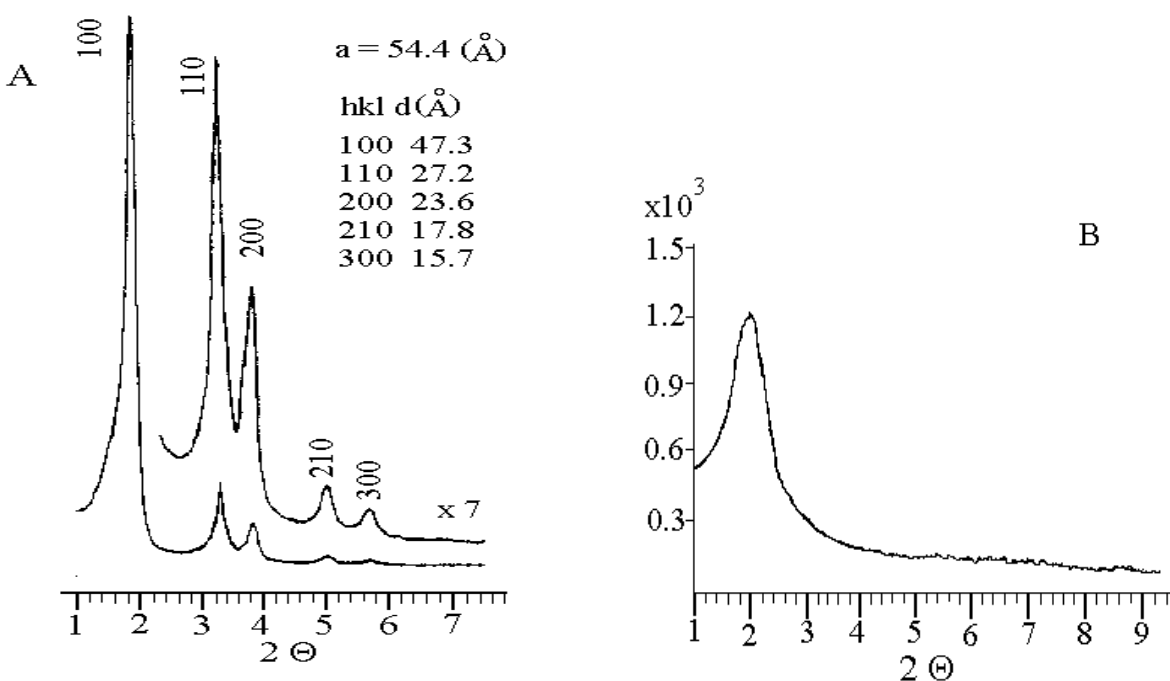


Figura 1. Difractogramas tomados de la literatura de materiales mesoporosos silíceos tipo MCM-41. A. de alta calidad (ref. 15). B. de menor estructuración, preparado por la ruta S^oT^o (ref.9).

Las muestras JP5-01A, JP5-15A, JP5-15B y JP5-15C se sintetizaron utilizando como director estructural el anfifílico derivado de la glucosa con la estearilamina, el cual es un sólido particulado amarillo que presenta un patrón de difracción característico de un material de buena cristalinidad pero de varias fases como se observa en la Figura 2. Por la catalogación de sus picos se encuentra que el patrón de difracción corresponde al menos a dos fases. Una fase mayor con un solo pico en la región de ángulo bajo

(2θ 2,49) que bien puede corresponder a un arreglo hexagonal con poca estructuración, una segunda fase mayoritaria (picos con asterisco) con índices de planos de un sistema ortorrómbico y picos de menor intensidad, sin catalogar, de una o dos fases y en cantidad menor del 5%. La fase con el pico a ángulo bajo sugiere una buena potencialidad para su uso como director estructural en la síntesis de materiales mesoporosos ya que, por si sola, se ensambla y muestra picos de difracción en una región de interés.

