

EFECTO DEL CONFINAMIENTO FISICO SOBRE LAS PROPIEDADES DE UN SOLIDO MOLECULAR DENTRO DE UN MEDIO POROSO

G. Eimer¹ y A.H. Brunetti^{2*}

¹Fac. Reg. Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional y CONICET

²FAMAF - Universidad Nacional de Córdoba y CONICET

Ciudad Universitaria – 5000 Córdoba - Argentina

e-mail: brunetti@famaf.unc.edu.ar

En este trabajo se muestran los primeros resultados de los efectos del confinamiento físico sobre la dinámica molecular del cloruro de tert-butilo (TBC) dentro de la sílica porosa mediante un estudio de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) del cloro. Se estudiaron el comportamiento del tiempo de relajación spin-red T_1 y de la frecuencia de resonancia en función de la temperatura de TBC confinada en los poros. Se observan cambios en las temperaturas de transición de fase del TBC confinado en los poros respecto a aquellas correspondientes al TBC puro. Así mismo, las velocidades de transición de fase parecerían ser alteradas debido a restricciones del movimiento molecular como consecuencia del confinamiento dentro del material poroso.

In this paper we report the first results of the effect of the physical confinement on the molecular dynamics of the tert-butyl chloride (TBC) inside a porous media studied by means of chlorine nuclear quadrupole resonance (NQR). They were studied the behavior of the spin-lattice relaxation time, T_1 , and of the resonance frequency in function of the temperature of the TBC confined in the pores. Changes are observed in the temperatures of phase transition of the TBC confined in the pores regarding those corresponding to the bulk TBC. Likewise, the dynamics of phase transition would seem to be altered due to restrictions of the molecular movement as consequence of the confinement inside the porous material.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales porosos juegan un rol muy importante en diversos aspectos de la ciencia y la tecnología. Materiales mesoporosos tales como sílicas y alúminas son de considerable interés como adsorbentes y soportes catalíticos. La resonancia magnética nuclear es un método bien conocido para caracterizar materiales porosos y estudiar comportamiento de fases y dinámica molecular de compuestos confinados dentro de medios porosos¹. Las propiedades de una sustancia confinada dentro de los poros de un material poroso pueden ser muy diferentes de aquellas correspondientes a la sustancia pura. El punto de congelamiento de líquidos confinados en medios porosos se reduce inversamente con el diámetro del poro². La ruptura de la estructura porosa por formación de hielo puede evitarse mediante el uso como adsorbentes de moléculas orgánicas que formen cristales plásticos.

El comportamiento dinámico y termodinámico de sólidos moleculares puede ser fuertemente afectado por restricciones espaciales, interacciones con la superficie interna de los poros y cierto grado de desorden provocado por el confinamiento dentro de los poros. Se han estudiado transiciones de fase de primer orden mediante experimentos de fusión y congelamiento de fluidos confinados observándose que dichas transiciones ocurren a distinta temperatura que la correspondiente a la sustancia pura y este cambio es inversamente proporcional al tamaño del poro³⁻⁵. Además se ha reportado la existencia de un tamaño de poro crítico por debajo del cual no se observa la

formación de un ordenamiento cristalino durante el congelamiento sino una fase amorfa debido a que la generación de microcristales se ve energéticamente desfavorecida³. Por otro lado, la transición de fase ocurriría en un rango de temperaturas más amplio para sólidos moleculares confinados^{4,5}. Una molécula orgánica tal como el cloruro de tert-butilo (t-BC) con un diagrama de fases bien definido y un material poroso tal como la sílica son particularmente adecuados para este tipo de estudios⁶.

El t-BC tiene una forma molecular pseudo esférica y forma una fase cristalina plástica orientacionalmente desordenada cuando se enfría por debajo del punto de congelamiento (Fase I, cúbica centrada en las caras). Aunque los cristales plásticos frecuentemente exhiben sólo una transición de fase sólido-sólido (entre una fase desordenada y una ordenada), el t-BC forma una fase cristalina parcialmente ordenada (Fase II, tetragonal) antes de formar la fase cristalina ordenada (Fase III, monoclinica)⁷. En este trabajo se reportan los efectos del confinamiento físico sobre las transiciones de fase del (t-BC) dentro de sílica porosa mediante un estudio de resonancia cuadrupolar nuclear (NQR) del cloro.

