



Universitat
de les Illes Balears

TESIS DOCTORAL

2018

**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE COMPUESTOS
HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS BASADOS
EN ÓXIDO DE HIERRO Y/O NANODIAMANTES**

María Susana Gutiérrez Gómez



Universitat
de les Illes Balears

TESIS DOCTORAL
2018

Doctorado en Ciencia y Tecnología Química

**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE COMPUESTOS
HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS BASADOS
EN ÓXIDO DE HIERRO Y/O NANODIAMANTES**

María Susana Gutiérrez Gómez

Director: Jeroni Morey Salvà

Directora: María Nieves Piña Capó

Doctora por la Universitat de les Illes Balears



Universitat
de les Illes Balears

El Dr. Jeroni Morey Salvà, Catedrático del Departamento de Química y la Dra. María de las Nieves Piña Capó profesora ayudante doctora del Departamento de Química, de la Universitat de les Illes Balears.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado "Síntesis y aplicación de compuestos híbridos nanoestructurados basados en óxido de hierro y/o nanodiamantes" ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Química (Área de Química Orgánica) de la Universitat de les Illes Balears, por la Sra. María Susana Gutiérrez Gómez durante los años 2013-2018, construyendo la Memoria que presenta para optar el grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Palma de Mallorca, a de Junio de 2018

Fdo. Jeroni Morey Salvà

Fdo. M. Nieves Piña Capó

Los resultados obtenidos de este trabajo, han dado lugar a la publicación de los siguientes artículos científicos:

1. M. S. Gutierrez, M. N. Piña, J. Morey. *Fast microwave-assisted conjugation of magnetic nanoparticles with carboxylates of biological interest*. RSC Advances, **2017**, 7, 19385.
2. M. S. Gutierrez. P. Duel, F. Hierro, J. Morey, M.N. Piña. *A Very Highly Efficient Magnetic Nanomaterial for the Removal of PAHs from Aqueous Media*. Small, **2017**, 14, 48, 1702573.

Agradecimientos

El trabajo que se resume en este libro, es el resultado de varios años de esfuerzo y trabajo que aunque no lo parezca, no sería posible de no haber contado con la presencia y apoyo de las personas que han estado a mi lado todo este tiempo.

En primer lugar quiero agradecer a mis Padres Amado y Susana, mis hermanos Amado, Pilar y Guillermo, y mis tías Coco y Malena, quienes desde lejos siempre han estado presentes dándome ánimos para seguir adelante con este proyecto. No tengo palabras para agradecer todo lo que me han dado. Los quiero mucho.

A mis jefes y asesores, Jeroni Morey y Neus Piña, por todo su apoyo, su confianza y su amistad durante estos años. Este trabajo no hubiera sido posible sin su valiosa ayuda, sus ideas y su guía. Gracias.

A mis amigos: Alberto, Helena, Tolo, Jose y Mary, por ser mi familia en Mallorca y compartir tantos momentos juntos.

Los de la UIB: David, Cristina, Sabrina, María, Ruth, Toni, Miquel y Javi (compañeros de comidas, cañas, salidas, cotilleos y frustraciones del día a día) Rafa y Oscar, (del grupo de ingeniería con quienes he compartido muy buenos momentos), Moni y Xisca por las risas, las fiestas, comidas y tantos buenos momentos, las quiero chicas. Maria del Mar, Paco y Adri, compis de doctorado y buenos momentos. Los del laboratorio: Paulino, Paulina, Alberto y Mario (por hacer amenos los momentos de trabajo, los cafés y los días en general). Los otros compañeros de grupo: Marta, Xisca, Carlos, Elena, Manelito, Edu, Tomeu y los profesores del grupo: Pere Deyà, Toni Frontera, David Quiñonero, Toni Costa y Carmen Rotger. Gracias por su apoyo en estos años.

A los técnicos de los Servicios Científicotécnicos: Biel Martorell, Rosa Gomila, Joan Cifre, Ferran Hierro y José González por su valiosa ayuda y paciencia.

A los compatriotas: Merit, Carlos, Inés, Christian, Zoé, Enrique, Miguel, Pepi, Hilda, por todas las pachangas que hemos pasado juntos, gracias a ustedes se hace más llevadero el no estar lejos de casa. A Chalo, por ser el artífice de muchas aventuras y buenos momentos y por estar siempre ahí. Gracias.

A todos aquellos grandes amigos que me he cruzado en este camino: Pablo, Miguel, Noemí, Arantxa, Lalo, Jenny, Manu, Isai, Micky y Graci. Gracias.

Y finalmente, a todos aquellos que ahora no puedo recordar pero que han contribuido de alguna manera para que llegase hasta aquí el día de hoy.

¡GRACIAS!

Un agradecimiento especial al Concejo de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) por la beca concedida para la realización de los estudios de doctorado de los cuales se deriva la presente Tesis.



Agradecimientos especiales:



Universitat
de les Illes Balears



Con fuerza de voluntad se puede hacer cualquier cosa. Con fuerza de voluntad uno puede determinar su propio destino.

- Bob Dylan

Resumen

La presente Tesis puede dividirse en dos líneas principales. La primera parte, describe la síntesis, caracterización y aplicaciones de nuevos materiales nanométricos basados en óxidos de hierro, así como su funcionalización con moléculas bi o tritópicas que contienen sistemas de electrones pi deslocalizados capaces de interaccionar con moléculas policíclicas a través de fuerzas electrostáticas, produciendo como consecuencia la generación de nanofibras magnéticas. La segunda parte describe la funcionalización y caracterización de nanodiamantes con bis-diescuaramidas simétricas y asimétricas con el fin de reconocer y retirar cationes metálicos dentro de un medio acuoso. Específicamente, el trabajo descrito aquí se divide en cuatro capítulos.

Capítulo 1. La introducción general ofrece una visión amplia y detallada sobre los diferentes nanomateriales utilizados dentro de este estudio, para ello se describen sus propiedades, síntesis, ventajas como soporte de materiales, estrategias de modificación y funcionalización; y su importancia dentro del campo supramolecular.

Capítulo 2. En este capítulo se describe la metodología de la síntesis y caracterización de nuevas moléculas espaciadoras derivadas de perilenos y naftalenos. Se describen también la síntesis de nanopartículas basadas en óxidos de hierro, las estrategias de funcionalización de nanopartículas magnéticas a través de irradiación de microondas, uniendo los espaciadores basados en diimidias orgánicas por medio de dos diferentes moléculas de unión, y por último se presentan los resultados de los ensayos realizados para la identificación, captura y remoción de contaminantes policíclicos en medio acuoso. La cuantificación de policíclicos retenidos se determinó a través de espectroscopía de fluorescencia y cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).

Capítulo 3. Este capítulo puntualiza y se presenta una breve discusión sobre las causas que originan el ensamblaje de nanomateriales que da paso a la formación inesperada de nanofibras magnéticas producto de las interacciones supramoleculares suscitadas entre las moléculas espaciadoras ancladas sobre las nanopartículas magnéticas, y los compuestos policíclicos aromáticos capturados. Se describen también las condiciones óptimas para la formación de las nuevas nanofibras, así como

la caracterización de estas, basada en diferentes técnicas de microscopía electrónica y espectroscopía de masas.

Capítulo 4. La descripción detallada de la síntesis y caracterización de nuevas bis-diescuaramidas simétricas y asimétricas, es relatada en este capítulo. Se describe también la funcionalización de la superficie de nanodiamantes a través de reacciones de esterificación entre restos de ácidos carboxílicos en los diamantes, y aminas primarias en las bis-diescuaramidas. Finalmente, se presentan los resultados más representativos de los ensayos para la detección de metales como Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, y Zn por interacciones supramoleculares, y las constantes de asociación calculadas para cada uno de ellos.

Abstract

This Thesis can be divided into two main lines. First part describes the synthesis, characterization and applications of new nanometric materials based on iron oxides, as well as their functionalization with bi or tritopic molecules that contain delocalized pi electron systems capable of interacting with polycyclic molecules through electrostatic forces, producing as a consequence the generation of magnetic nanofibers. The second part describes the functionalization and characterization of nanodiamonds with symmetrical and asymmetric bis-diescuaramides in order to recognize and remove metallic cations within an aqueous medium. Specifically, the work described here is divided into four chapters.

Chapter 1. General introduction offers a broad and detailed view of the different nanomaterials used in this study, for this their properties, synthesis, advantages as material support, modification and functionalization strategies are described and their importance within the supramolecular world.

Chapter 2. In this chapter, the methodology of the synthesis and characterization of new spacer molecules derived from perylenes and naphthalenes is described. It is also described the synthesis of nanoparticles based on iron oxides, the strategies of functionalization of magnetic nanoparticles through microwave irradiation, joining the spacers based on organic diimides by means of two different linkers, and finally, the results of the tests carried out for the identification, capture and removal of polycyclic contaminants in aqueous medium. The quantification of retained polycyclics was determined by fluorescence spectroscopy and high performance liquid chromatography (HPLC).

Chapter 3. This chapter presents a brief discussion on the causes that origin the assembly of nanomaterials that leads to the unexpected formation of magnetic nanofibers product of the supramolecular interactions raised between the spacer molecules anchored on the magnetic nanoparticles, and the aromatic polycyclic compounds captured. It also describes the optimal conditions for the formation of the new nanofibers, as well as the characterization of these, based on different techniques of electron microscopy and mass spectroscopy.

Chapter 4. The detailed description of the synthesis and characterization of new symmetrical and asymmetric bis-diescuaramides is reported in this chapter. The functionalization of the nanodiamond surface is also described through esterification reactions between carboxylic acid residues in the diamonds, and primary amines in the bis-diescuaramides. Finally, we present the most representative results of the tests for the detection of metals such as Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, and Zn by supramolecular interactions, and the association constants calculated for each one of them.

Resum

La present Tesi pot dividir-se en dues línies principals. La primera part descriu la síntesi, caracterització i aplicacions de nous materials nanomètrics d'òxids de ferro, així com la seu funcionalització amb molècules bi o tritòpiques que contenen sistemes d'electrons pi-deslocalitzats capaços d'interaccionar amb molècules policíclics a través de forces electroestàtiques, produint com a conseqüència la generació de nanofibres magnètiques. La segona part descriu la funcionalització i caracterització de nanodiamants amb bis-diesquaramides simètriques i asimètriques amb la finalitat de reconèixer i retirar cations metàl·lics de dins d'un mitjà aquós. Específicament, el treball descrit aquí es divideix en quatre capítols.

Capítol 1. La introducció general ofereix una visió àmplia i detallada sobre els diferents nanomaterials utilitzats dins d'aquest estudi, per a això es descriuen les seves propietats, síntesis, avantatges com a suport de materials, estratègies de modificació i funcionalització; i la seva importància dins del camp supramolecular.

Capítol 2. En aquest capítol es descriu la metodologia de la síntesi i caracterització de noves molècules espaciadores derivades de perilens i naftalens. Es descriuen també la síntesi de nanopartícules basades en òxids de ferro, les estratègies de funcionalització de nanopartícules magnètiques a través d'irradiació de microones, unint els espaciadors basats en diimides orgàniques per mitjà de dues diferents unions, i finalment es presenten els resultats dels assajos realitzats per a la identificació, captura i remoció de contaminants policíclics al mig aquós. La quantificació de policíclics retinguts es va determinar a través d'espectroscòpia de fluorescència i cromatografia líquida d'alta eficàcia (HPLC).

Capítol 3. Aquest capítol puntualitza i es presenta una breu discussió sobre les causes que originen l'assemblatge de nanomaterials que dona pas a la formació inesperada de nanofibres magnètiques producte de les interaccions supramoleculares suscitades entre les molècules espaciadores ancorades sobre les nanopartícules magnètiques, i els compostos policíclics aromàtics capturats. Es descriuen també les condicions òptimes per a la formació de les noves nanofibres, així com la caracterització d'aquestes, basada en diferents tècniques de microscòpia electrònica i espectroscòpia de masses.

Capítol 4. La descripció detallada de la síntesi i caracterització de noves bis-diesquaramides simètriques i asimètriques, és relatada en aquest capítol. Es descriu

també la funcionalització de la superfície de nanodiamants a través de reaccions d'esterificació entre restes d'àcids carboxílics en els diamants, i amines primàries en les bis-diesquaramides. Finalment, es presenten els resultats més representatius dels assajos per a la detecció de metalls com Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, i Zn per interaccions supramoleculares, i les constants d'associació calculades per a cadascun d'ells.

ÍNDICE

1. Introducción y objetivos	29
1.1. Nanociencia y nanomateriales.....	30
1.2. Modificación de la superficie de nanomateriales	30
1.3. Nanomateriales basados en óxidos de hierro	36
1.3.1. Nanomateriales magnéticos	41
1.3.2. Funcionalización y estabilización de nanomateriales magnéticos	41
1.4. Nanomateriales basados en carbono: Nanodiamantes.....	43
1.4.1. Nanodiamantes y diamantoides	43
1.4.2. Métodos de síntesis de nanodiamantes	46
1.4.3. Método de detonación	46
1.4.4. Método de ablación láser	48
1.4.5. Método de depósito de vapor químico asistido por plasma	48
1.4.6. Cavitación ultrasónica	49
1.4.7. Modificación de la superficie de nanodiamantes.....	49
1.4.8. Aplicaciones de nanodiamantes.....	50
1.5. Objetivos generales	52
2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones en Química Supramolecular	55
2.1. Introducción	55
2.1.1. Nanopartículas magnéticas como soporte de receptores en Química Supramolecular	55
2.1.2. Interacciones π - π	59
2.1.3. Receptores aromáticos con sistemas π extendidos.....	63
2.2. Objetivos	66
2.3. Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxidos de hierro.....	67
2.3.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas.....	67
2.3.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas no magnéticas.....	71
2.4. Síntesis y caracterización de espaciadores semirrígidos con sistemas π extendidos	77
2.4.1. Síntesis de espaciadores semirrígidos S1-S5.....	78
2.4.2. Caracterización de espaciadores semirrígidos S1-S5.....	80
2.4.3. Funcionalización de nanopartículas magnéticas con espaciadores semirrígidos	83
2.4.4. Caracterización de nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos.....	85
2.4.5. Caracterización de nanopartículas magnéticas por ATG y estimación del número de moléculas conjugadas sobre su superficie.....	93

2.4.6.Registro de los espectros de fluorescencia de las nanopartículas FeNP-S1, FeNP-S2, FeNP-S3 y FeNP-S4	95
2.5. Estudio de nanopartículas magnéticas como secuestrantes de compuestos aromáticos policíclicos	101
2.6. Recuperación y reciclaje de nanopartículas funcionalizadas	112
2.7. Conclusiones	115
2.8. Parte experimental.....	116
2.8.1.Métodos generales	117
2.8.2.Síntesis de espaciador S1	117
2.8.3.Síntesis de espaciador S2	118
2.8.4.Síntesis de espaciador S3	118
2.8.5.Síntesis de espaciador S4	119
2.8.6.Síntesis de espaciador S5	120
2.8.7.Síntesis de nanopartículas magnéticas	121
2.8.8.Síntesis de nanopartículas no magnéticas	122
2.8.9.Funcionalización de nanopartículas magnéticas con espaciador S1 ..	122
2.8.10. Funcionalización de nanopartículas magnéticas con espaciador S2	123
2.8.11. Funcionalización de nanopartículas magnéticas con espaciador S3	123
2.8.12. Funcionalización de nanopartículas magnéticas con espaciador S4	124
2.8.13. Funcionalización de nanopartículas magnéticas con espaciador S5	125
2.8.14. Ensayos por ATG	125
2.8.14.1. Estimación del número de moléculas sobre la superficie de las nanopartículas.....	125
2.8.15. Ensayos por fluorescencia	126
2.8.15.1. Cuantificación de PAHs retenidos por nanopartícula	126
2.8.16. Ensayos por HPLC	127
2.8.16.1. Cuantificación de PAHs retenidos por nanopartícula	127
3. Formación de microfibras y nanofibras magnéticas.....	131
3.1. Introducción	131
3.1.1.Diseño y construcción de micro y nanofibras	131
3.2. Objetivos	135
3.3. Formación de micro y nanofibras magnéticas	136
3.3.1.Ensamblaje de fibras	136
3.4. Caracterización de micro y nanofibras magnéticas	142
3.4.1.Caracterización por microscopía SEM, confocal y óptica	142
3.4.2.Caracterización por espectroscopía de masas	150

3.5. Conclusiones	155
3.6. Parte experimental.....	156
3.6.1. Métodos generales	156
3.6.2. Degradación ácido de fibras para su análisis por HMRS	156
4. Formación de microfibras y nanofibras magnéticas.....	161
4.1. Introducción	161
4.1.1. Mono y bis-diescuaramidas como receptores en Química Supramolecular	161
4.1.2. Modificación de la superficie de nanodiamantes con mono y bis-diescuaramidas	162
4.2. Objetivos	164
4.3. Síntesis y caracterización de mono y bis-diescuaramidas	165
4.3.1. Síntesis de mono y bis-diescuaramidas	165
4.3.2. Caracterización de mono y bis-diescuaramidas	166
4.3.3. Funcionalización de nanodiamantes con mono y bis-diescuaramidas	168
4.3.4. Caracterización de nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas	171
4.4. Estudio de nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas para el reconocimiento de iones metálicos.....	182
4.5. Conclusiones	187
4.6. Parte experimental.....	188
4.6.1. Métodos generales	188
4.6.2. Síntesis de diescuaramida B1	190
4.6.3. Síntesis de bis-diescuaramida B2	190
4.6.4. Síntesis de bis-diescuaramida B3	191
4.6.5. Calcinación de nanodiamantes	192
4.6.6. Funcionalización de nanodiamantes con diescuaramida B1	192
4.6.7. Funcionalización de nanodiamantes con bis-diescuaramida B2	193
4.6.8. Funcionalización de nanodiamantes con bis-diescuaramida B3	193
4.6.9. Estimación del número de moléculas sobre la superficie de nanodiamantes	195
4.6.10. Ensayos para la determinación de cationes metálicos por ICP-OES.....	196
5. Conclusiones generales.....	199
6. Resumen de bibliografía	203
7. Colección de espectros.....	213

PRINCIPALES ABREVIATURAS

ADN	Ácido desoxirribonucleico.
AED	Autoensamblaje directo
AFM	Microscopía de fuerzas atómicas
APCI	Ionización química a presión atmosférica
APTES	3-aminopropiletosisilano
ATG	Análisis termogravimétrico
BAA	Benzo (a) antraceno
BAP	Benzo (a) pireno
BBF	Benzo (b) fluoranteno
B(ghi)P	Benzo (g,h,i) perileno
BKF	Benzo (k) fluoranteno
BET	Análisis de superficie específica de área.
BOC	Di- <i>tert</i> -butil dicarbonato
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de ¹³ C
CVD	Deposición de vapor químico
DB[a,h]A	Dibenzo (a,h) antraceno
DCC	<i>N,N</i> -dicilohexilcarbodiimida
DLS	Dispersión dinámica de luz
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMP	4-(dimetilamino)piridina
DMSO	Dimetilsulfóxido
ESI	Ionización por electrospray
Et ₂ O	Éter dietílico
EtOH	Etanol
Et ₃ N	Trietilamina
αFeMP	Nanopartículas de α-Fe ₂ O ₃
FeNP	Nanopartículas magnéticas de Fe ₃ O ₄
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución.
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de ¹ H
I(cd)P	Indeno (c,d) pireno
ICP-OES	Plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectrofotómetro de emisión óptico.
KBr	Bromuro de potasio
MALDI-TOF	Desorción/ionización láser asistida por matriz
MAS	Giro de ángulo mágico (<i>magic angle spinning</i>)
MeOH	Metanol
MNP	Nanopartículas magnéticas de Fe ₃ O ₄
MPa	Mega pascales
ND	Nanodiamantes
NDI	Naftalendiimidias
Nd-YAG	Granate de Neodimio dopado con itrio y aluminio.
NFm	Nanofibras magnéticas
NP	Nanopartículas
ODA	Octadecilamina
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PEG	Polietilenglicol

PDI	Perilendiimidias
PLAL	Ablación de láser por pulsos en líquidos
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopía electrónica de barrido
t.a.	Temperatura ambiente
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles
XRD	Difracción de rayos X

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. NANOCIENCIA Y NANOMATERIALES

La Nanociencia y su tecnología, es considerada una rama multidisciplinaria dedicada al diseño, estudio y manipulación de la materia en escalas atómicas, moleculares y supramoleculares (escala nanométrica, 10^{-9} metros). En esta escala. Los efectos de mecánica cuántica y de superficie se vuelven relevantes, confiriendo propiedades a los materiales, que no son observables en escalas de longitud macroscópicas.