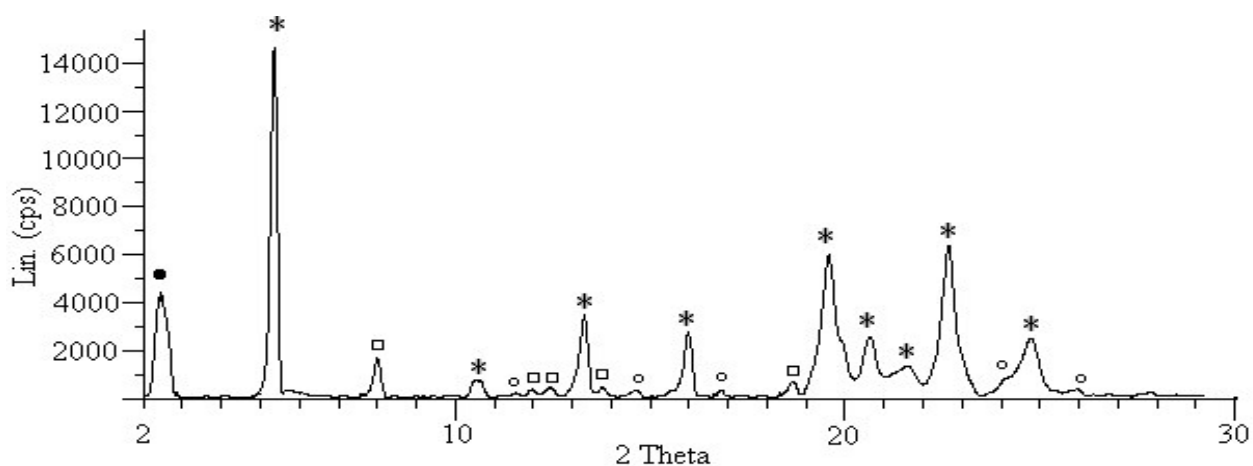


Figura 2. Difractograma del anfifílico derivado de la glucosa con estearilamina. (•) fase posiblemente hexagonal, (*) fase mayoritaria catalogada como ortorrómbica, (□, o) fases menores.

La Figura 3 presenta el difractograma y TGA de la muestra JP5-01A. En el difractograma se evidencia a ángulo bajo un hombro de un pico que no se define bien debido al alcance del instrumento. El TGA respectivo indica una pérdida de peso del 25% que es del orden de la mitad de lo usual encontrado en mesoporos de este tipo. Esto puede ser indicativo de que la muestra presente un buen porcentaje de material amorfo. La calcinación de la muestra a $400^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ da un material amorfo.

En la Figura 4 se aprecia la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra JP 5-15A. En ella no se notan formas cristalinas, tal como acontece con la mayoría de este tipo de materiales. Se observa sí, un patrón de material definido y organizado de forma de vejiguitas redondeadas unidas por puentes más angostos. Esta muestra presenta una alta pérdida de material orgánico, 70%, pero no presenta estabilidad térmica cuando el surfactante es retirado del sistema de poros del compuesto.

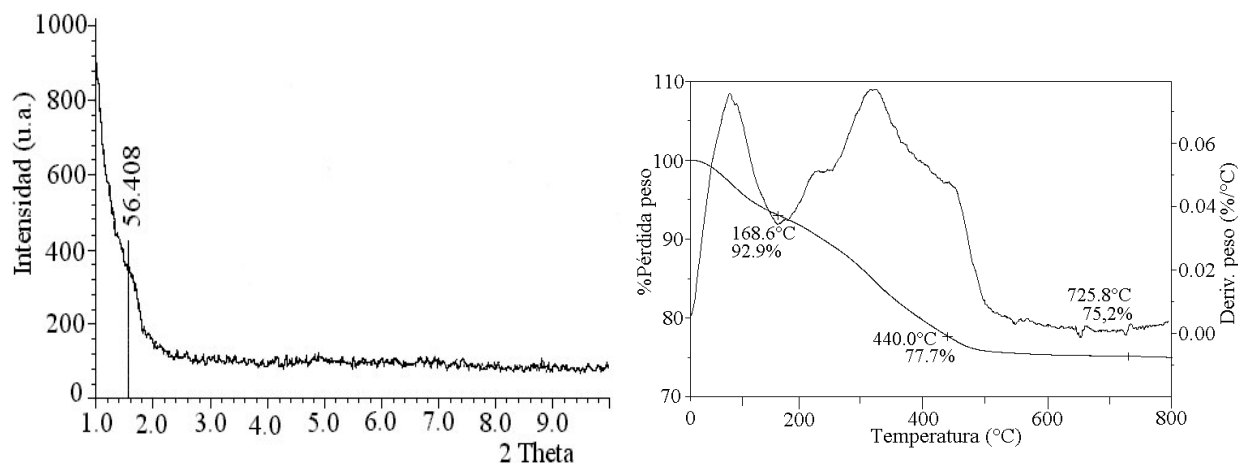


Figura 3. Difractograma y TGA de la muestra JP5-01A

Esta observación fue complementada por medio de la adsorción de ciclohexano a muestras previamente activadas. Como referencia se utilizó una muestra de silica mesoporosa de buena calidad y previamente caracterizada⁴. Los resultados indican que no queda porosidad en la muestra problema al no observarse buena adsorción de ciclohexano (7% p/p) como si ocurre en la muestra de comparación (30% p/p). La difracción de rayos X (2Θ de 1 a 10°) antes y después de la calcinación no muestra picos característicos que indiquen un tipo de organización de orden largo.