II. EXPERIMENTAL

Una muestra de sílica carrier (Fluka) de diámetro de poro de 375 Å y área superficial de 44 m²/g fue calentada a 400°C bajo vacío (10⁻² Torr) durante 4hs y luego expuesta a vapores de t-BC en equilibrio con el

líquido, el cual fue previamente desgasado para eliminar el oxígeno disuelto. El t-BC fue dejado difundir a través de los poros bajo presión de vapor saturado durante 24 hs a temperatura ambiente. Las medidas de área superficial se llevaron a cabo mediante el método BET en un equipo MICRO-MERITICS ASAP 2000. Se realizó un estudio de espectroscopía IR tanto de la silica pura como de la muestra silica-tBC empleando un espectrómetro FT-IR JASCO 5300. Los espectros de absorción IR de pastillas autosoportadas de silica en atmósfera ambiente y luego de calentamiento a 400°C en vacío fueron medidos en una celda de calentamiento al vacío con ventanas de CaF₂.

La muestra se puso dentro de un baño térmico de temperatura controlada. El dispositivo de control de temperaturas es casero, y cubre el rango 77 - 400 K consistiendo en cuatro cilindros coaxiales de latón parcialmente aislados (con polvo de óxido de aluminio) y que están sumergidos en un baño de nitrógeno líquido. La temperatura se obtiene calentando un cilindro interno mediante un calefactor que es a su vez electrónicamente controlado. El control de la temperatura era hecho con una termocupla de cobre-constantan y un controlador Eurotherm 2604. La temperatura de la muestra se mantenía constante dentro de 0.1 K durante la medida. El espectrómetro de NQR usado es de banda ancha, construido totalmente en el laboratorio, y está totalmente informatizado; consta de un sintetizador de frecuencias HP8656B, un transmisor AR 150LA, y un receptor MATEC 625 con un preamplificador MATEC 253. La adquisición de datos se efectúa con una plaqueta de adquisición de datos Waag II de Markenrich. El comando del espectrómetro y la medida automática se efectúa con un programa de adquisición de datos que se desarrolló en nuestro laboratorio. Se obtuvieron los valores de ν_Q dentro de los 100 Hz buscando el máximo del pico obtenido mediante la FFT de la FID ajustando mediante el software PeakFit V4. Los valores de T_1 eran determinados dentro de un 3% ajustando alrededor de 25 puntos de la función de la relajación $S(t)$ en una secuencia $\pi/2-\pi/2$ de la siguiente manera: se tomaban 20 puntos dentro del intervalo de 0.1 a 3 T_1 , y entonces se agregaban 5 o 6 más puntos en el intervalo 3 T_1 a 6 T_1 .

II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro IR de la silica después del tratamiento térmico a 400°C previo a la adsorción de t-BC muestra una fuerte banda de absorción a 3750 cm⁻¹, atribuida a grupos silanol terminal de la estructura silícea. La presencia de esta banda que se encuentra bloqueada a temperatura ambiente debido a agua adsorbida sobre el material, indica una correcta deshidratación de la muestra previa al proceso de adsorción de la molécula orgánica mediante un tratamiento térmico adecuado. Los espectros IR de pastillas autosoportadas de la muestra silica-tBC denotan dos bandas principales de absorción correspondientes a los modos de deformación asimétrica y simétrica de C-H de los grupos metilo a

aproximadamente 1470 y 1366 cm⁻¹ respectivamente, confirmando la presencia de moléculas de tBC adsorbidas sobre silica.

En la Figura 1 se observa el comportamiento con la temperatura de la frecuencia de resonancia cuadrupolar nuclear en la muestra embebida en el carrier y la del volumen. Se puede observar que, a muy bajas temperaturas la frecuencia de resonancia de la muestra dentro de los poros es algo mayor, pero luego se iguala a la del "bulk". Se puede ver que las transiciones de fase ocurren a una temperatura menor en la muestra embebida en los poros.