Como consecuencia, los materiales a nanoescala o nanomateriales son aquellos que por lo menos en alguna escala de longitud se encuentra en el rango de los nanómetros. Estos materiales presentan propiedades muy diferentes a sus homólogos convencionales.

1.2. MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE NANOMATERIALES

La modificación de la superficie, también llamada funcionalización de nanomateriales, puede tener varios objetivos: (a) pasivar un nanomaterial sumamente reactivo, (b) estabilizar nanopartículas con un alto índice de agregación dentro de un medio, (c) preparar la superficie para futuras aplicaciones, como el reconocimiento molecular, y (d) promover el ensamblaje de las nanopartículas.¹

De los aspectos mencionados anteriormente, sin duda alguna, uno de los principales y más estudiados es la estabilización coloidal con el fin de evitar la agregación y floculación de las nanopartículas. Para ello, imitando a la naturaleza, se han utilizado fuerzas de interacción de las denominadas débiles, muy específicas para conseguir las funcionalidades deseadas.²

Dependiendo de la naturaleza de cada nanomaterial, se tienen estrategias de funcionalización específicas para cada tipo de nanopartícula. Los nanomateriales basados en carbono generalmente se funcionalizan a través de reacciones que permiten la formación de nuevos grupos funcionales, que posteriormente permiten enlazar con otras moléculas mediante enlaces covalentes. Este tipo de nanomateriales al estar conformados principalmente por enlaces de carbono, presentan una amplia superficie, gran estabilidad y dureza, aunque en contraparte a estas propiedades es menor la capacidad de funcionalización con respecto a otros nanomateriales, pues poseen poco sitios activos o de anclaje molecular (**Fig. 1.1**).³

¹ Santhanam, V. *Metallic Nanoparticles : Building Blocks for Nanotechnology*. **2011**, 2–14.

² Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzán, L. M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605.

³ Banerjee, S.; Kahn, M. G. C.; Wong, S. S. Rational Chemical Strategies for Carbon Nanotube Functionalization. *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 1898–1908.

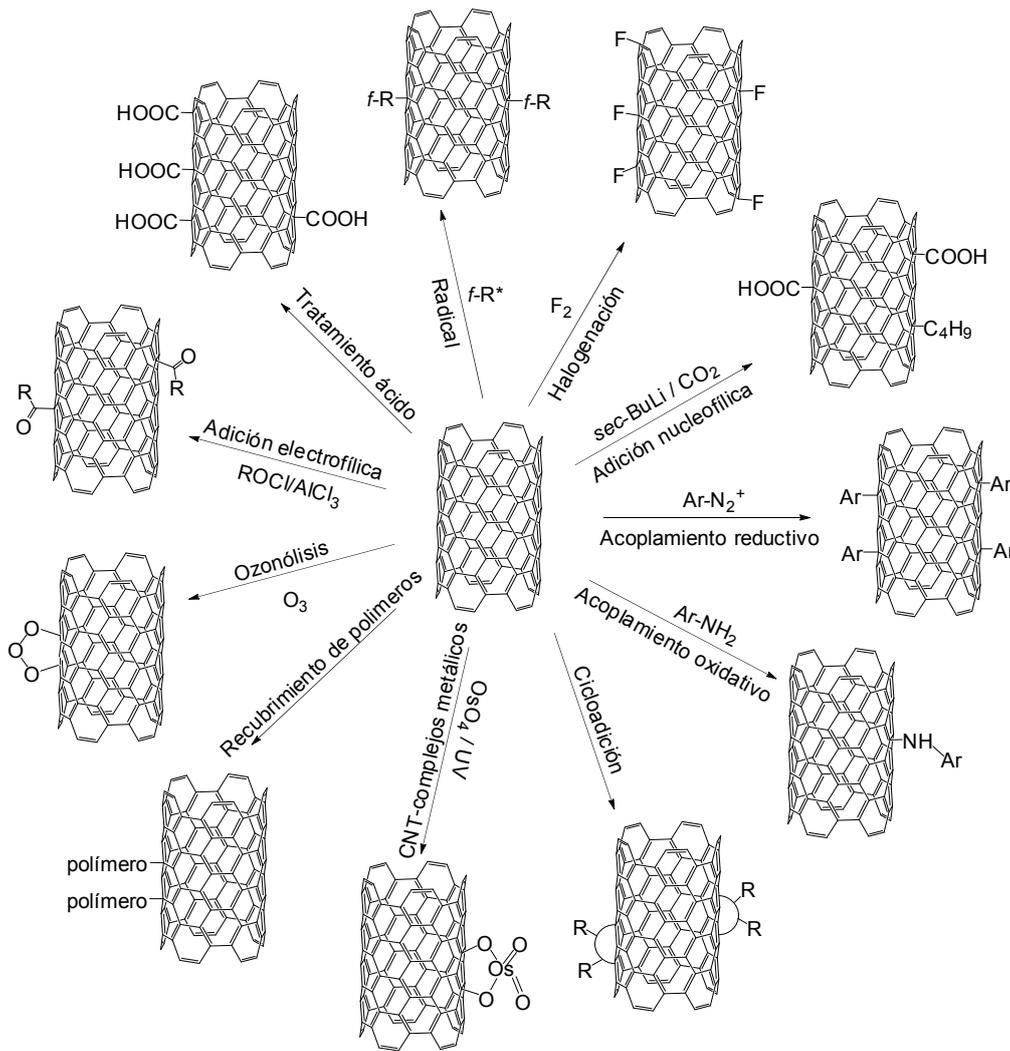


Fig. 1.1. Representación gráfica de la funcionalización de nanotubos de carbono.

Respecto a los nanomateriales inorgánicos, estos se agrupan principalmente en dos tipos: nanomateriales basados en silicio y nanomateriales metálicos. Todos estos nanomateriales tienden a agregarse y precipitar (especialmente en medio acuoso), de ahí la necesidad de funcionalizar su superficie, tal funcionalización generalmente es más sencilla que con los nanomateriales de carbono, además de contar para ello, con una gran variedad de métodos químicos.

Los nanomateriales basados en silicio tienen una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas, especialmente biomédicas, gracias a su alta biocompatibilidad. Los métodos de funcionalización más comunes involucran reacciones con alcoxisilanos y/o halosilanos. Los alcoxisilanos se enlazan a la superficie a través de reacciones de

1. Introducción y objetivos

condensación formando enlaces Si-O-Si. En condiciones anhidras, los halosilanos reaccionan directamente con los grupos silanol de la superficie.⁴

Sin lugar a dudas, la bibliografía sobre nanopartículas metálicas es muy extensa. Estos nanomateriales son quizá los más sencillos de funcionalizar, sin embargo tienden a flocular en medio acuoso, y algunos de ellos se oxidan fácilmente perdiendo parte de sus propiedades. Las nanopartículas más estudiadas en esta categoría son las nanopartículas de oro por su gran variedad de aplicaciones. Las nanopartículas de plata tienen un comportamiento muy similar a las de oro por lo cual se les conoce en conjunto como nanopartículas de metales nobles. Estas nanopartículas típicamente se funcionalizan utilizando tioles, disulfuros, aminas cuaternarias, ácidos carboxílicos y fosfinas (**Fig. 1.2**).^{5,6}

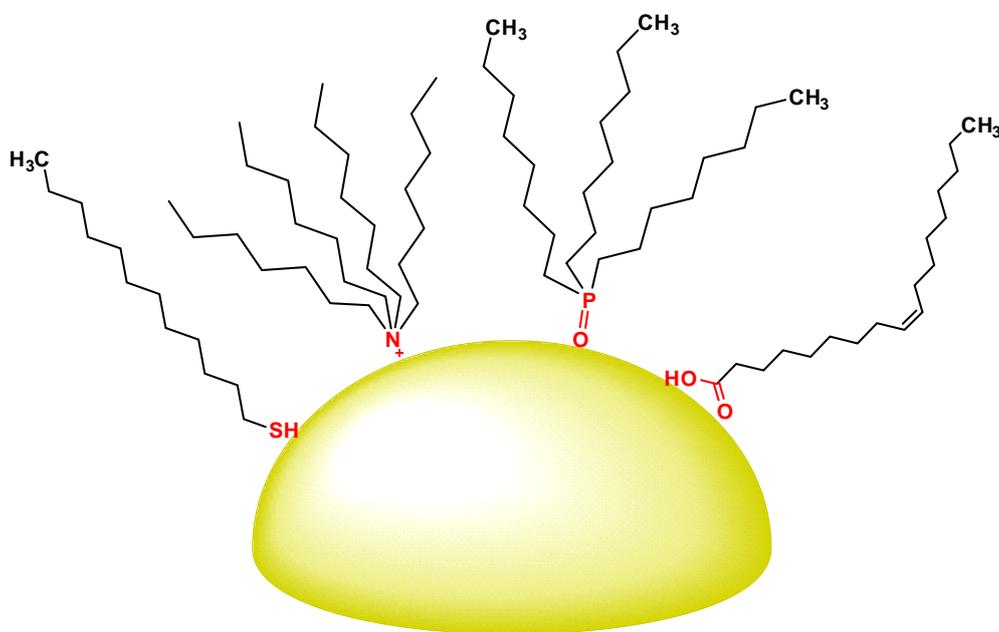


Fig. 1.2. Nanopartícula de Au de 5 nm con diferentes ligandos hidrofóbicos. De izquierda a derecha: dodecanotiol (DDT), bromuro de tetraoctilamonio (TOAB), óxido de trioctilfosfina (TOPO) y ácido oleico (OA).

Las nanopartículas derivadas de óxidos metálicos comprenden, también, un grupo extenso de materiales con morfologías y aplicaciones variadas, entre los óxidos más

⁴ Liberman, A.; Mendez, N.; Trogler, W. C.; Kummel, A. C. Synthesis and Surface Functionalization of Silica Nanoparticles for Nanomedicine. *Surf. Sci. Rep.* **2014**, *69*, 132–158.

⁵ Neouze, M.-A.; Schubert, U. Review Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatsh Chem* **2008**, *139*, 183–195.

⁶ Sperling, R. A.; Parak, W. J. Surface Modification, Functionalization and Bioconjugation of Colloidal Inorganic Nanoparticles. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368*, 1333–1383.

utilizados cabe nombrar: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , y por supuesto la familia de los óxidos de hierro, de los cuales se hablará más adelante. Generalmente las nanopartículas metálicas están provistas de moléculas surfactantes en su superficie, cuando son preparadas. A efectos de mejorar la estabilidad de dichas nanopartículas estos surfactantes pueden ser sustituidos por intercambio de ligandos. Un ejemplo común es el de nanopartículas de CdSe/ZnS , en las cuales se reemplaza su recubrimiento hidrofóbico de fosfinas, por moléculas derivadas de tioles (como por ejemplo el ácido dimercaptosuccínico, DMSA), y de esa manera se aumenta el poder de dispersión en un medio acuoso.

Muchas de las nanopartículas de óxidos metálicos son preparadas en presencia de surfactantes hidrofóbicos durante la síntesis, sin embargo cuando se precisa de un material que se disperse de forma adecuada en un medio acuoso es necesario realizar el intercambio de ligandos. El intercambio de ligandos en una superficie de nanopartículas de óxidos metálicos, sin reordenamiento de la nanopartícula, sólo es posible si los ligandos entrantes y salientes tienen las mismas cargas y ocupan el mismo número de sitios de coordinación. Algunos de los ligandos de mayor interés científico en los últimos años se presentan en la **Fig. 1.3**, algunos de ellos coordinados a la nanopartícula a través de grupos hidroxilo o grupos tiol, según la naturaleza de las mismas.⁴

1. Introducción y objetivos

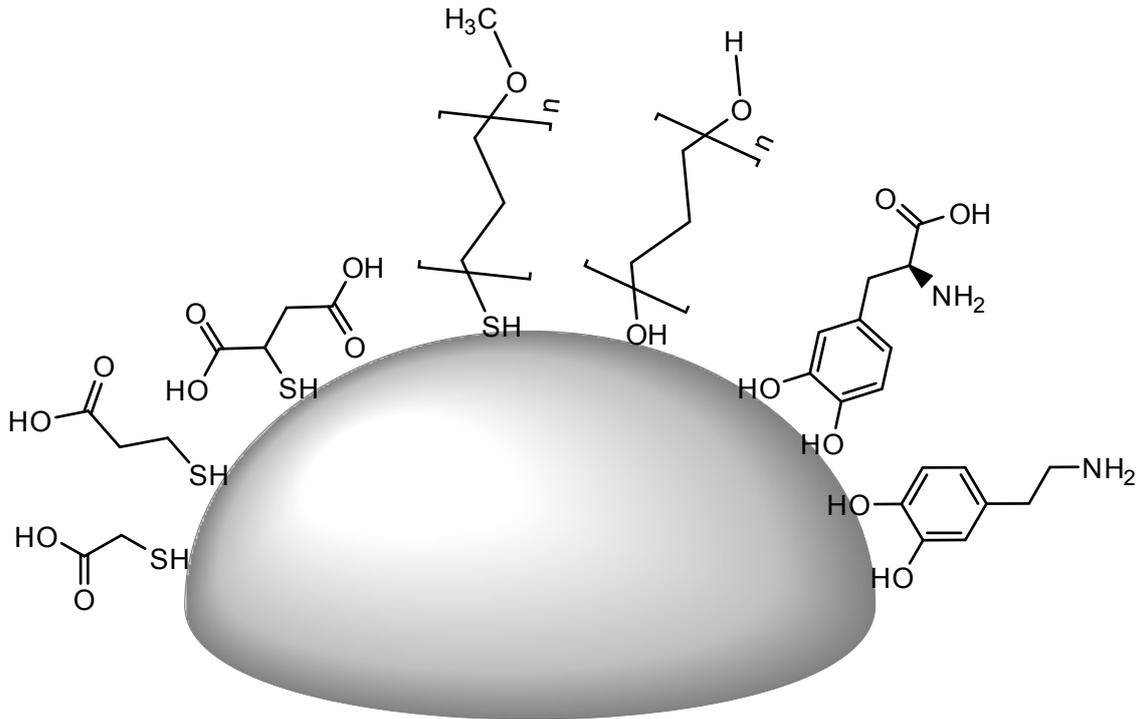


Fig. 1.3. Representación de nanopartícula metálica con diferentes ligandos hidrofílicos. De izquierda a derecha: Ácido mercaptoacético (MAA), ácido mercaptopropiónico (MPA), ácido mercaptosuccínico (MSA), metoxipolietilenglicol tiol (mPEG_n-SH), n-polietilenglicol (PEG_n), L-3,4-dihidroxiifenilalanina (L-DOPA) y dopamina (DA).

Otro método alternativo para la modificación de la superficie de cualquier nanopartícula, es la transformación de los ligandos presentes en la superficie (hayan sido intercambiados o no) a través de reacciones químicas. Existen dos estrategias para la introducción de grupos funcionales en la superficie de la NP. El primer método (**Fig. 1.4**), consiste en introducir en un solo paso el ligando deseado previamente sintetizado, este método requiere compuestos orgánicos bifuncionales, donde uno de los extremos (X) se une a la nanopartícula, mientras que el segundo grupo funcional, queda libre, interaccionando con el medio (Z). En el segundo método (**Fig. 1.4**), una molécula bifuncional se enlaza en primer lugar a través de un extremo (X), mientras que el extremo distal (Y) se acopla con otra molécula, y en un segundo paso, se realiza la funcionalización con otro ligando (Z). Por regla general, es preferible los intercambios de ligandos en un solo paso, para evitar la formación de subproductos.⁵

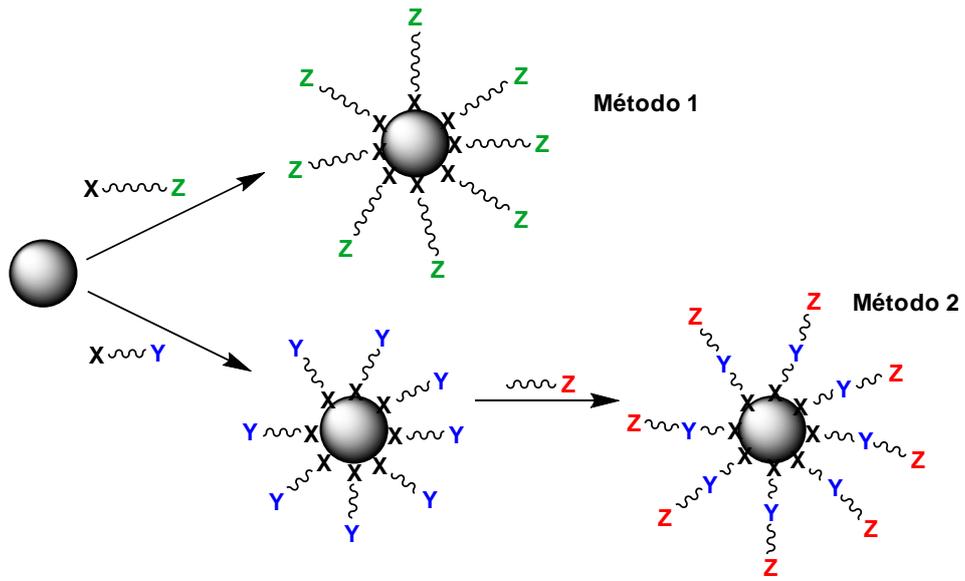


Fig. 1.4. Representación gráfica de los dos métodos de funcionalización de NP.