El resultado presente plantea un interrogante frente a los obtenidos por Tanev y Pinnavaia⁷ que reporta haber preparado materiales mesoporosos con aminas primarias de C_8 a C_{18} carbonos utilizando el etanol como cosolvente y fuente de silicio el TEOS. El método en este trabajo no difiere mucho del desarrollado en la investigación mencionada. No es de dudar que para aminas de cadena corta el método funcione pero para la estearilamina, que es una amina de 18 carbonos, los diversos ensayos muestran poca cantidad de amina en solución para interactuar por puentes de hidrogeno con los grupos $(RO)_3Si-OH$ u oligómeros del TEOS y así iniciar reacciones de condensación alrededor de la cabeza polar de la estearilamina.

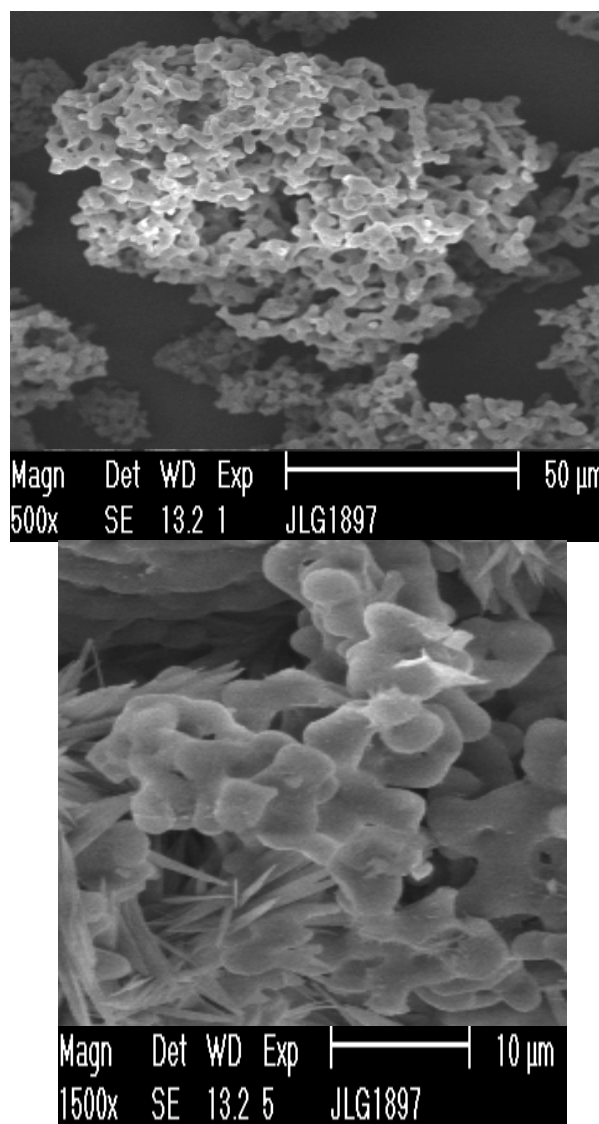


Figura 4. Microscopía electrónica de barrido de la muestra JP 5-15A

Es importante comparar la naturaleza de los derivados de sacaridos de este trabajo con las fases liotrópicas en soluciones acuosas de derivados de azúcares realizados por Auvray¹⁰. Sus estudios los realizó con N-alkilamino-1-deoxylactitolo (C_8 , C_{10} , C_{12}) y β -dodecilmaltóxido. Estos derivados de azúcares forman una clase grande de anfifílicos que están recibiendo gran atención debido a su excelente biocompatibilidad y biodegradabilidad.