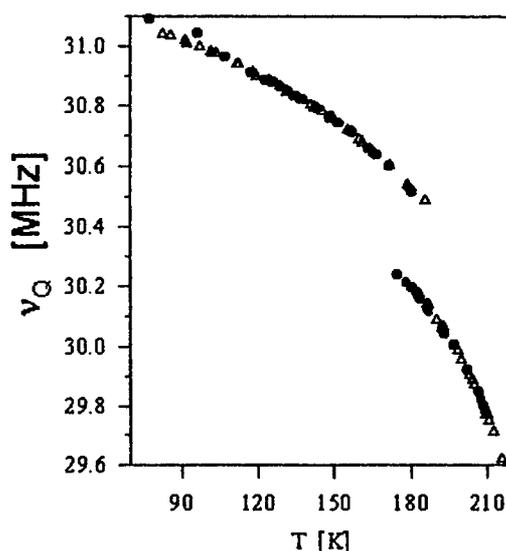


Figura 1. Dependencia con la temperatura de la frecuencia de resonancia cuadrupolar nuclear. Círculos: muestra embebida en poros; Triángulos: muestra volumétrica.

La figura 2 muestra lo mismo para el tiempo de relajación nuclear spin-red, donde se puede observar que la dinámica molecular de la muestra embebida en los poros es algo menor, dando tiempos de relajación nuclear algo mayores que los que se obtienen en la muestra en el "bulk".

En la Figura 3 se observa la evolución temporal de las áreas de los espectros de las fases II y III del t-BC confinado en silica porosa, durante la transformación de fase II→III. Enfriando la muestra hasta aproximadamente 181.1-181.3°K ocurre la desaparición de la fase II (fase madre) en un lapso de aproximadamente 90 min, no observándose la aparición de la fase III en plenitud. Dicha fase parecería sólo insinuarse alcanzando una meseta pero sin llegar a desarrollarse en plenitud aún después de un tiempo de equilibrio superior a 2 horas. La fase III aparece en plenitud recién después de enfriar la muestra hasta aproximadamente 178.5 °K. Este comportamiento indicaría que la transición de fase no ocurre mediante un cambio abrupto en la estructura del cristal sino mediante una transformación gradual en un rango de temperatura de aproximadamente 3°K. Por otro lado, se podría suponer la presencia de una actividad de pretransición que implicaría la existencia de una fase de transición o inter-

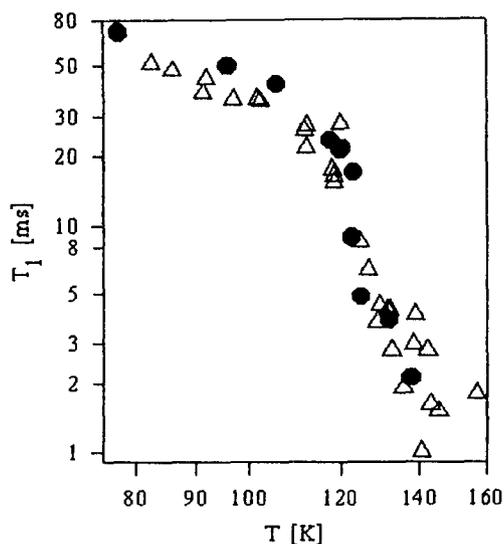


Figura 2. Dependencia con la temperatura del tiempo de relajación spin-red (T_1). Círculos: muestra embebida en poros; Triángulos: muestra volumétrica

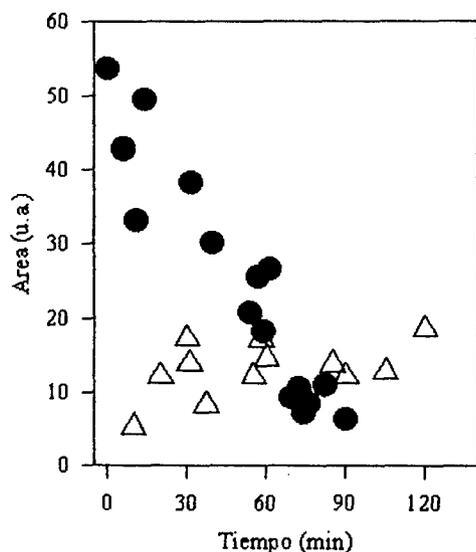


Figura 3. Evolución de las áreas encerradas por la señal en el cambio de la fase II a la fase III. Círculos: fase II; Triángulos: fase III.