1.3. NANOMATERIALES BASADOS EN ÓXIDOS DE HIERRO

Sin duda, las nanopartículas fundamentadas en óxidos de hierro son especialmente populares entre los nanomateriales inorgánicos por varios motivos. El hierro es el metal de transición más abundante en la corteza terrestre, y es considerado como un metal no tóxico.

Las NPs de óxido de hierro poseen una gran estabilidad química, sencillez en la funcionalización de su superficie, y ofrecen la posibilidad de elegir la forma y el tamaño de partícula en función del método de preparación. Entre las propiedades más relevantes de estos óxidos se encuentran la excelente conductividad y en algunos casos, el magnetismo, además de ser biocompatibles y biodegradables. Entre los óxidos de hierro que más se utilizan para la formación de nanopartículas se encuentran α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, ϵ -Fe₂O₃ y Fe₃O₄.⁷ Para preparar estos materiales se emplean diferentes técnicas de síntesis para cada grupo de nanopartículas ya que cada una de ellas puede proporcionar diferentes morfologías, y aunque son similares, cada una de ellas presentan características específicas que pueden emplearse con diferentes propósitos.

Entre los métodos de síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro más utilizados, se encuentran:⁸

- Método de coprecipitación: Reacción de precipitación de óxidos de hierro (II y III) en medio acuoso, mediante la adición de una base.
- Método hidrotermal: Reacción en medio acuoso a altas presiones y temperaturas, capaz de producir NP de diámetros pequeños (menores a 10 nm).
- Método sol-gel: Reacción de hidrólisis y condensación para la formación de geles a temperatura ambiente, este método generalmente involucra el uso de alcóxidos metálicos. El método requiere un tratamiento térmico posterior para alcanzar estructuras cristalinas.
- Método descomposición termal: Síntesis que involucra reacciones de descomposición térmica de precursores organometálicos en presencia de disolventes orgánicos y surfactantes.

⁷ M., M.; Bahadar, S.; Jamal, A.; Faisal, M.; M., A. Iron Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials* **2011**, pp. 43-66.

⁸ K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device, *Mater. Sci. Eng. B.* **2017**, *215*, 37–55.

- Método de descomposición sonoquímica: Síntesis a través de precursores organometálicos en agua destilada y en ausencia de oxígeno, donde se irradia ultrasonido generando burbujas que se producen en el medio disolvente y pueden acumular efectivamente la energía difusa del ultrasonido. Al colapso se libera una energía extremadamente alta para calentar el contenido de la burbuja, dichas condiciones permiten la generación de NP.
- Método electroquímico: Similar al método de coprecipitación, la diferencia reside en que la fuente de iones para la formación de NP, procede de la escarificación del electrodo anódico, a través del proceso de oxidación. Los iones liberados interactúan con los surfactantes presentes en el medio para dar lugar a las NP.

Así entre las diferentes morfologías observadas entre estas NP, podemos encontrar nanopartículas en forma de erizo, cinturones, tubos, anillos, bastones, esferas huecas, romboides e incluso con forma de copos de nieve.⁹

El óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), también llamado Ferrita, es uno de los materiales más dinámicos derivados del hierro por sus diferentes alotropías o fases. La fase alfa (α) del Fe_2O_3 , también llamada hematita, se emplea para sintetizar fácilmente NP ligeramente magnéticas y a bajo coste. La síntesis por método hidrotermal genera NP esféricas, cristalinas y muy pequeñas (<10 nm) (**Fig. 1.5 a y b**), generalmente recubiertas por ácido oleico como surfactante,¹⁰ mientras que el método de coprecipitación produce NP cristalinas y de mayor tamaño (>50 nm). Con morfologías variables (esféricas, cúbicas y elipsoidales), pero con la ventaja de estar dentro de un medio acuoso y sin necesidad de surfactantes.¹¹ Este tipo de NP, no presentan una magnetización tan elevada, y en algunos casos es inducida, sin embargo son sensibles a fuertes campos magnéticos externos y presentan una amplia superficie para la funcionalización.

⁹ Gu, J.; Li, S.; Wang, E.; Li, Q.; Sun, G.; Xu, R.; Zhang, H. Single-Crystalline α - Fe_2O_3 with Hierarchical Structures: Controllable Synthesis, Formation Mechanism and Photocatalytic Properties. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1265–1272.

¹⁰ Tadic, M.; Panjan, M.; Damjanovic, V.; Milosevic, I. Magnetic Properties of Hematite (α - Fe_2O_3) Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Synthesis Method. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *320*, 183–187.

¹¹ Supattarasakda, K.; Petcharoen, K.; Permpool, T.; Sirivat, A.; Lerdwijitjarud, W. Control of Hematite Nanoparticle Size and Shape by the Chemical Precipitation Method. *Powder Technol.* **2013**, *249*, 353–359.

1. Introducción y objetivos

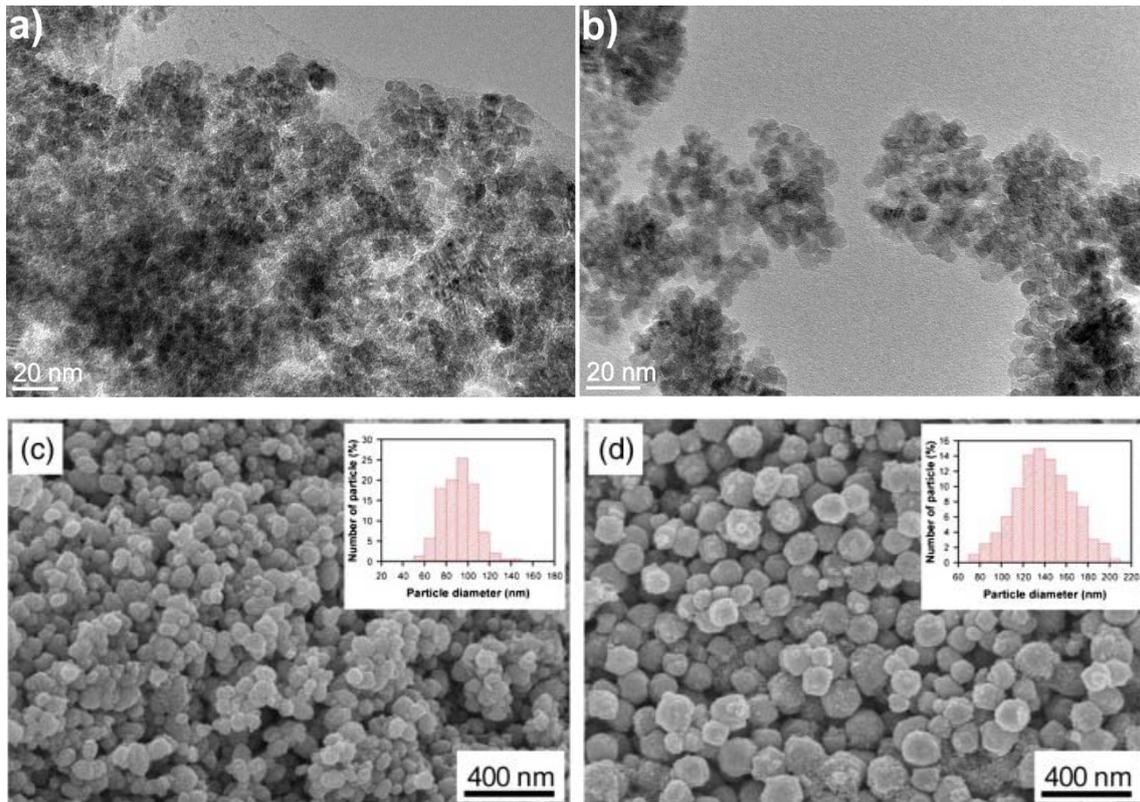


Fig. 1.5. Micrografías de TEM de NPs esféricas de α - Fe_2O_3 sintetizadas por el método hidrotérmal (a y b), y SEM de NP de α - Fe_2O_3 sinterizadas por el método de coprecipitación (c y d).

La fase (γ) del Fe_2O_3 , también conocida como maghemita, es un óxido meta estable que puede ser convertido en α - Fe_2O_3 a altas temperaturas (>450 °C), es ferromagnético y en NPs menores a 10 nm, presenta propiedades superparamagnéticas. Al igual que en el caso anterior, estas NPs se sintetizan a través del método de deshidratación hidrotérmal, coprecipitación y otra técnica utilizada consiste en la oxidación controlada de Fe_3O_4 . En cuanto a la morfología, los diferentes tipos de síntesis producen NPs principalmente esféricas (**Fig. 1.6**), con tamaños comprendido entre los 8 nm – 60 nm.¹²

El método más utilizado para la síntesis de NPs de γ - Fe_2O_3 , es un método preparativo articulado en dos pasos donde se sintetizan, en primer lugar, las NPs magnéticas de Fe_3O_4 , y posteriormente estas se oxidan para generar la γ - Fe_2O_3 . A pesar de que es un método efectivo, este método suele arrastrar a mezclas de productos.¹³

¹² Shokrollahi, H. A Review of the Magnetic Properties, Synthesis Methods and Applications of Maghemite. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *426*, 74–81.

¹³ Jayanthi, S. A.; Nathan, D. M. G. T.; Jayashainy, J.; Sagayaraj, P. A Novel Hydrothermal Approach for Synthesizing α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 and Fe_3O_4 Mesoporous Magnetic Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *162*, 316–325.

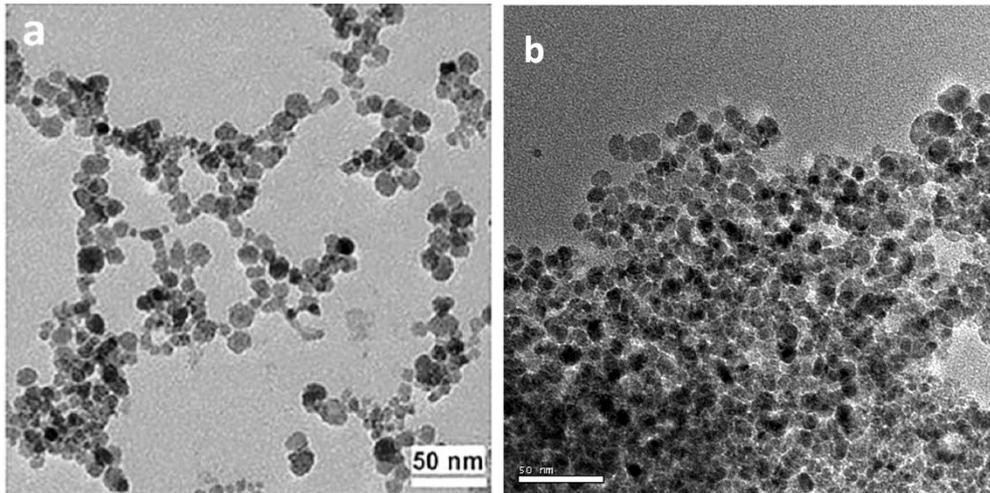


Fig. 1.6. Micrografías de TEM de NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizadas por el método de coprecipitación.

La fase (ϵ) del Fe_2O_3 , es la menos estudiada de las anteriores. Este alótropo del Fe_2O_3 es capaz de generar nanopartículas sutilmente magnéticas y con diferentes conformaciones (no esféricas), tales como nanobarras o hexagonales.^{14,15} Sin embargo, su síntesis no es tan trivial como en los casos anteriores, de ahí el poco interés industrial en este nanomaterial.

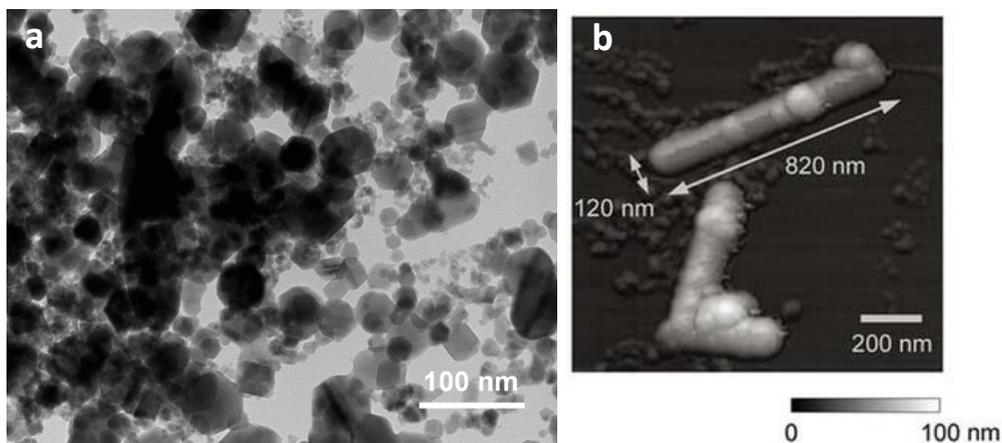


Fig. 1.7. (a) Microscopía de TEM de NP de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por un método de *antorcha de plasma de microondas a presión atmosférica*. (b) Microscopía de AFM de NP de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por una combinación de técnicas de micela inversa y sol-gel.

¹⁴ David, B.; Pizúrová, N.; Synek, P.; Kudrle, V.; Jašek, O.; Schneeweiss, O. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Synthesized in Atmospheric-Pressure Microwave Torch. *Mater. Lett.* **2014**, *116*, 370–373.

¹⁵ Ohkoshi, S.; Namai, A.; Yamaoka, T.; Yoshikiyo, M.; Imoto, K.; Nasu, T.; Anan, S.; Umetsu, Y.; Nakagawa, K.; Tokoro, H. Mesoscopic Bar Magnet Based on $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Hard Ferrite. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 27212–27222.

1.3.1. NANOMATERIALES MAGNÉTICOS

La magnetita (Fe_3O_4) es el primer material magnético conocido desde la antigüedad, se trata de una mezcla de óxidos de hierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) y tiene una estructura cristalina de tipo espinela. Esta estructura idealmente cúbica es típica de muchos compuestos de tipo AB_2O_4 , donde A es usualmente un catión bivalente y B corresponde a un catión trivalente. Existen dos tipos de configuraciones posibles: la llamada *estructura normal*, en donde los cationes bivalentes (Fe(II)) y trivalentes (Fe(III)) ocupan las posiciones tetraédricas y octaédricas respectivamente, mientras que en la configuración *inversa* la totalidad de los sitios tetraédricos están ocupados por la mitad de iones trivalentes y la mitad residual de estos más todos los cationes bivalentes, ocupan desordenadamente los sitios octaédricos. La magnetita tiene una estructura de espinela inversa (**Fig. 1.8**).¹⁶

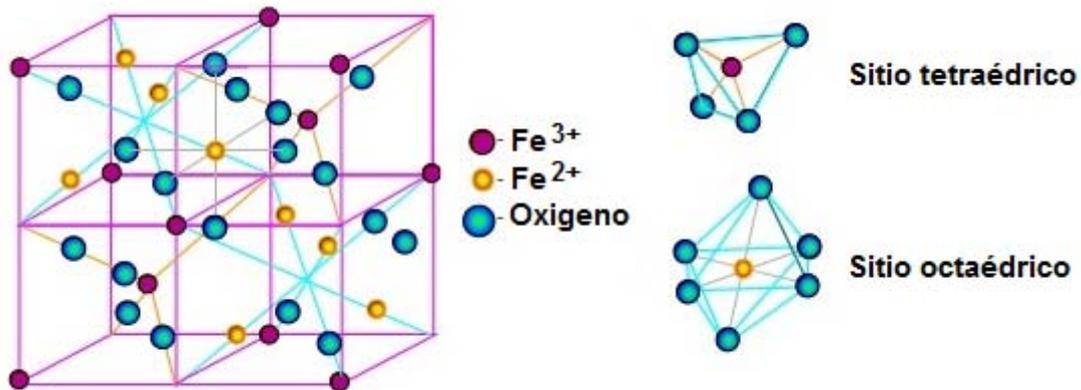


Fig. 1.8. Estructura cristalina de la magnetita (Fe_3O_4).

Recientemente, la magnetita se ha convertido en un importante material tecnológico como componente nanomagnético, su síntesis en el laboratorio es relativamente sencilla y ofrece una superficie activa compatible con una gran variedad de ligandos orgánicos.

Existen diferentes técnicas descritas ampliamente para la síntesis de NP magnéticas de Fe_3O_4 , que se dividen en tres categorías principales según la naturaleza de su síntesis. En primer lugar están los métodos físicos tales como la deposición gaseosa o la litografía de haz de electrones que no resultan muy útiles si se requiere obtener nanopartículas menores a 100 nm, así como uniformidad en el tamaño. En segundo lugar, existen sencillos métodos microbianos que generalmente producen NP con un

¹⁶ Levy, D.; Giustetto, R.; Hoser, A. Structure of Magnetite (Fe_3O_4) above the Curie Temperature: A Cation Ordering Study. *Phys. Chem. Miner.* **2012**, *39*, 169–176.

tamaño pequeño y de forma regular. El último tipo de síntesis involucra métodos químicos tales como la síntesis sol-gel, coprecipitación, reacciones hidrotermales, descomposición sonoquímica y síntesis dentro de nanorreactores.

De todos los anteriores, los métodos químicos resultan ser lo más útiles en el terreno de la investigación, y aun cuando siguen surgiendo día a día nuevos métodos, la síntesis por coprecipitación sigue siendo el más común entre todos.

Este método de coprecipitación, típicamente genera NP de Fe_3O_4 con diámetros inferiores a 50 nm. La reacción consiste en la precipitación de óxidos de hierro II y III mediante la adición de una base (por ejemplo, NaOH o NH_4OH) en medio acuoso, utilizando como precursores sales de Fe^{3+} y Fe^{2+} . La completa precipitación de Fe_3O_4 se produce a pH superior a 9 y con una relación estequiométrica de ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) 2:1 en ausencia de oxígeno en el medio.¹⁷

El inconveniente principal de este método, es la gran tendencia del Fe_3O_4 a oxidarse. Por este motivo, es necesario recurrir rápidamente a funcionalizar las NP con surfactantes que protejan el núcleo magnético de su degradación (lixiviación).

1.3.2. FUNCIONALIZACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE NANOMATERIALES MAGNÉTICOS

Como se ha mencionado anteriormente, las nanopartículas magnéticas basadas en magnetita (FeNP), son sensibles a la oxidación en agua e incluso en aire, dando lugar a otros óxidos de hierro, por tal motivo, la estrategia de funcionalización pretende por un lado evitar la oxidación del material y su consecuente lixiviación, y por otro lado interaccionar específicamente con el entorno para el que han sido preparadas, conjugándose con moléculas orgánicas (ligandos) de interés para el reconocimiento molecular, transporte de fármacos, marcadores celulares, etc.