El β -dodecilmaltóxido se presenta como un cristal "duro" con puntos de fusión de 102°C. Las fuerzas de cohesión a temperatura ambiente son puentes de hidrógeno entre las cabezas. Este no es el caso del lactitol para cadenas de 8, 10 y 12 carbonos. El comportamiento de estos surfactantes disacaridos se parece a los surfactantes convencionales monoalquilo iónicos y no iónicos porque tienen en común las fases micelares Q_m , H_α , M_α , Q_α y L_α . También tienen similitudes con los surfactantes no iónicos los polieteres alquilo (oxietileno), de la forma $C_n(EO)_y$, por su alta solubilidad y su temperatura Kraft cerca de 0°C. La cabeza del azúcar se estima en 0,330 nm³ que es cerca del tamaño de una cadena C_{12} con 0,350 nm³ y esto tiene la consecuencia de prevenir la formación de fases micelares en agua del C_8L (L por lactitol). El $C_{10}L$ /agua es el límite del sistema porque las fases H_α y L_α tienen un dominio restringido de estabilidad. De acuerdo a estos datos el derivado de este trabajo, el glucosido de estearilamina, tiene una cabeza polar con un volumen que es un poco superior a la mitad del valor del disacarido y el volumen de la cadena hidrofóbica mayor que el volumen de la cabeza. Por estos parámetros se puede explicar la dificultad de crear un arreglo tipo micela con las especies inorgánicas presentes.

A la misma conclusión se llega a través del cálculo del parámetro de empaquetamiento de surfactantes iónicos g^{15} ($g = V/a_0 l$; V = volumen de las cadenas del surfactante más moléculas de cosolvente orgánico retenido entre las cadenas, a_0 = área efectiva de la cabeza en la superficie de la

micela, l = longitud de la cola del surfactante o de la energía elástica de curvatura). Este parámetro clásico relaciona la función estructural de los surfactantes con la formación de mesofases y es útil como índice de dirección estructural molecular para caracterizar la geometría de las mesofases producidas y/o sus respectivas transiciones de fases que se pueden ver como una variación de g en la interfase fase sólida-fase cristal líquido como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetro g y mesofases

| g | Mesofase |
|-----------|-----------------|
| 1/3 | Cúbica (Pm3n) |
| 1/2 | Hexagonal (p6m) |
| 1/2 a 2/3 | Cúbica (Ia3d) |
| 1 | Laminar |

De acuerdo con este parámetro los compuestos anfifílicos obtenidos en el presente trabajo tienen un valor en el rango de 2/3 a 1, con lo cual pudiera obtenerse una fase cúbica y/o laminar manejando las condiciones del medio.

Un factor adicional del efecto de grupos hidróxido en surfactantes del tipo $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2(CH_2)_mOH$ no parece suceder con los grupos sacáridos involucrados en los derivados obtenidos. Huo et al.¹⁵ señala que el grupo hidroxil decrece la hidrofobicidad de la cabeza polar haciendo que esté más en contacto con el agua o la solución del silicato y de esta manera decrece el área efectiva (a_0) de la misma. También juegan un papel importante efectos entrópicos y entálpicos en las organizaciones con el agua. En los compuestos señalados el grupo hidroxil favorece la formación de mesofases con baja curvatura superficial debido al menor valor efectivo de a_0 , esto es hacia fases laminares. Los derivados de sacáridos obtenidos no tienen la misma naturaleza de los surfactantes empleados por Huo et al. ya que no hay grupo catiónico y la cabeza polar está compuesta de varios grupos hidroxilo en un anillo jugando un papel diferente como un todo por ejemplo, no se aprecia solubilidad de los derivados obtenidos.

Los ensayos realizados con silicato de sodio como fuente de silicio y un mejor manejo de los directores estructurales en cuanto a la solubilidad muestra resultados más satisfactorios aunque no concluyentes respecto a la formación de materiales mesoporosos.

Los aspectos que conducen a mejorar las condiciones de síntesis son el incremento de la relación SiO_2/S a un valor en el rango 10-20, el pH de síntesis a un valor de 10-12,5. pH más bajos produce formación de productos en estado gel y menor retención de material orgánico. El manejo del surfactante, al poderlo tener disuelto en un mínimo de etanol a temperatura ambiente, permite adicionarlo al silicato en forma rápida. Por su parte la fuente de silicio al poseer mayor cantidad de especies disponibles en solución permite la reacción de condensación de las especies de silicato alrededor del material anfifílico. En el caso del uso del TEOS como fuente de silicio este no es el caso debido a que primero se requiere que ocurra la hidrólisis para liberar especies de silicio y estas no se liberan como ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, completamente sino que se encuentran en una diversa gama de especies y concentraciones del tipo $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}(\text{OH})_x$.

Por los resultados obtenidos en la primera parte, con el uso del TEOS, se conjetura que las especies parcialmente hidrolizadas del TEOS interaccionan más débilmente con el surfactante y con una cinética de condensación más lenta que hace que el surfactante se separe en la mayoría de las reacciones como una fase aparte.