media con un alto desorden orientacional como para no ser observada por NQR⁷⁻⁹. Consecuentemente, la aparición de efectos de pretransición son consistentes con los cambios a nivel molecular que ocurren durante la transición. Resultados previos de NMR indican que existen dos modos principales de reorientación en las fases II y III del t-BC: reorientación de los grupos metilo y reorientación de la molécula como un todo alrededor de su eje molecular. Dicha transición de fase tiene un ΔH y ΔS mucho mayor que la transición de Fase I-II, indicando un mayor acomodamiento estructural correspondiente a la transición II-III⁷. Tales reorientaciones se verían restringidas por el confinamiento dentro de los poros del hospedaje, lo cual explicaría el rango de temperatura observado para la transición además de la menor velocidad de transfor-

mación con respecto a la reportada en el caso de la sustancia pura.

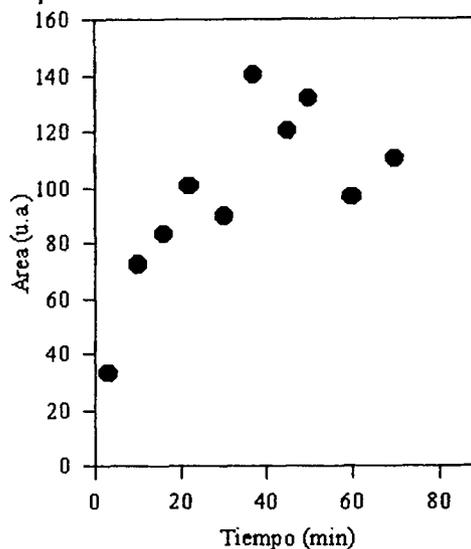


Figura 4. Evolución del área encerrada por la señal en la transformación de la fase I a la fase II. Se observa que, a grandes rasgos, obedece a una ley de tipo Avrami para las transformaciones sólido-sólido.

Para la transformación de fase I \rightarrow II el estudio se realizó sobre la evolución temporal del área del espectro de la fase II ya que la señal de la fase I no puede ser observada por NQR dado que se trata de una fase orientacionalmente desordenada. La Figura 4 muestra la evolución temporal del área del espectro de la fase II durante la transición de fase I \rightarrow II. Dicha transición ocurre enfriando la muestra a aproximadamente 208.5°K, temperatura inferior a la observada en el caso de la sustancia pura. Por otro lado, la velocidad de transformación sería inferior a la reportada para la sustancia pura. Durante la transición, el empaquetamiento de las moléculas desordenadas de la fase I se incrementa para dar lugar a las moléculas en forma de "paraguas invertidos rotando" de la fase II⁷. Nuevamente, tal acomodamiento sería afectado por una restricción de movimiento debida al confinamiento dentro del material poroso lo cual explica el comportamiento de fases observado.

Referencias

- 1 - P.J. Barrie, Ann. Rep. NMR Spectrosc. **30**, 37 (1995)
- 2 - C.L. Jackson, G.B. Mc Kenna, J. Chem. Phys. **106**, 7802 (1997)
- 3 - S. Stapf, R. Kimmich, T. Zavada, Appl. Magn. Reson. **12**, 199 (1997)
- 4 - M. W. Maddox, K. E. Gubbins, J. Chem. Phys. **107**, 9659 (1997)
- 5 - M. Miyahara, K. E. Gubbins, J. Chem. Phys. **106**, 2865 (1997)
- 6 - L. Wasyluk, B. Peplinska, J. Klinowsky, S. Jurga, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 2392 (2002)
- 7 - R. Rudman, Journal of Molecular Structure **485-486**, 281 (1999)
- 8 - D. J. Pusiol, H. Cáceres, A.H. Brunetti, J. Phys. Chem. Sol., **44**, 647 (1983)
- 9 - A.H. Brunetti, enviado al J. Phys.: Condensed Matter.