En el óxido de hierro, los átomos de hierro de la superficie actúan como ácidos de Lewis y se coordinan con moléculas que donan electrones desapareados. Por lo tanto, en soluciones acuosas, los átomos de Fe se coordinan con el agua, que se disocia fácilmente para dejar recubierta la superficie con grupos hidroxilo (-OH). Estos grupos hidroxilo son anfóteros y pueden reaccionar tanto con ácidos como con bases.

¹⁷ Petcharoen, K.; Sirivat, A. Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles via the Chemical Co-Precipitation Method. *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, *177*, 421–427.

1. Introducción y objetivos

Dependiendo del pH de la disolución, la superficie de la FeNP tendrá una carga neta positiva o negativa. Observándose el punto isoeléctrico a pH= 6,8.¹⁸

Dicha funcionalización y estabilización a través del recubrimiento de la superficie, puede conseguirse mediante tres estrategias principales: (a) Recubrimiento de la superficie por medio de moléculas monoméricas donde se incluyen grupos funcionales como carboxilatos, (por ejemplo, ácido cítrico, ácido glucónico, DMSA, etc.), fosfatos (por ejemplo, fosfato de alcohol vinílico, ácido hexadecilfosfónico y hexadecilfosfonato) y sulfatos. (b) Recubrimientos inorgánicos, como la sílice (SiO₂), otros metales (por ejemplo, oro, plata y gadolinio); estos recubrimientos no solo proporcionan estabilidad a las nanopartículas en disolución sino que también ayudan a unir varios ligandos biológicos a la superficie de las nanopartículas. (c) Recubrimientos poliméricos como el dextrano, un polisacárido ramificado y biocompatible, formado por unidades de glucosa. Otros polímeros importantes incluyen al almidón, alginato, quitosano, polietilenglicol (PEG), alcohol polivinílico (PVA), poloxámeros y polioxaminas.¹⁷

¹⁸ Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. Vander; Muller, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064–2110.

1.4. NANOMATERIALES BASADOS EN CARBONO: NANODIAMANTES

Los nanodiamantes (ND) son materiales basados en carbono con excelentes propiedades mecánicas y grandes superficies específicas (**Fig. 1.9**). No son tóxicos, por lo cual son muy adecuados para aplicaciones biomédicas. En general tienen una amplia gama de posibles aplicaciones en administración de fármacos, bioimagen e ingeniería de tejidos.

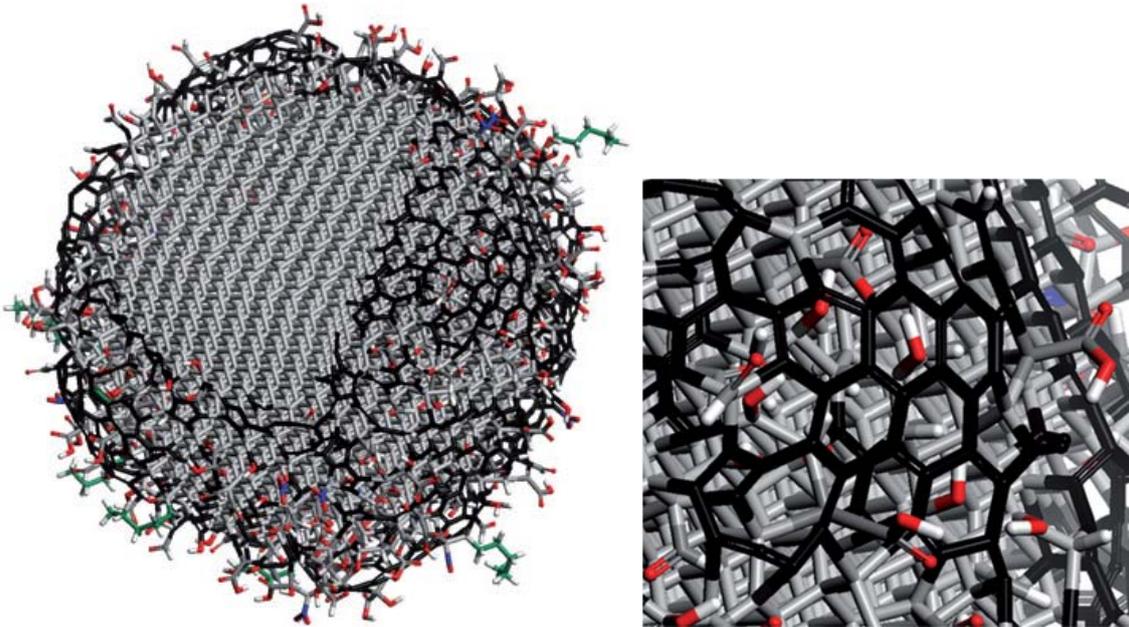


Fig. 1.9. Estructura de un nanodiamante de 5 nm. La superficie del ND se encuentra cubierta por una capa de grupos funcionales que estabilizan los ND por medio de ellos.

1.4.1. NANODIAMANTES Y DIAMANTOIDES

Los diamantoides son estructuras ultra estables de carbono saturado, llamados así por ser las estructuras más pequeñas con forma de caja cerrada o jaula y estructura de red cristalina de diamante. Han sido encontrados en la naturaleza dentro de matrices fluidas de petróleo a altas temperaturas. Estos fluidos pueden contener hasta una cucharada de diamantoides por cada galón de petróleo (3,78 L). Existen estudios que demuestran que el carbono presente en los diamantoides tiene origen biológico, determinando la relación isotópica de carbono presente en estos compuestos.¹⁹ Este

¹⁹ Peters, K. E. (Kenneth E.; Walters, C. C. (Clifford C. .; Moldowan, J. M. (J. M. *The Biomarker Guide*.; Cambridge University Press, 2005.

1. Introducción y objetivos

grupo de compuestos constituyen una serie homóloga con una serie casi infinita de isómeros.

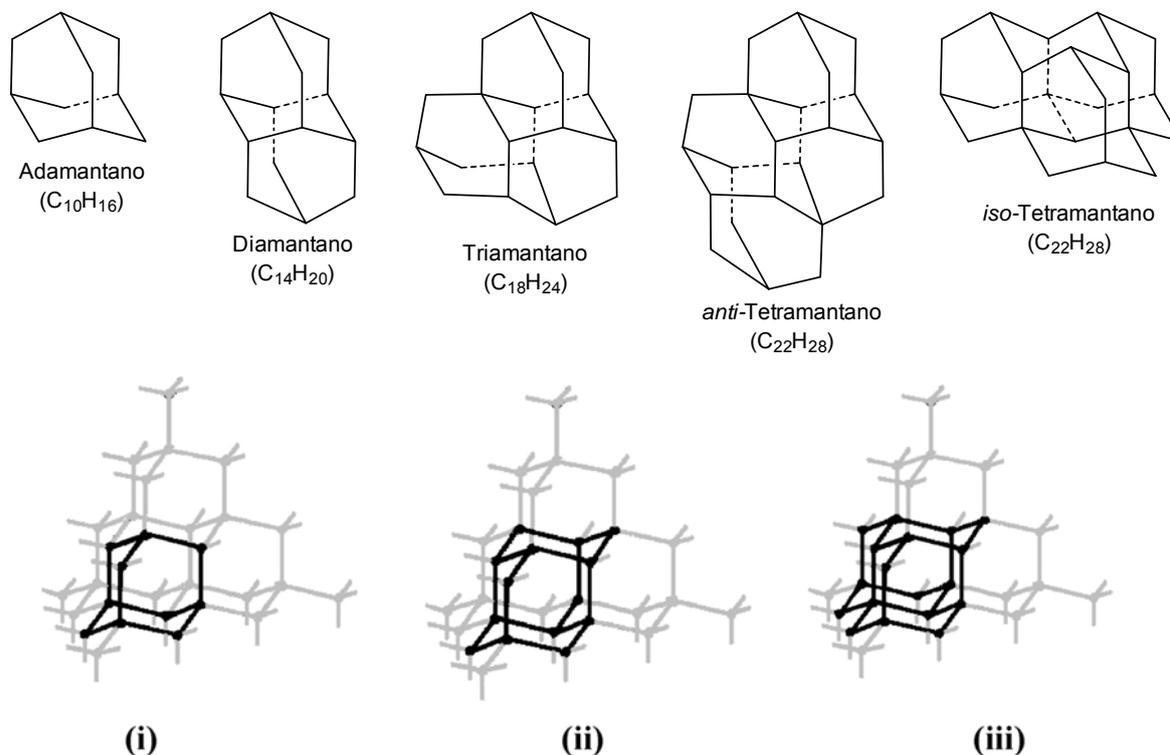


Fig. 1.10. Ejemplos de las principales moléculas de diamantoides, y la relación entre la red de diamante y el (i) adamantano, (ii) diamantano y (iii) triamantano.

De estos isómeros, el adamantano es la estructura más pequeña. Se trata de una jaula tetracíclica de diez carbonos, (la jaula está constituida por anillos de ciclohexano con conformación de *silla*) cuya estructura es completamente o en gran parte superponible en la red de diamante (**Fig. 1.10**). Este compuesto fue aislado por primera vez a partir de muestras de petróleo en 1933 y sintetizado satisfactoriamente en 1942.²⁰

Como consecuencia de la superposición de unidades de adamantano, se pueden encontrar un sinnúmero de diamantoides con distintas geometrías y estructuras cristalinas, llegando así hasta el ciclohexamantano (C₂₆H₃₀) con una red cristalina ortorrómbica (**Fig. 1.11**) y una masa de $5,6 \times 10^{-22}$ gr, que puede considerarse el nanodiamante más pequeño, ya que tiene una longitud aproximada de 2 nm.

²⁰ Landt, L. Electronic Structure and Optical Properties of Pristine and Modified Diamondoids, Universidad técnica de Berlín: Berlín, **2010**. *Tesis doctoral*.

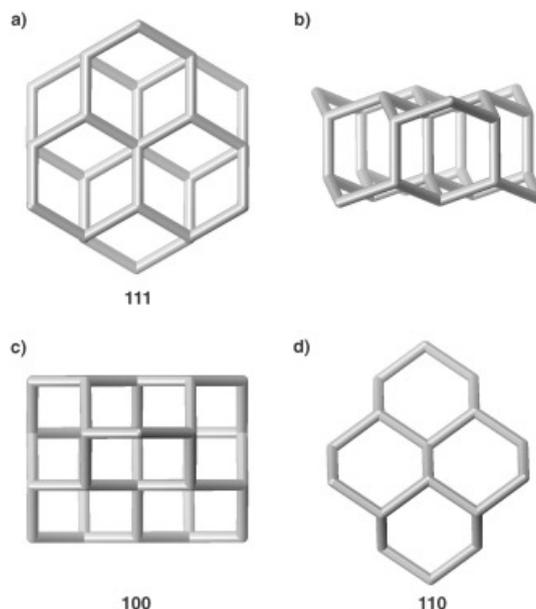


Fig. 1.11. Estructura de ciclohexamantano: a) vista a lo largo del plano cristalográfico del diamante (111), b) vista lateral, c) vista a lo largo del plano (100) y d) vista a lo largo del plano (110).

El gran número de isómeros estructurales y estereoisómeros es otra de las propiedades de los diamantoides. Por ejemplo, el octamantano posee cientos de isómeros en cinco clases de peso molecular, y de esos isómeros, solamente la clase de octamantano con fórmula $C_{34}H_{38}$ y peso molecular 446,67 g/mol tiene 18 isómeros estructurales entre quirales y aquirales. Además, hay una gran diversidad geométrica única dentro de estos isómeros. En general, los diamantoides tienen muchas aplicaciones, especialmente como componentes estructurales de nanosistemas y semiconductores.^{21,22,23}

En este punto, es importante observar las diferencias entre nanodiamantes y diamantoides, para evitar confusiones futuras. Los diamantoides pueden encontrarse en reservas de petróleo y gas natural, y también pueden ser sintetizados a partir de una variedad de precursores orgánicos; en comparación, los nanodiamantes (NDs) no provienen de fuentes naturales, sino que son 100% materiales sintéticos.

²¹ Richardson, S. L.; Baruah, T.; Mehl, M. J.; Pederson, M. R. Cyclohexamantane ($C_{26}H_{30}$): First-Principles DFT Study of a Novel Diamondoid Molecule. *Diam. Relat. Mater.* **2006**, *15*, 707–710.

²² Dahl, J. E. P.; Moldowan, J. M.; Peakman, T. M.; Clardy, J. C.; Lobkovsky, E.; Olmstead, M. M.; May, P. W.; Davis, T. J.; Steeds, J. W.; Peters, K. E.; *et al.* Isolation and Structural Proof of the Large Diamond Molecule, Cyclohexamantane ($C_{26}H_{30}$). *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 2040–2044

²³ States, T. Molecular Structure and Chemistry of Diamondoids. In *Diamondoid Molecules*; 2007; Vol. 1, pp. 1–37.

1.4.2. SÍNTESIS DE NANODIAMANTES

La primera síntesis de diamantes nanométricos se llevó a cabo en la URSS en 1963 por el método de detonación, y se consiguió de manera accidental como consecuencia de los estudios sobre la síntesis de diamantes mediante la compresión de choques de modificaciones de carbono (no diamantífero), en cámaras de explosión.²⁴ Sin embargo, la investigación fue suspendida durante los siguientes veinte años, retornándose a ella ha finales de la década de los ochenta.

Las principales técnicas de síntesis son: detonación, ablación láser, molienda de bolas de alta energía de microcristales de diamantes de alta presión-alta temperatura (HPHT), depósito de vapor químico asistido por plasma (CVD), síntesis en autoclave de fluidos supercríticos, cloración de carburos, irradiación iónica de grafito, irradiación electrónica de cebollas de carbono y cavitación ultrasónica.²⁵ Únicamente los tres primeros son utilizados comercialmente.

1.4.2.1. MÉTODO DE DETONACIÓN

Este método es el más utilizado actualmente, puesto que ofrece la formación de NDs más uniformes y con diámetros no mayores a 10 nm, además brinda las siguientes ventajas sobre otros métodos de síntesis estática: a) alto rendimiento debido a la falta de limitaciones asociadas con el tamaño y el peso de las cargas, b) no requiere de costosos y escasos materiales (aleaciones fuertes, aleaciones de aceros) y catalizadores metálicos (níquel, manganeso), y c) permite preparar NDs policristalinos únicos en fuertes condiciones de no-equilibrio.²⁶

El método se basa en la descomposición de mezclas altamente explosivas con un balance de oxígeno negativo en un medio no oxidante. La mezcla detonante más utilizada consiste en 60% en peso de trinitrotolueno (TNT), y 40% en peso de exógeno (RDX), haciéndolos reaccionar en una cámara metálica perfectamente cerrada, bajo una atmósfera inerte de NO₂, CO₂ y H₂O en estado sólido o líquido.²⁴

²⁴ Danilenko, V. V. On the History of the Discovery of Nanodiamond Synthesis. *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 581–584.

²⁵ Mochalin, V. N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y. The Properties and Applications of Nanodiamonds. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 11–23.

²⁶ Dolmatov, V. Y. Detonation-Synthesis Nanodiamonds: Synthesis, Structure, Properties and Applications. *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 339–360.

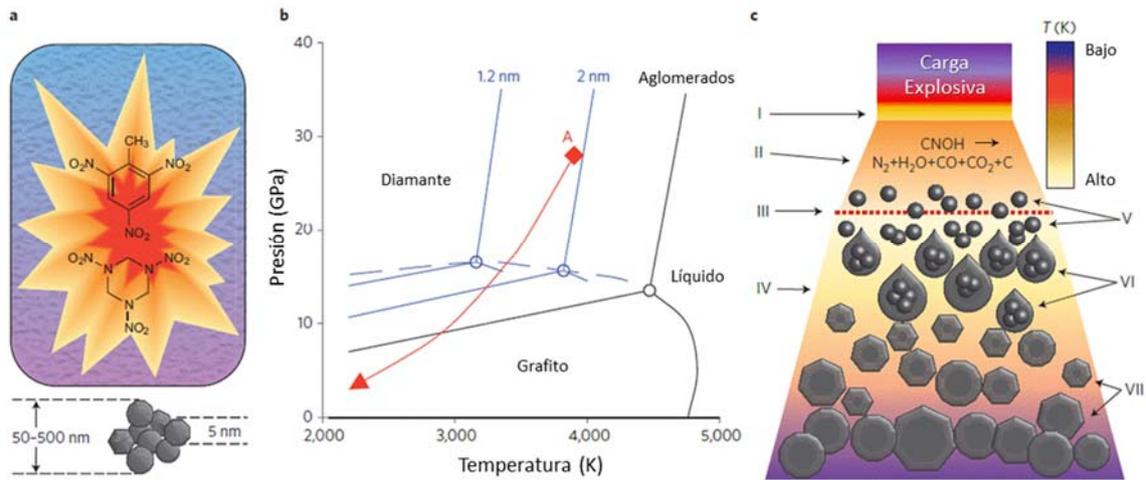


Fig. 1.12. Esquema de la síntesis de nanodiamantes por detonación.

En la zona de la onda de detonación, las moléculas explosivas se desintegran en átomos. Los átomos de carbono así liberados se condensan en una fase de carbono amorfo por medio de la difusión y la coalescencia de diminutas gotas líquidas. Posteriormente, las partículas de carbono amorfo experimentan una transición de fase al diamante. El grado de conversión de diamante aumenta de 0% a 100% cuando se alcanza un rango de presión entre 17-23 MPa. De acuerdo a estos datos, la formación de los nanodiamantes tarda de 0,2 a 0,5 μ s. Durante la detonación, la temperatura y la presión aumentan instantáneamente alcanzando el punto de Jouguet, que cae dentro de la región de los “racimos de carbono líquido” (*nanoclusters*) de 1-2 nm de tamaño.²⁵ En la **Fig. 1.12** se muestra un diagrama de fase, donde se aprecia que el estado más estable del carbono es el grafito a bajas presiones y el diamante a altas presiones, y ambos estados llegan al punto de fusión a temperaturas superiores a los 4.500 K (con la temperatura de fusión precisa para cada fase dependiendo de la presión). A medida que la temperatura y la presión disminuyen a lo largo de la línea isentrópica (línea roja), los átomos de carbono se condensan en *nanoclusters*, que posteriormente se fusionan en pequeñas gotas líquidas y cristalizan.

Después de la detonación, el hollín que contiene los NDs se recoge del fondo y las paredes de la cámara para su posterior purificación. Entre las técnicas de purificación de ND sintetizados por detonación, se utilizan oxidantes líquidos como HNO₃, mezclas de H₂SO₄ y HNO₃, K₂Cr₂O₇ en H₂SO₄, KOH/KNO₃, Na₂O₂, entre otros para remover el carbono no transformado a diamante. Alternativamente, se pueden oxidar los restos de carbono por medio de un flujo de aire enriquecido con ozono. Al mismo tiempo esta técnica puede remover diferentes grupos funcionales presentes en la superficie, y producir especies químicas como ácidos carboxílicos y anhídridos.

1.4.2.2. MÉTODO DE ABLACIÓN LÁSER

La ablación láser se ha estudiado desde la creación de los láseres de rubí en la década de los setenta y actualmente se utiliza en la espectroscopía analítica, el tratamiento de superficies, recubrimientos y síntesis de nanomateriales. Este método permite la síntesis de ND libres de impurezas metálicas.