Con el manejo de las condiciones, anotadas arriba, se han obtenido materiales que contienen hasta un 70% de material orgánico. Esto hace pensar que se trate de materiales con tamaños de poros grandes. La difracción de rayos X no da información, por limitación del rango del equipo, porque aparentemente se trata de materiales con espaciamento mayores de 8nm, o sea, de ángulo de difracción 2θ menor igual que 1° .

La microscopía electrónica de barrido, SEM, permite ver formas muy uniformes en la mues-

tra JP5-15A que guardan similitud con otros sistemas mesoporosos.

4. CONCLUSIONES

Hasta el momento, los ensayos realizados permiten concluir que uno de los principales problemas en la síntesis de silica mesoporosa es la poca solubilidad en agua de los derivados anfifílicos obtenidos, los cuales son necesarios como directores estructurales de estos materiales. Otros problemas es la poca eficiencia de las reacciones para lograr buenas cantidades del derivado orgánico y la estabilidad frente a la hidrólisis (pH dependiente).

Dada la estructura de los derivados, es de pensar que el accionar en las reacciones ensayadas, debería ser similar a la producida por los directores estructurales de tipo polietilenglicol^{7,8,9} por el mecanismo $\text{S}^\circ\text{T}^\circ$ con los cuales se han obtenido buenos materiales silíceos mesoporosos.

El trabajo futuro en este campo se orientará hacia la preparación de derivados con cadenas alquilo mas cortas, en el rango 8-12, para de esta manera aumentar la solubilidad de los derivados. Profundizando en otra fase de este trabajo, se puede llegar a aportar sobre la organización micelar de los mismos, lo cual sería fundamental para entrar a razonar sobre los mecanismos en la formación de compuestos mesoporosos.

Es de resaltar, además, la utilidad de los derivados orgánicos obtenidos los cuales son objeto de estudio en el campo de los polímeros, para la creación de plásticos biodegradables y en el campo de coloides para la emulsificación de proteínas y en el uso de formulaciones de surfactantes.

5. AGRADECIMIENTOS

Al CODI y a la Universidad de Antioquia por la financiación aportada para la realización del presente trabajo.

6. REFERENCIAS

1. Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.-W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., and Schlenker, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 10384.
2. Huo, Q., Margolese, D.I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P., Schüth, F., and Stucky, G.D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature* 1994, **368**, 317.
3. Monnier, A., Schüth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D.I., Maxwell, R.S., Stucky, G.D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Janicke, M., and Chmelka, B.F. *Science* 1993, **261**, 1299
4. Pérez O., J.O., León M. L.A. y Guth, J.L. Método simple de preparación de MCM-41, material mesoporoso. IV Simposio de Catálisis, Editorial Universidad Industrial de Santander, Colombia 1996.
5. Pérez O., Jaime O., Ramesh, B. Borade and Clearfield, A. Synthesis of mesoporous aluminophosphate MCM-41 type. *Journal of Molecular Structure* 1998, **469**, 221.
6. Huo, Q., Margolese, D.I., Ciesla, U., Demuth, D.G., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, P., Firouzi, A., Chmelka, B.F., Schüth, F., and Stucky, G.D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem. Mater.* 1995, **6**, 1176.
7. Tanev, P.T. and Pinnavaia, T.J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves *Science* 1995, **267**, 865
8. Bagshaw, S.A., Prouzet, E., and Pinnavaia, T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science* 1995, **269**, 1242
9. Sierra, L. and Guth, J.-L. Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant. *Microporous and Mesoporous Materials* 1999, **27**, 243
10. Auvray, X., Petipas, C. and Lattes, A. X-ray diffraction study of the ordered lyotropic phases formed by sugar-based surfactants. *Langmuir* 1995, **11**, 433.
11. Migrdichian, V. *Org. Synthesis V1*, P 50. Reinhold Pub. Corp. N.Y. 1957
12. U. S. Patent 4874852. Glycosidation catalyst and process for preparing glycoside derivatives. October 17, 1989.
13. Costes, F., El Ghoul, M., Bon, M., Rico-Lattes, I., and Lattes, A. Synthesis and structural analysis of long chain N-acetyl-N-alkyl lactosylamines, a new of surfactants derived from unprotected lactose. *Langmuir* 1995, **11**, 3644.
14. Mitts, E. and Hixon, R.M. The reaction of glucose with some amines. *J. Am. Chem. Soc.* 1944, **66**, 483
15. Huo, Q., Margolese, D.I., and Stucky, G.D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chem. Mater.* 1996, **8**, 1147.

Fecha de recibo: Julio 21 de 2002

Fecha de aceptación: Octubre 1 de 2002