El método de ablación con láser de pulsos en líquidos (PLAL), consiste en un rayo láser pulsado de alta densidad (Láser de Nd-YAG) que se enfoca en la superficie de un objetivo sólido, generalmente grafito, que es colocado dentro de un líquido (agua, acetona, etanol, etc.). La interacción del rayo láser y la superficie objetivo puede dar como resultado la vaporización del objetivo en forma de una pluma de ablación. Los átomos del objetivo y el líquido interactúan bajo condiciones de alta presión y alta temperatura, lo que permite la formación de nanopartículas dispersas en suspensión. Una vez terminada la reacción, los ND son centrifugados a altas velocidades (12000 rpm) para separarlos del grafito sin reaccionar.^{27,28}

Los ND obtenidos por este método tienen diámetros cercanos a los 5 nm, y están prácticamente libres de impurezas, el principal inconveniente de este método es el elevado costo a pequeña escala.

1.4.2.3. MÉTODO DE DEPÓSITO DE VAPOR QUÍMICO ASISTIDO POR PLASMA

Los nanodiamantes producidos por deposición de vapor químico (CVD) presentan diferentes problemas relacionados con la cristalinidad, morfología y el tamaño del grano, que varía en rangos de nanómetros hasta milímetros.

Este método de síntesis comenzó a utilizarse en la década de 1980, y se lleva a cabo generalmente utilizando atmósferas enriquecidas de metano (CH₄) en proporciones menores al 2%, e hidrógeno (H₂) como reactantes, en proporciones variables. Los ND sintetizados se depositan sobre silicio y otros materiales refractarios previamente tratados para aumentar la densidad de nucleación del nanodiamante. Los

²⁷ Zousman, B.; Levinson, O. Pure Nanodiamonds Produced by Laser-Assisted Technique. In *Nanodiamond*; Williams, O., Ed.; The Royal Society of Chemistry, 2014.

²⁸ Tan, D.; Zhou, S.; Xu, B.; Chen, P.; Shimotsuma, Y.; Miura, K.; Qiu, J. Simple Synthesis of Ultra-Small Nanodiamonds with Tunable Size and Photoluminescence. *Carbon N. Y.* **2013**, *62*, 374–381.

nanodiamantes crecen tridimensionalmente, hasta formar una película de varios micrómetros de espesor. Los ND obtenidos en este procedimiento presentan tamaños entre 5 – 150 nm.²⁹

1.4.2.4. CAVITACIÓN ULTRASÓNICA

En 1986, Flynn²⁸ desarrolló una técnica alternativa para generar altas presiones y altas temperaturas. El sugirió que los procesos de cavitación ultrasónica, si son lo suficientemente potentes, deberían producir la combinación necesaria de presión y temperatura para permitir la transformación de grafito a diamante en metales fundidos. La cavitación es un método eficiente para concentrar la energía de las ondas elásticas de baja densidad en densidades más altas, como resultado del rápido colapso de las burbujas de cavitación producidas en un medio líquido adecuado.

La formación de burbujas por cavitación ocurre de la siguiente manera. A medida que una onda elástica de sonido pasa a través de un líquido, produce regiones alternas de densidad reducida (presión negativa) y densidad aumentada (presión positiva). Si la onda de sonido es suficientemente intensa, las regiones de densidad reducida forman cavidades (burbujas) llenas del vapor saturado del líquido. Cualquier gas disuelto en el fluido se difunde a través de las paredes de la cavidad y también contribuye al vapor dentro de la burbuja. En la fase de contracción, la cavidad se colapsa bajo el efecto de presión positiva y las fuerzas de tensión superficial, y la mezcla de vapor y gas experimenta una compresión adiabática rápida y fuerte. Dependiendo de las condiciones de cavitación, en el momento del colapso, la presión y la temperatura dentro de la cavidad pueden alcanzar valores instantáneos extremadamente altos. Presiones entre 10^5 - 10^6 bar, y temperaturas cercanas a 1000 K. Estas condiciones instantáneas de alta presión y alta temperatura proporcionan el entorno correcto para la transición de grafito a diamante.³⁰

1.4.3. MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE NANODIAMANTES

Con un control preciso, una muestra purificada de ND suele tener un único tipo de grupo funcional unido a su superficie. Los ND con ácidos carboxílicos son el material de

²⁹ Butler, J.E.; Sumant, A. A. The CVD of Nanodiamonds Materials. *Chem Vap. Depos.* **2008**, *14*, 145-160.

³⁰ Khachatryan, A. K.; Aloyan, S. G.; May, P. W.; Sargsyan, R.; Khachatryan, V. A.; Baghdasaryan, V. S. Graphite-to-Diamond Transformation Induced by Ultrasound Cavitation. **2008**.

1. Introducción y objetivos

partida más común, ya que son el producto de la síntesis por detonación, a partir de estos ácidos carboxílicos se pueden realizar transformaciones químicas a altas temperaturas o a temperatura ambiente. La **Fig. 1.13** resume las principales vías de modificación de la superficie de ND.

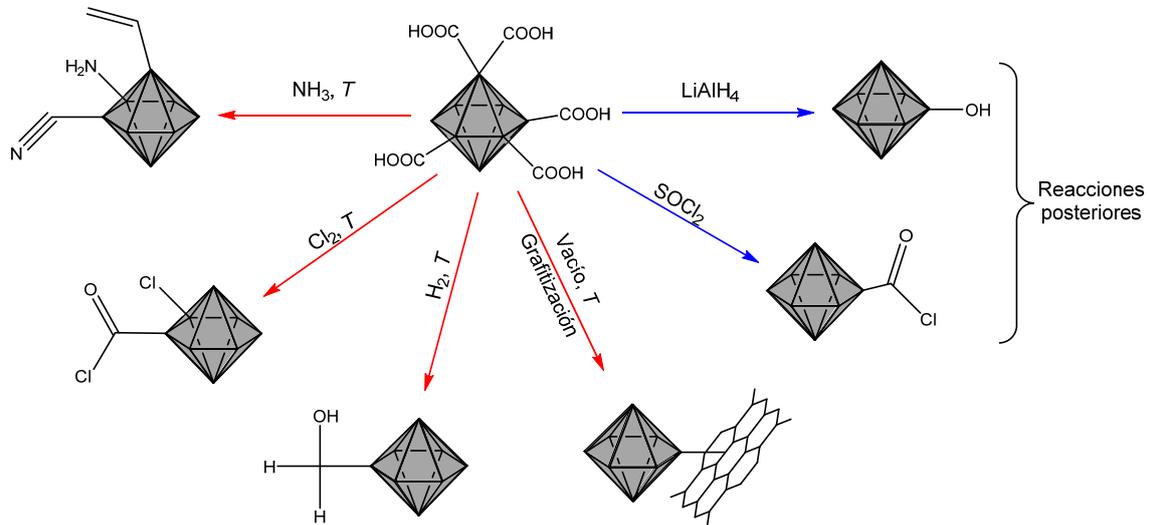


Fig. 1.13. Modificación química de la superficie de ND a través de ácidos carboxílicos. Las flechas rojas indican los tratamientos a altas temperaturas y las flechas azules los tratamientos a temperatura ambiente.

Los tratamientos de funcionalización a altas temperaturas, se conocen también como tratamientos gaseosos, pues se llevan a cabo en presencia de diferentes compuestos en estado gaseoso. El calentamiento de ND en presencia de NH₃, puede generar diversos grupos funcionales como NH₂, C≡N, y grupos que contengan C=N. El calentamiento en presencia de halógenos (especialmente Cl₂) produce cloruros de acilo. Tratamientos en presencia de H₂ reduce completamente los grupos C=O a C-OH, y puede formar, adicionalmente, grupos C-H y grupos -OH. El recocido (*annealing*) de estos ND en presencia de atmósferas inertes de N₂ o Ar, puede remover completamente los grupos funcionales y convertir los ND en carbono grafítico.

Los tratamientos a temperatura ambiente, también se conocen como "procedimientos húmedos" pues se llevan a cabo en disolución. Estos procedimientos dan lugar a posteriores funcionalizaciones.

1.4.4. APLICACIONES DE LOS NANODIAMANTES

El diamante es un material sobresaliente en muchos aspectos y los nanodiamantes conservan la mayoría de estas propiedades. Entre las propiedades principales se

encuentran la dureza, biocompatibilidad, propiedades ópticas y fluorescencia, alta conductividad térmica, resistividad eléctrica y estabilidad química entre otras.³¹

Los nanodiamantes son especies no tóxicas y no tumorigénicas, químicamente interesantes, no poseen propiedades mutagénicas y son insolubles en líquidos biológicos. Gracias a estas características son excelentes candidatos a agentes antitumorales, ya que cada ND ya que cada nano diamante puede considerarse como una estructura supramolecular poli funcional capaz de transportar grupos polares que rigen la capacidad antioxidante y la capacidad de participar en los procesos de radicales libres en células vivas.

Otra de las aplicaciones más estudiadas es el transporte de fármacos. Estudios iniciales han demostrado que la administración de doxorubicina (un fármaco utilizado para tratar una variedad de cánceres) a través de ND, es eficaz y segura. Lo anterior ha sido validado recientemente en ratones.³²

En el campo de la ingeniería tisular y la medicina regenerativa se ha creado especial interés en los ND, especialmente en su potencial para restaurar el tejido dañado. Se ha demostrado que ND en monocapas actúan como una plataforma para el crecimiento neuronal similar a los materiales recubiertos de proteína. Las propiedades mecánicas superiores de los ND, en combinación con la amplia química de superficie de los mismos, la capacidad de administrar fármacos y moléculas biológicamente activas, y la biocompatibilidad, son beneficiosas para el refuerzo de polímeros biodegradables para crear entramados de tejidos multifuncionales.³³

³¹ Dolmatov, V. Y. Detonation Synthesis Ultradispersed Diamonds: Properties and Applications - Russian Chemical Reviews (RSC Publishing). *Russ. Chem. Rev.* **2001**. 607-626.

³² Chow, E. K.; Zhang, X.-Q.; Chen, M.; Lam, R.; Robinson, E.; Huang, H.; Schaffer, D.; Osawa, E.; Goga, A.; Ho, D. Nanodiamond Therapeutic Delivery Agents Mediate Enhanced Chemoresistant Tumor Treatment. *Sci. Transl. Med.* **2011**, *3*, 73ra21-73ra21.

³³ Thalhammer, A.; Edgington, R. J.; Cingolani, L. A.; Schoepfer, R.; Jackman, R. B. The Use of Nanodiamond Monolayer Coatings to Promote the Formation of Functional Neuronal Networks. *Biomaterials* **2010**, *31*, 2097–2104.

1.5. OBJETIVOS GENERALES

Los objetivos generales del presente trabajo se han planteado teniendo como base la innovación de nanomateriales híbridos y su uso para la remediación y eliminación de contaminantes, como los metales pesados y los hidrocarburos aromáticos policíclicos de forma eficaz y práctica en medio acuoso.

1. Síntesis y caracterización de espaciadores semirrígidos para la funcionalización de nanopartículas magnéticas.
2. Estudio de la capacidad de las nanopartículas magnéticas previamente funcionalizadas como sensores y/o receptores de PAHs en disolución.
3. Funcionalización de nanodiamantes con cadenas de dopamina-escuaramidas (síntesis de materiales híbridos).
4. Estudio de la actividad de los nuevos materiales híbridos como captadores de iones metálicos, tales como Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{2+} , Au^{3+} y Ag^{2+} en disolución.

2. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS
FUNCIONALIZADAS CON
ESPACIADORES SEMIRRÍGIDOS Y SUS
APLICACIONES COMO RECEPTORES
EN QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.

2. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS CON ESPACIADORES SEMIRRÍGIDOS Y SUS APLICACIONES COMO RECEPTORES EN QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

2.1. INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales en el campo de la química supramolecular moderna, tienen un papel fundamental como soporte de moléculas orgánicas gracias a su gran superficie activa, en su conjunto, estos materiales se han denominado como “híbridos”, ya que contienen una parte inorgánica y otra orgánica y al fusionarse, adquieren nuevas propiedades que no se observan de manera independiente.

Aunado a lo anterior, el magnetismo que aportan las nanopartículas de Fe_3O_4 , supone una poderosa herramienta para la detección, reconocimiento, complejación y eliminación de una gran diversidad de moléculas y/o iones en disoluciones líquidas o gaseosas.

2.1.1. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COMO SOPORTE DE RECEPTORES EN QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

El papel más importante que juegan los nanomateriales metálicos en la química supramolecular reside en la gran estabilidad que presentan como material de soporte, así como la amplia superficie de anclaje que pueden aportar con respecto al volumen de la misma, permitiendo incrementar sustancialmente los sitios de reconocimiento, tal y como se ha demostrado en distintos estudios. El uso de estos soportes ha irrumpido en distintos ámbitos que van desde el reconocimiento de moléculas biológicamente

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

trascendentales tal como la glucosa, y distintos marcadores celulares, hasta la catálisis,^{34,35} el soporte, transporte y liberación de drogas o sensores.

El uso en entornos biológicos de las nanopartículas magnéticas se debe en gran parte a que presentan una baja toxicidad, buena biocompatibilidad y son biodegradables.³⁶

Si bien el uso de estos nanomateriales es un campo de estudio que se encuentra en pleno desarrollo, se pueden resaltar ejemplos importantes donde el nanomaterial de soporte juega un papel crucial. En 2013, Morey et al,³⁷ reportó la funcionalización de la superficie de nanopartículas magnéticas con escuaramidas asimétricas con restos de sales de amonio para la complejación selectiva de aniones carboxilato en medio acuoso (**Fig. 2.1**), estas nanopartículas son capaces de reconocer selectivamente mono y dicarboxilatos, tales como acetato, glutamato y benzoato. Aun cuando el receptor escuaramídico no cuenta con una preorganización por sí solo, el soporte que le confiere la nanopartícula le permite potenciar su capacidad como receptor, especialmente para iones dicarboxilatos pues son necesarios al menos dos unidades del receptor. Esta escuaramida sin el montaje sobre nanopartículas magnéticas, también ha sido estudiada como sensor de carboxilatos en medio acuoso, sin embargo los resultados no son destacables comprobando la importancia de tener como soporte un material nanométrico.

³⁴ Navalon, S.; De Miguel, M.; Martin, R.; Alvaro, M.; Garcia, H. Enhancement of the Catalytic Activity of Supported Gold Nanoparticles for the Fenton Reaction by Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2218–2226.

³⁵ Espinosa, J. C.; Navalón, S.; Álvaro, M.; García, H. Copper Nanoparticles Supported on Diamond Nanoparticles as a Cost-Effective and Efficient Catalyst for Natural Sunlight Assisted Fenton Reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 7077–7085.

³⁶ Hao, H.; Ma, Q.; He, F.; Yao, P. Doxorubicin and Fe₃O₄ Loaded Albumin Nanoparticles with Folic Acid Modified Dextran Surface for Tumor Diagnosis and Therapy. *J. Mater. Chem. B*, **2014**, *2*, 7978.

³⁷ López, K. A.; Piña, M. N.; Morey, J. Squaramide-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles and Their Selective Complexation with Carboxylate Anions in Water. *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, *181*, 267–273.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

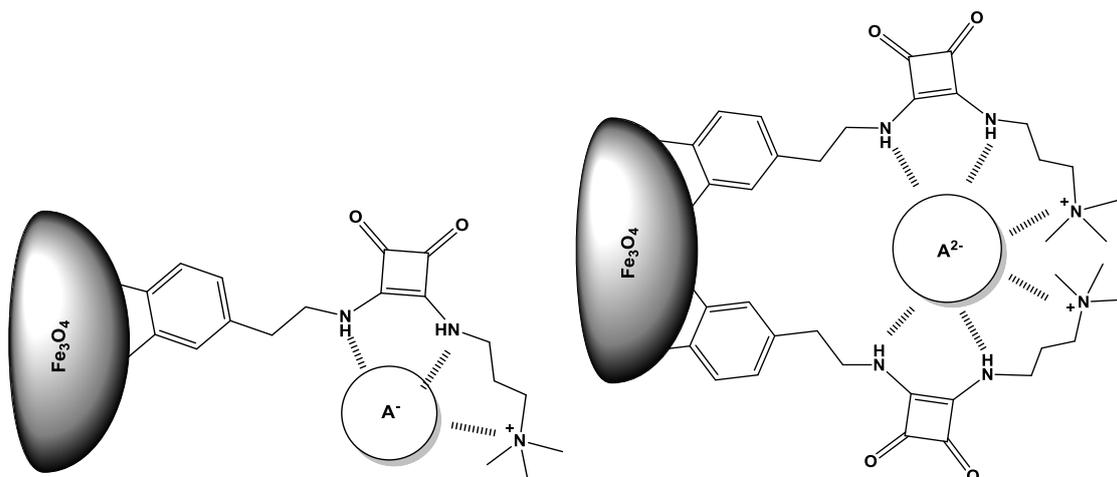


Fig. 2.1. Nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas con derivados de escuaramidas para el reconocimiento de iones mono y dicarboxilatos.

En áreas de investigación más novedosas, tal como la captura y almacenamiento de CO₂ en el ambiente, en 2017 Mak³⁸ reportó la funcionalización de nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ con un derivado de porfirina y un *linker*³⁹ de bis-trietoxisililetano (**Fig. 2.2**), capaz de detectar y cuantificar CO₂ en ambientes húmedos. Las porfirinas son especialmente utilizadas en química supramolecular para la detección de CO₂, por la presencia de dos átomos de nitrógeno básicos dentro de la cavidad de la molécula los cuales interaccionan con dicha molécula tal y como ocurre en la fisiología humana.

³⁸ Mak, C. A.; Pericas, M. A.; Fagadar-Cosma, E. Functionalization of A3B-Type Porphyrin with Fe₃O₄ MNPs. *Supramolecular Assemblies, Gas Sensor and Catalytic Applications. Catal. Today* **2017**. *306*, 268–275.

³⁹ Linker: Molécula que sirve de unión y permite el acoplamiento entre moléculas, sin afectar la propiedades químicas entre ellas.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

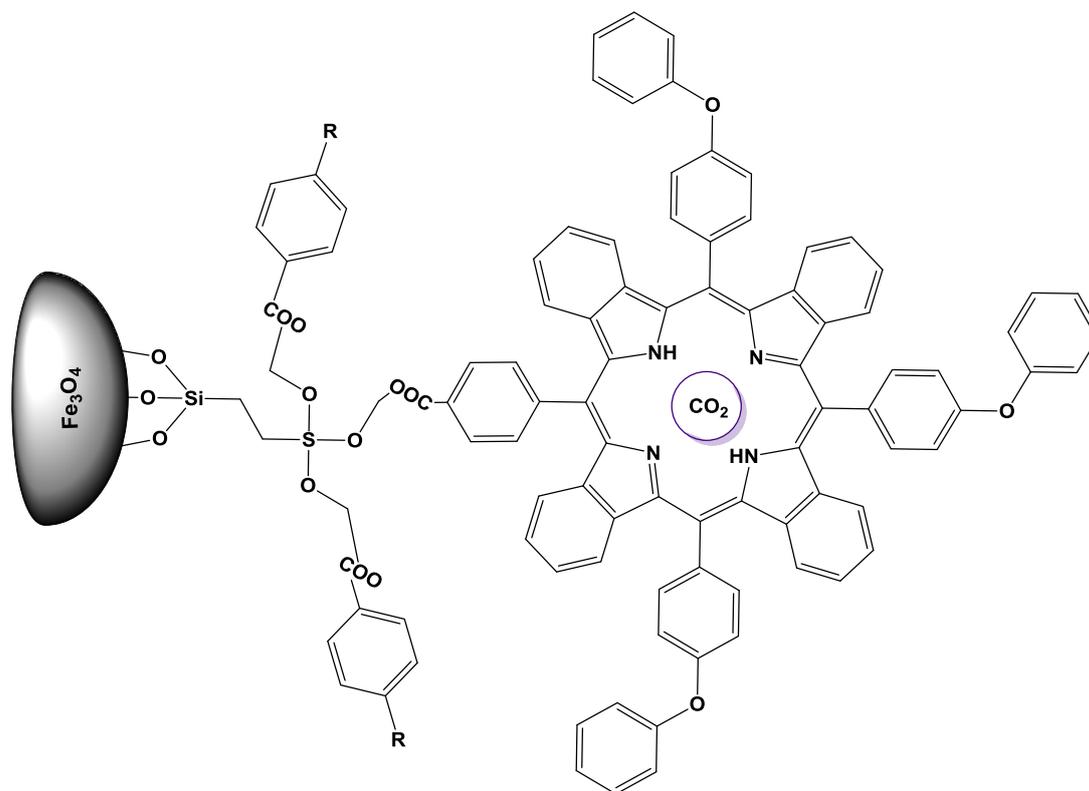


Fig. 2.2. Nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas con derivados de porfirinas y etoxisilanos para el reconocimiento de CO₂.

Cabe mencionar también estudios de detección de moléculas y biosensores, como el que presenta Zhong⁴⁰ en 2016, donde se sintetizan nanopartículas de Fe₃O₄ fluorescentes, con una β-ciclodextrina modificada con un colorante de tipo cianina que consiste en un anillo de benzotiazol y una porción de quinolina que están conectados por un puente de monometina (tiazol naranja, TO). Usualmente este colorante presenta una fluorescencia débil en agua, pero al asociarse con ácidos nucleicos, péptidos, proteínas, etc., la intensidad de la fluorescencia aumenta drásticamente. Este colorante también presenta inconvenientes, pues la colisión de estas moléculas libres puede causar fotoblanqueo⁴¹ y *quenching* en la fluorescencia. Por lo tanto, si se logran inmovilizar estas moléculas de colorante sobre la superficie de la nanopartícula, el libre movimiento de los derivados de TO sería limitado y la intensidad de la fluorescencia

⁴⁰ Yu, L.; Sheng, J.; Zhou, J.; Gu, Y.; Zhang, J.; Fei, X.; Zhong, J. Fluorescent Magnetic Nanoparticles Based on Supramolecular Interactions as a Prospective Imaging Biomaterial. *Sci. Adv. Mater.* **2016**, *8*, 1893–1900.

⁴¹ Fotoblanqueo: Destrucción o alteración fotoquímica de un fluoróforo. La alteración es permanente pues involucra la ruptura de enlaces covalentes en el fluoróforo.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

podría mejorarse. El ensamblaje supramolecular ocurre a través de las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas alifáticas (ácido oleico) presentes en la superficie de las nanopartículas y la cavidad de la ciclodextrina modificada (**Fig. 2.3**).

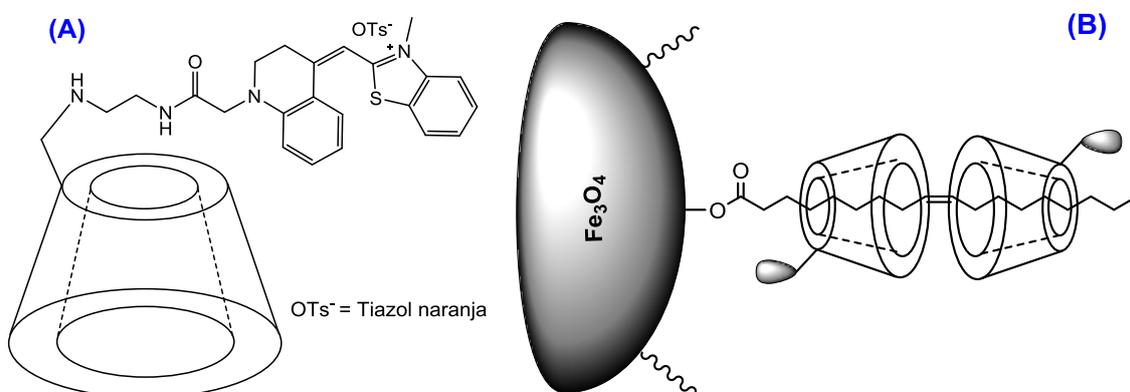


Fig. 2.3. (a) β -ciclodextrina modificada con TO. (b) Ensamblaje de nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas con ácido oleico y la ciclodextrina modificada.

Este nanomaterial bifuncional, presenta una muy buena dispersión en agua, en comparación con las nanopartículas de inicio, y presenta propiedades potenciales como biosensor en resonancia magnética de imagen.

Esencialmente, el uso de nanopartículas en química supramolecular toma importancia especialmente cuando se habla de preorganización de materiales. Las interacciones supramoleculares juegan un papel esencial en su ensamblaje. Al aumentar la disponibilidad de moléculas en una superficie, las interacciones no covalentes entre estas y otras moléculas se incrementan también y pueden llegar a formar estructuras microscópicas muy estables. Por otra parte, el magnetismo que puede aportar un nanomaterial, facilita el manejo, captación y retención de las moléculas estudiadas, con lo cual se consiguen nanopartículas "híbridas" multifuncionales.

En un campo de investigación emergente como es la nanotecnología, la ciencia va avanzando en dirección de crear nuevos materiales tridimensionales, químicamente programables, previamente organizados y flexibles, que permitan lograr un ensamblaje supramolecular macroscópico, con el objetivo de avanzar en la creación de nuevos y mejores materiales funcionales.

2.1.2. INTERACCIONES π - π AROMÁTICAS

El término "interacciones aromáticas" se utiliza ampliamente para describir las interacciones de apilamiento o "stacking", π - π , catión- π y anión- π entre otros. Las

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

interacciones π - π , se refieren a un subtipo de fuerzas de dispersión atractivas no covalentes, que suele ocurrir principalmente entre moléculas aromáticas. Las interacciones π - π están consideradas como las fuerzas supramoleculares dominantes en estructuras que contienen sistemas π extendidos. El manejo hábil de estas interacciones permite la construcción de complejas estructuras supramoleculares.⁴² El ejemplo más común de un sistema apilado se encuentra en los pares de bases nitrogenadas consecutivas en el ADN, que a su vez son responsables en gran parte de la configuración de doble hélice propia de esta macromolécula.⁴³

Como punto clave de partida, es importante recordar que las fuerzas de Van der Waals, las interacciones π - π , y la desolvatación, son los principales factores que rigen la química del ensamblaje de las estructuras supramoleculares aromáticas. Existen tres tipos de configuraciones geométricas para estas interacciones que van delimitar el apilamiento entre moléculas. Estas interacciones, se ven fuertemente afectadas por la presencia de grupos atrayentes de electrones que polarizan la densidad de electrones π lejos del núcleo aromático con respecto a un sistema aromático sin sustituyentes, como el benceno o el naftaleno.⁴⁴ Una inversión en la dirección del momento del cuadrupolo, produce un área central de deficiencia relativa de electrones favoreciendo así, una interacción electrostática con un aromático rico en electrones, lo que lleva a un apilamiento “cara a cara” alternándose una a una las moléculas ricas y deficientes de electrones, a este fenómeno se le conoce comúnmente como “interacción aromática aceptor-donador” (**Fig. 2.4**). Para completar, resulta interesante señalar que, cuando este fenómeno ocurre se presenta un hipocromismo⁴⁵ característico en las bandas de absorbancia del ultravioleta-visible, con respecto a la molécula aromática en solitario. Este fenómeno representa una herramienta útil para detectar este tipo de apilamientos.

⁴² Pérez, E. M.; Martín, N. π - π Interactions in Carbon Nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6425–6433.

⁴³ Karabıyık, H.; Sevinçek, R.; Karabıyık, H. π -Cooperativity Effect on the Base Stacking Interactions in DNA: Is There a Novel Stabilization Factor Coupled with Base Pairing H-Bonds? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15527-15538.

⁴⁴ Martínez, C. R.; Iverson, B. L. Rethinking the Term “Pi-Stacking.” *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201.

⁴⁵ Hipocromismo: Disminución de la absorbancia en un material.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

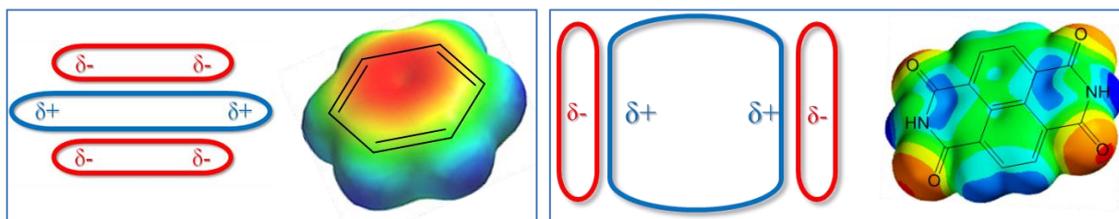


Fig. 2.4. Esquema de interacciones electrostáticas tipo π entre moléculas aromáticas. (a) Molécula de benceno como ejemplo de aromático con riqueza electrónica y (b) 1,4,5,8-naftalendiimida como ejemplo de molécula aromática con deficiencia electrónica.

En base a lo anterior, cabe destacar que las interacciones π - π entre moléculas aromáticas no siempre están favorecidas, la **Fig. 2.5** muestra los diferentes modelos de apilamiento, enfatizando los lugares de atracción o repulsión electrostática.

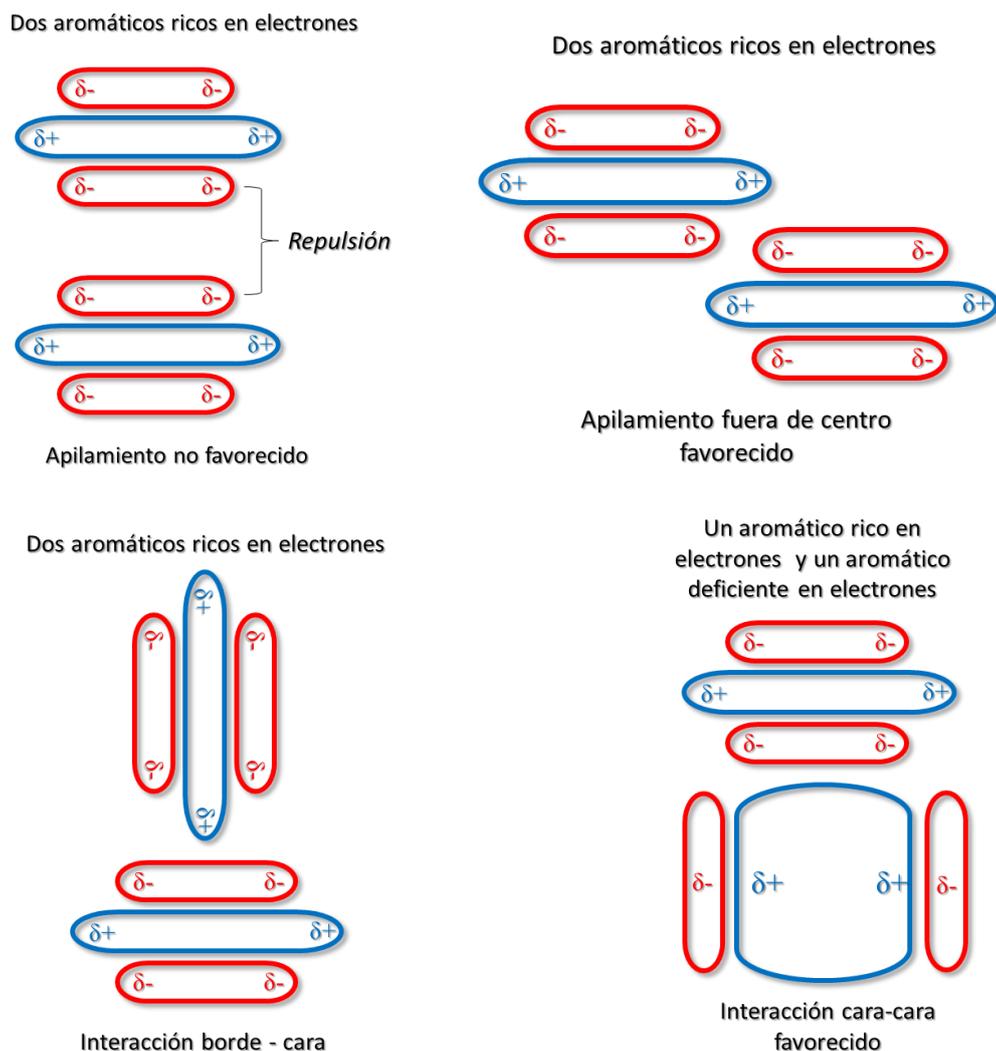


Fig. 2.5. Modelos de interacciones π - π entre moléculas aromáticas.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

Los complejos supramoleculares con derivados aromáticos tienen distancias C-C típicamente de 3,5 Å, y son comunes tanto en sistemas naturales como sintéticos, donde el apilamiento π - π les confiere propiedades especiales tales como una conductividad mejorada. También se ha demostrado que se dan interacciones π - π genuinas entre moléculas con más de 10-15 átomos.⁴²

Uno de los ejemplos más representativos, es el reportado por Sygula⁴⁶ en 2007, donde describe el reconocimiento de una molécula de fullereno (C_{60}) a través de una “pinza molecular” formada por dos subunidades de coranuleno, molécula considerada como la unidad más pequeña y mejor estudiada en la familia de los fullerenos. La formación del complejo cristalino 1:1 se consiguió gracias a la cooperación de distintas fuerzas, primero la fuerza hidrofóbica del medio de cristalización (evaporación lenta de tolueno) y segundo, las interacciones cóncavas-convexas y π - π aromáticas que se consiguen cuando la pinza “abrazo” al fullereno. Esta agrupación alcanza una constante de asociación de 8600 M^{-1} .

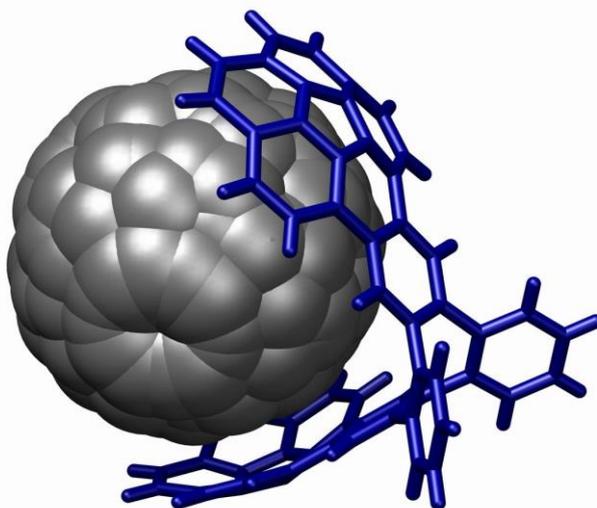


Fig. 2.5. Estructura cristalina de C_{60} rodeado por una pinza molecular, a través de interacciones π - π aromáticas.

Los sistemas π -extendidos son muy importantes como bloques de ensamblaje supramolecular gracias a sus versátiles interacciones no covalentes entre diversos grupos funcionales. Por ello, las interacciones π - π son un factor fundamental en las técnicas de autoensamblado molecular en nanotecnología.

⁴⁶ Andrzej Sygula, F. R. F.; Sygula, R.; Rabideau, P. W.; Olmstead, M. M. A Double Concave Hydrocarbon Buckycatcher. **2007**. *JACS*, 2007, **129**, 3842–3843.

2.1.3. RECEPTORES AROMÁTICOS CON SISTEMAS π EXTENDIDOS

El diseño y la síntesis de receptores moleculares capaces de formar complejos “*host-guest*” representan uno de los principales retos en química supramolecular, donde la asociación entre los receptores con los analitos depende de las interacciones débiles específicas como: los enlaces de hidrógeno, interacciones entre iones, interacciones dipolo-dipolo y por supuesto, las interacciones π - π .

Las moléculas aromáticas con sistemas π deslocalizados son ideales para el reconocimiento supramolecular por medio de interacciones no covalentes, ya que presentan una extraordinaria estabilidad. Estos compuestos sirven como unidades primarias de redes planares dipolares, y contribuyen significativamente a los ensamblajes a través de los efectos de apilamiento (*stacking*) de los anillos dipolares.^{47,48} En la **Figura 2.6**, se muestran algunos ejemplos de las moléculas más utilizadas en estudios recientes, entre ellos se encuentran derivados de naftaleno, coroneno, grafeno y perileno. Estas moléculas receptoras o “*host*” poseen al menos un anillo aromático en su estructura, el cual será la base del reconocimiento supramolecular. Es importante remarcar que los sustituyentes presentes en las mismas juegan papeles decisivos en el proceso de reconocimiento, así como, en la solubilidad del receptor.

⁴⁷ Pischel, U.; Uzunova, V. D.; Remón, P.; Nau, W. M. Supramolecular Logic with Macrocyclic Input and Competitive Reset. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2635-2637.

⁴⁸ Spent, P.; Würthner, F. A Perylene Bisimide Cyclophane as a “Turn-On” and “Turn-Off” Fluorescence Probe. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 10165–10168.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

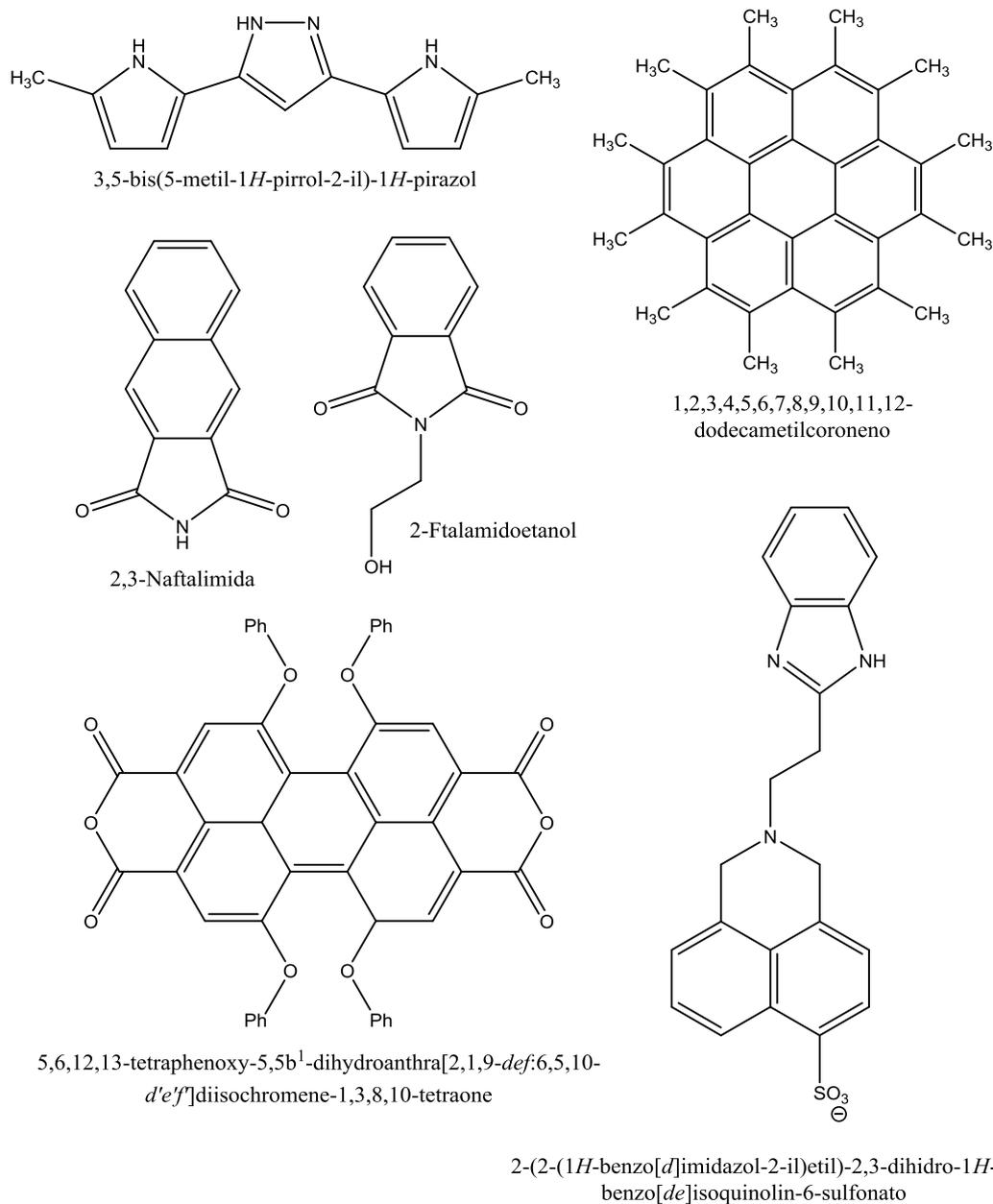


Fig. 2.6. Ejemplos de receptores con sistemas π extendidos.

Entre otros grupos de moléculas aromáticas que pueden ser de utilidad, las bisimidias aromáticas tienen particular interés, especialmente, en el diseño de materiales conductores. Las perilendiimidias (PDI) son cromóforos industrialmente relevantes con propiedades ópticas sobresalientes, se trata de moléculas compactas, deficientes de electrones, cuyo núcleo plano los convierte en candidatos ideales para establecer interacciones π - π con moléculas aromáticas policíclicas (PAHs), ricas en electrones. La intensa fluorescencia de las PDIs se atenúa considerablemente tras la interacción

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

supramolecular con otros PAHs. La funcionalización de estas moléculas a través de los nitrógenos de las imidas, o bien, la sustitución en los anillos aromáticos, producen análogos cuyas propiedades de absorción y emisión son variables.⁴⁹ Las PDIs contienen un núcleo aromático hidrofóbico de anillos bencénicos (entre 1-4 anillos) y cuatro grupos carbonilo polares (**Fig. 2.7**). La solubilidad de estas moléculas depende esencialmente del tipo de sustituyentes en los nitrógenos de las imidas, y generalmente la síntesis de PDIs simétricas se puede lograr a través de un procedimiento de un solo paso, simple y eficiente.

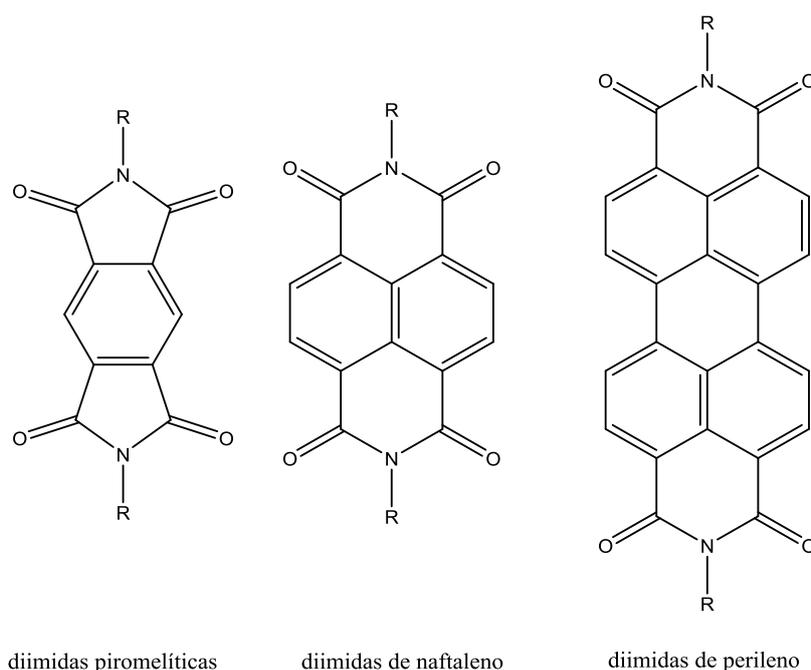


Fig. 2.7. Diimidas aromáticas.

En el campo de la química supramolecular el grupo de moléculas derivadas de las perilenbisimidas son ampliamente utilizadas por sus múltiples cualidades. Tienen aplicaciones como sensores, fotosensores y semiconductores, sin embargo para explotar completamente su potencial es esencial incorporarlos en materiales organizados que puedan ir más allá de los arreglos típicos en 1D, de ahí el interés en estudiar sus propiedades en conjunto con nanomateriales magnéticos.

⁴⁹ Bhosale, S. V.; Jani, C. H.; Langford, S. J. Chemistry of Naphthalene Diimides. *Chem. Soc. Rev.* 37, 331–342.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

2.2. OBJETIVOS

Teniendo presente las características físicas y químicas de los nanomateriales magnéticos, y las moléculas semirrígidas en su superficie, en este proyecto se decidió estudiar la capacidad del conjunto híbrido FeNP-espaciador como posible receptor de compuestos policíclicos, PAHs. Así se plantearon los objetivos específicos que se detallan a continuación.

- a. Sintetizar y caracterizar nanopartículas magnéticas de óxido de hierro (Fe_3O_4) y funcionalizar con espaciadores semirrígidos.
- b. Sintetizar y caracterizar nuevos espaciadores/receptores semirrígidos. La síntesis tiene como objetivo agregar en los extremos del espaciador un *linker* para el posterior acoplamiento a la nanopartícula magnética.
- c. Evaluar la capacidad de los nuevos materiales híbridos para reconocer y retener PAHs en diferentes medios.
- d. Cuantificar la cantidad de PAHs retenidos por los nuevos materiales híbridos (FeNP-espaciador) mediante análisis de HPLC.
- e. Estudiar la selectividad de cada tipo de FeNP-espaciador entre una mezcla de diferentes PAHs.

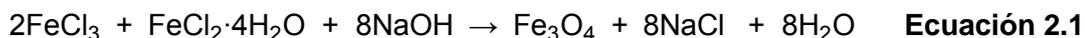
2.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE

HIERRO

2.3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Para este proyecto, se eligió la síntesis de nanopartículas magnéticas siguiendo el método de co-precipitación, ya que es el camino más sencillo y eficiente de conseguir nanopartículas en medio acuoso.

La síntesis se lleva a cabo a partir de una mezcla de tricloruro de hierro y dicloruro de hierro tetrahidratado disueltos en agua, en una atmósfera inerte, y con goteo constante de hidróxido de sodio 1N (**Ecuación 2.1**). La mezcla se agita vigorosamente para favorecer la formación de nanopartículas de menor diámetro y uniformidad. Con este método se obtienen nanopartículas con un diámetro promedio de 40 nm.



Al término de la síntesis, las FeNP se lavan y se dispersan en MeOH para su uso posterior. Estas nanopartículas están recubiertas en su superficie por grupos hidroxilo (-OH) lo cual favorece la posterior funcionalización de su superficie sin necesidad de pasos intermedios para eliminar otros surfactantes (ácido oleico, oleilamina, PEG, etc...). Esta característica representa una ventaja estratégica frente a otras síntesis de nanopartículas magnéticas.

La caracterización de las nanopartículas magnéticas se basó principalmente en la técnica de FTIR por ser esta la más sencilla y fácil. También se utilizaron para la caracterización las técnicas como: RDX, SEM, AFM, DLS, Potencial Z y Superficie específica BET.

Los espectros de IR para las nanopartículas de Fe_3O_4 sin funcionalizar muestran pocas bandas (**Fig. 2.8a**), entre ellas podemos observar la presencia de la banda más importante para este tipo de materiales magnéticos a $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda es debida a las vibraciones de tensión típicas entre Fe-O-Fe, dentro de la mezcla de óxidos de hierro que forman el núcleo magnético. También se pueden observar bandas de menor intensidad a $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones de grupos hidroxilos en la superficie de la nanopartícula. Finalmente, se observa una banda de gran intensidad a

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

3400 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de moléculas de agua absorbidas por la muestra.

El espectro de difracción de rayos X (**Fig. 2.8b**) nos confirma la correcta formación del nano material magnético, pues el patrón del Fe_3O_4 coincide con la muestra analizada. Se pueden apreciar en el espectro de la muestra de FeNP, los picos que coinciden con los planos reticulares propios de la magnetita (220) (311) (400) (422) (511) (440).⁵⁰ El espectro se obtuvo con un ángulo $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$.

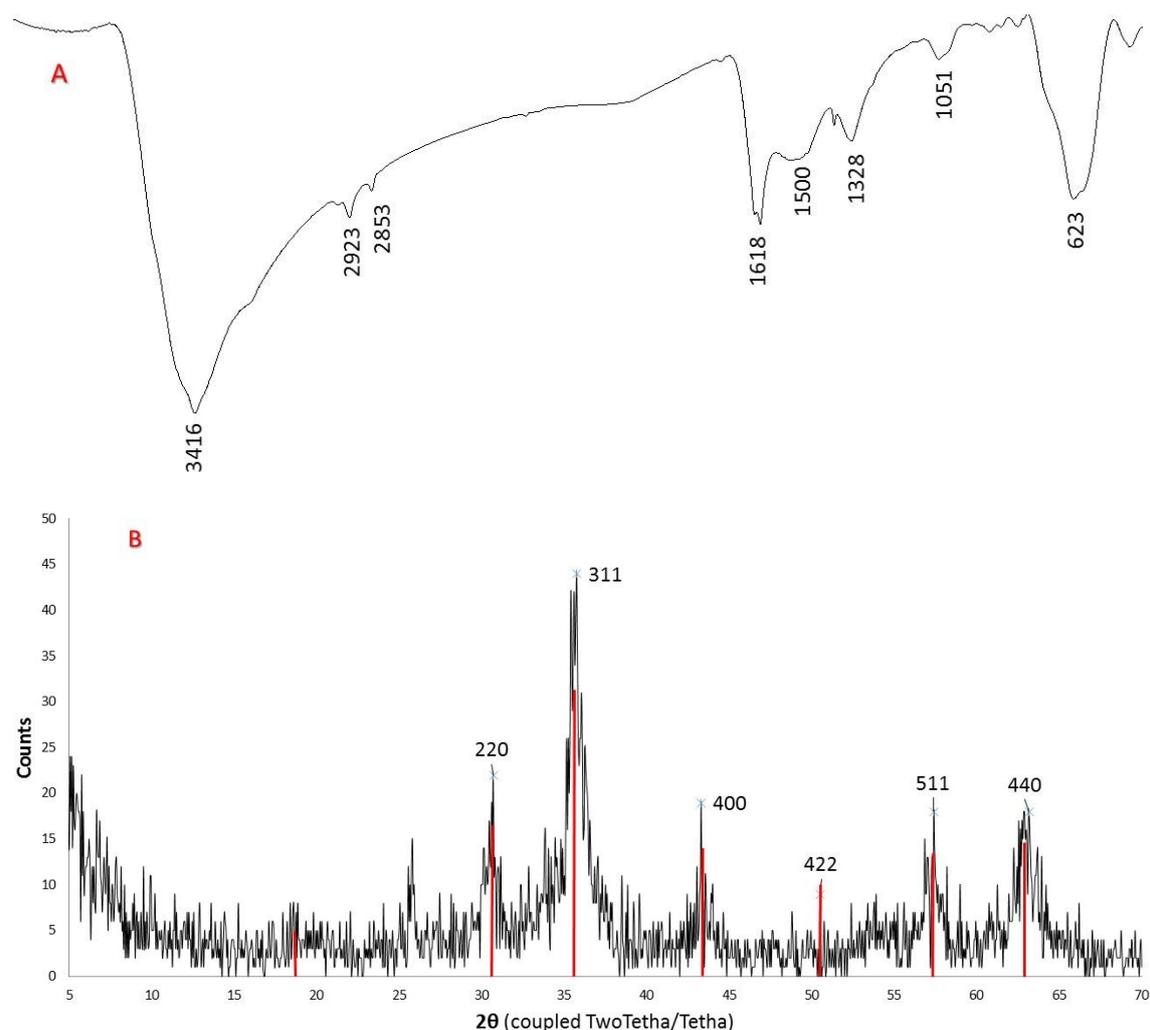


Fig. 2.8. Espectros de IR(a) y XRD (b) de Nanopartículas de Fe_3O_4 .

Con respecto al tamaño y la forma de las FeNP, se obtuvieron micrografías por diferentes técnicas. A partir de la técnica de AFM (**Fig. 2.9**) se puede determinar que las

⁵⁰ Sun, S.; Zeng, H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204–8205.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

FeNP son prácticamente esféricas, con diámetros promedio de 37,536 nm en el plano horizontal, y de 36,780 nm en el plano vertical.

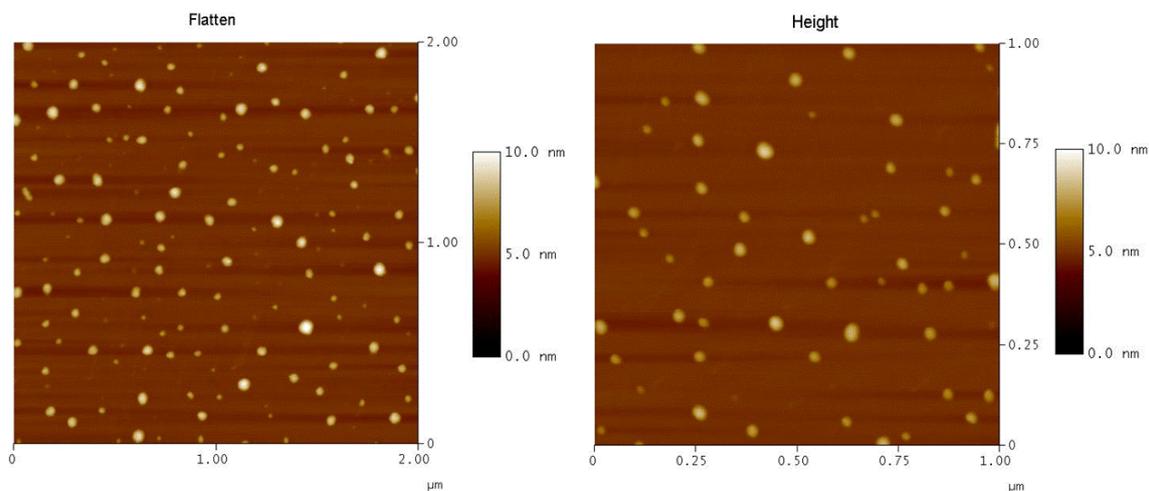


Fig. 2.9. Micrografías de AFM de nanopartículas de Fe_3O_4 sin funcionalizar en dos planos diferentes.

Las micrografías obtenidas por SEM (**Fig. 2.10**) muestran claramente FeNP uniformemente esféricas y con un diámetro promedio de 40 nm.

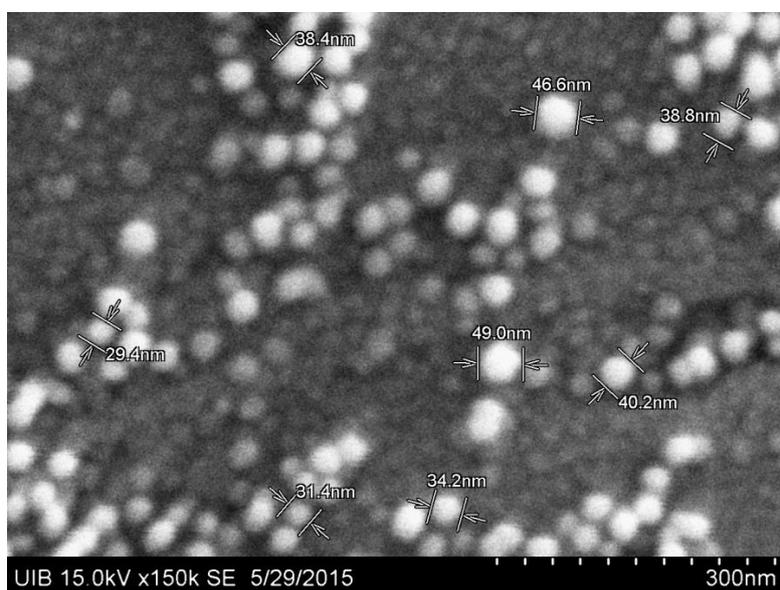


Fig. 2.10. Micrografía de SEM de nanopartículas de Fe_3O_4 sin funcionalizar.

El análisis termogravimétrico (ATG) de estas FeNP (**Fig. 2.11**) presenta una sola curva de pérdida de peso a una temperatura de 250 °C. La muestra llega a perder un 9,739% del peso total, del cual un 4,996% se considera como pérdida de disolventes y/o agua que pudieran quedar atrapados en la muestra. El resto de la masa perdida 4,743% corresponde a la pérdida de los grupos hidroxilos en la superficie.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

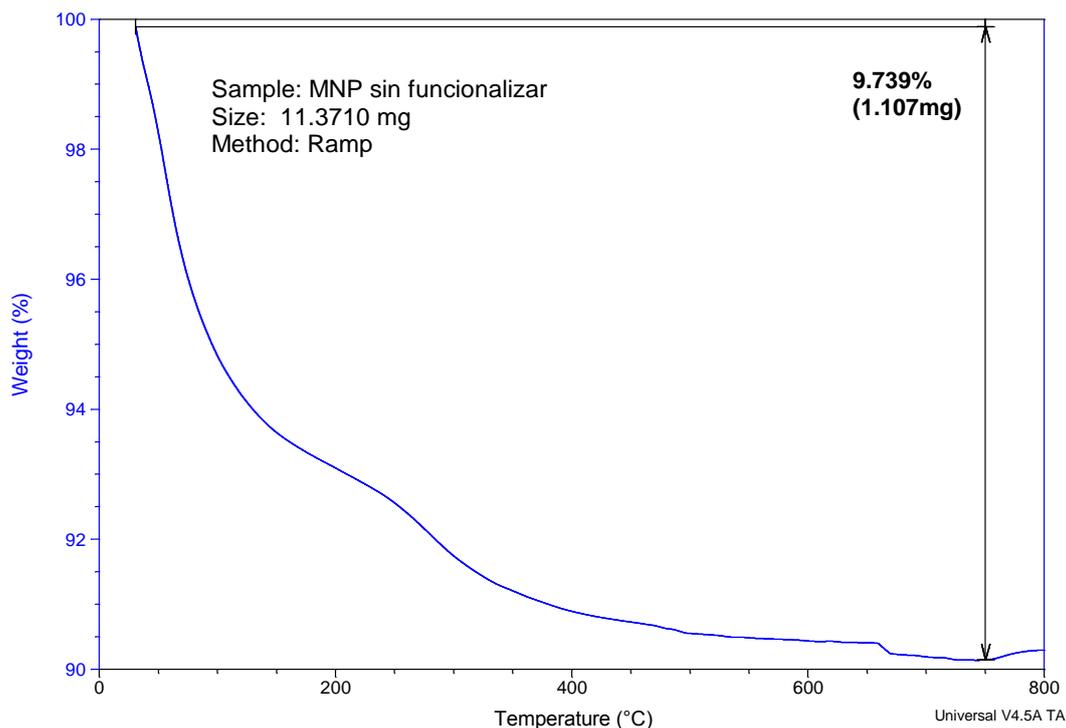


Fig. 2.11. Análisis termogravimétrico de las FeNP sin funcionalizar.

El análisis de DLS (**Fig. 2.12a**) muestra el diámetro hidrodinámico promedio de una muestra de FeNP sin funcionalizar el cual es de 285,4 nm, con un índice de polidispersidad (Pdl) de 0,248, y un 97,9 % de abundancia de FeNP sin aglomerarse, también se puede apreciar una fracción muy pequeña del 2,1% correspondiente a los agregados que se llegan a formar. El análisis de potencial Z (**Fig. 2.12b**) reporta un valor de -24,0 mV. Ambos análisis se realizaron en H₂O destilada a 25 °C.

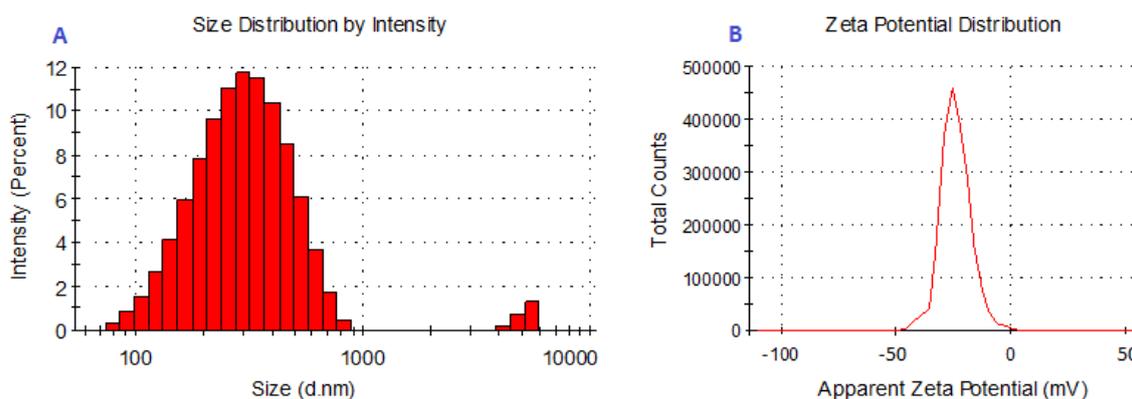


Fig. 2.12. (A) Histograma de distribución de DLS para las FeNP sin funcionalizar. (B) Diagrama de potencial Z para las FeNP sin funcionalizar.

La superficie específica BET determinada para estas FeNP es de 181,13 m²/g, con un diámetro de poro de 9,4 nm y un máximo de adsorción de N₂ de 258 cm³/g. Los

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

análisis fueron realizados en presencia de N₂ como gas adsorbente, siguiendo un método basado en isotermas de adsorción/desorción a 77K. Es importante resaltar que los valores de superficie específica para este tipo de materiales tiene un rango normal que va de 50 a 200 m²/g, por lo que se puede asegurar que tenemos un material de partida con una excelente capacidad de funcionalización y/o adsorción.^{51,52,53}

Aun cuando se tiene una buena estabilidad de las FeNP en MeOH, es conveniente que no se conserven demasiado tiempo en dispersión, ya que por la naturaleza del material, con el tiempo tienden a agregarse y descomponerse en otros óxidos de hierro. Es preferible trabajar con FeNP que no tengan más de 2 semanas de antigüedad.

2.3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS NO MAGNÉTICAS

Además de la síntesis de nanopartículas magnéticas, en las que se basa la mayor parte de este proyecto, se realizaron síntesis de nanomateriales a base de óxidos de hierro no magnéticos, tales como la hematita (α -Fe₂O₃). El interés en estos materiales surgió por la capacidad que tienen de formar estructuras fractales bi y tridimensionales.

Una de las principales ventajas de los nanomateriales, es la gran superficie específica que tienen en comparación con materiales tradicionales, y dicha superficie se puede ver incrementada aún más, al tener estructuras ramificadas o extendidas.

Para la síntesis de estas nanoestructuras se optó por un método de deshidratación de ferricianuro de potasio, donde los iones del ferricianuro se utilizan como única fuente de hierro para la generación de iones Fe³⁺. El mecanismo de reacción para la formación de α -Fe₂O₃, se inicia con la disociación débil del K₃[Fe(CN)₆], posteriormente los iones Fe³⁺ se hidrolizan en la disolución acuosa para formar FeO(OH) o Fe₂O₃·H₂O, el cual se descompone finalmente para formar los cristales de α -Fe₂O₃ (**Esquema 2.2**).⁵⁴

⁵¹ Chen, P.-J.; Hu, S.-H.; Hsiao, C.-S.; Chen, Y.-Y.; Liu, D.-M.; Chen, S.-Y. Multifunctional Magnetically Removable Nanogated Lids of Fe₃O₄-capped Mesoporous Silica Nanoparticles for Intracellular Controlled Release and MR Imaging. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2535-2543.

⁵² Liu, Y.; Liu, P.; Su, Z.; Li, F.; Wen, F. Attapulgitite-Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles via Co-Precipitation Technique. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 2020-2025.

⁵³ Hu, J.; Lo, I. M. C.; Chen, G. Comparative Study of Various Magnetic Nanoparticles for Cr(VI) Removal. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *56*, 249-256.

⁵⁴ He, K.; Xu, C. Y.; Zhen, L.; Shao, W. Z. Fractal Growth of Single-Crystal α -Fe₂O₃: From Dendritic Micro-Pines to Hexagonal Micro-Snowflakes. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 739-742.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular



Esquema 2.2. Esquema de síntesis de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Se utilizaron dos vías sintéticas para la formación de αFeMP (nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En la primera o “tradicional”, la disolución de ferricianuro de potasio, se hizo reaccionar dentro de un tubo cerrado herméticamente, con el fin de aumentar la presión interna del medio, y se llevó a ebullición con agitación constante durante 2 días.⁸ Al término de la reacción, el producto fue centrifugado y lavado con H_2O y EtOH absoluto. La segunda técnica se llevó a cabo dentro de un reactor microondas en un tubo cerrado herméticamente, a una temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 horas, llegando a presiones de hasta 6 bar.

Las nanopartículas obtenidas (αFeMP), se caracterizaron por SEM, XRD, FTIR, DLS, potencial Z y superficie específica BET.

Los espectros de IR obtenidos para las αFeMP (**Fig. 2.12**) nos muestran señales similares en ambos casos. Alrededor de 3400 cm^{-1} tenemos señales vibracionales que corresponden al agua fisisorbida en la superficie de las αFeMP , asimismo la presencia de una banda alrededor de 1640 cm^{-1} , está relacionada también con vibraciones de estiramiento de enlaces H-O del H_2O . Las bandas de estudio con más relevancia en estos espectros aparecen a 560 cm^{-1} (**Fig. 2.12a**) y 550 cm^{-1} (**Fig. 2.12b**), dichas bandas indican la presencia de enlaces Fe-O lo cual indica la correcta formación de las αFeMP .^{55,56} En la **Fig. 2.12a** se observa un pico residual alrededor de 900 cm^{-1} , que corresponde a EtOH que se ha quedado adsorbido sobre la nanopartícula.

El espectro de XRD de las αFeMP (**Fig. 2.12c**) muestra coincidencia con el patrón de magnetita, sin embargo, la poca cristalinidad de la muestra no permite tener un espectro más definido. Los picos que coinciden con los planos reticulares propios de la hematita son (104), (110), (113), (024), (116), (214) y (300). El espectro se obtuvo con un ángulo $2\theta = 5^\circ\text{-}70^\circ$.

⁵⁵ Umar, A.; Ahmad, R.; Hwang, S. W.; Kim, S. H.; Al-Hajry, A.; Hahn, Y. B. Development of Highly Sensitive and Selective Cholesterol Biosensor Based on Cholesterol Oxidase Co-Immobilized with $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ micro-Pine Shaped Hierarchical Structures. *Electrochim. Acta* **2014**, *135*, 396–403.

⁵⁶ Chen, D.; Wang, G.-S.; He, S.; Liu, J.; Guo, L.; Cao, M.-S. Controllable Fabrication of Mono-Dispersed RGO-hematite Nanocomposites and Their Enhanced Wave Absorption Properties. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5996–6003.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

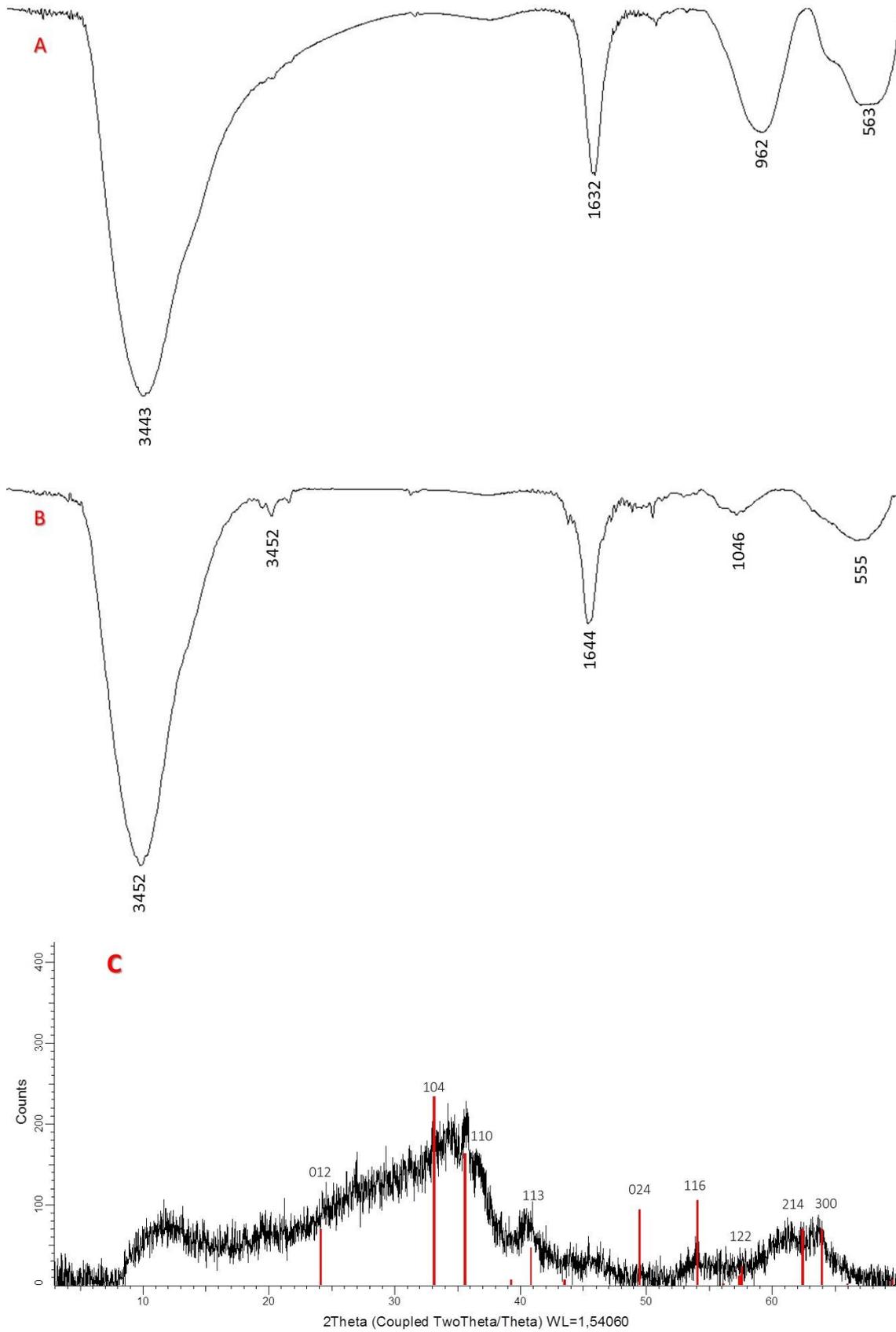


Fig. 2.12. Espectros de FTIR de (A) α FeMP sintetizadas por método tradicional (B) α FeMP sintetizadas vía microondas y (C) XRD de α FeMP.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

Las micrografías de SEM nos muestran las diferentes morfologías de las α FeMP, dependiendo de la ruta sintética que se utilizó en cada caso. En la **Fig. 2.13a** se pueden observar las α FeMP sintetizadas por la vía “tradicional” con un mezcla de tamaños que van desde los 80 nm hasta los 500 nm. Se encontraron estructuras con formas esféricas, bastones, triangulares y ligeramente ramificadas simulando *nanopinos*. La **Fig. 2.13b** nos muestra las α FeMP obtenidas por microondas, se puede apreciar una mayor uniformidad en las nanopartículas con estructuras esféricas ramificadas simulando *nanorosas* de 400 nm de diámetro en promedio.

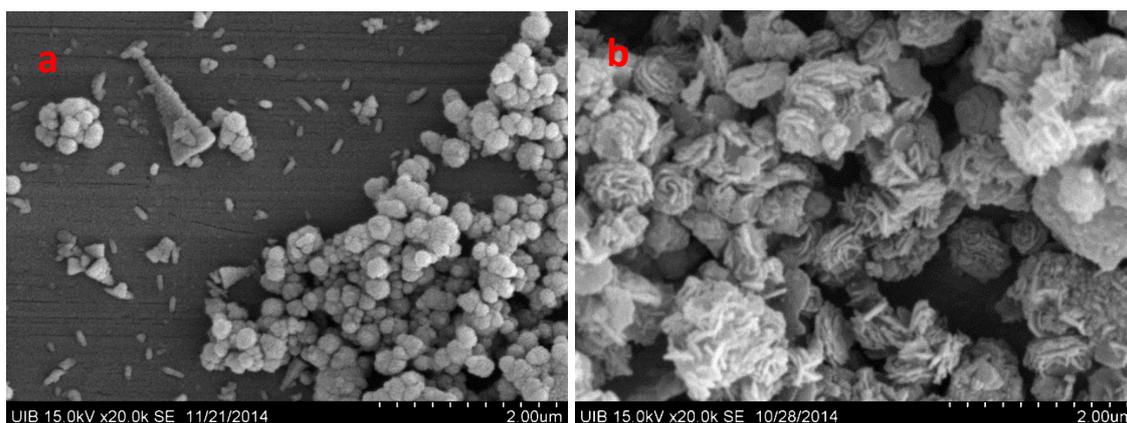


Fig. 2.13. Micrografías de TEM de α FeMP.

Los análisis de DLS se realizaron en H_2O destilada a $25\text{ }^\circ\text{C}$, y muestran un diámetro hidrodinámico promedio de 756 nm, con un Pdl de 0,051 y una abundancia del 100%, para las α FeMP sintetizadas por método “tradicional” (**Fig. 2.14a**); aquellas sintetizadas vía microondas (**Fig. 2.14b**), presentan un diámetro promedio de 520 nm, con un Pdl de 0,065 y una abundancia del 100% en dicha muestra. En el caso del potencial Z, (realizado en las mismas condiciones de DLS) se reporta un valor de 10,1 mV en ambos casos (**Fig. 2.14c**).

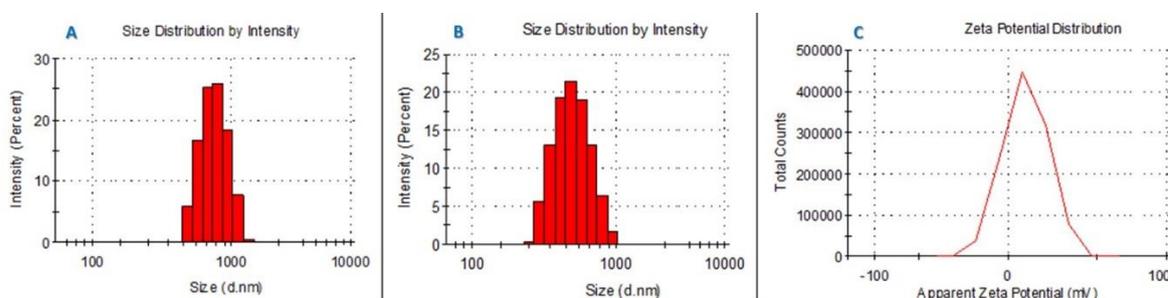


Fig. 2.14. Histograma de distribución de DLS para las α FeMP vía “tradicional”. (B) α FeMP vía microondas. (C) Diagrama de potencial Z para ambas muestras de α FeMP.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

El análisis termogravimétrico para estas nano estructuras (**Fig. 2.15**), muestra una única curva de pérdida de peso a una temperatura de 213 °C. La muestra pierde un total del 13,40% de su peso, del cual se desprende un 3,797% que corresponde a la fisiorción de agua y/o disolventes sobre la superficie de las partículas. El 9,603% restante de la masa perdida corresponde a la pérdida de los grupos hidroxilos en la superficie.

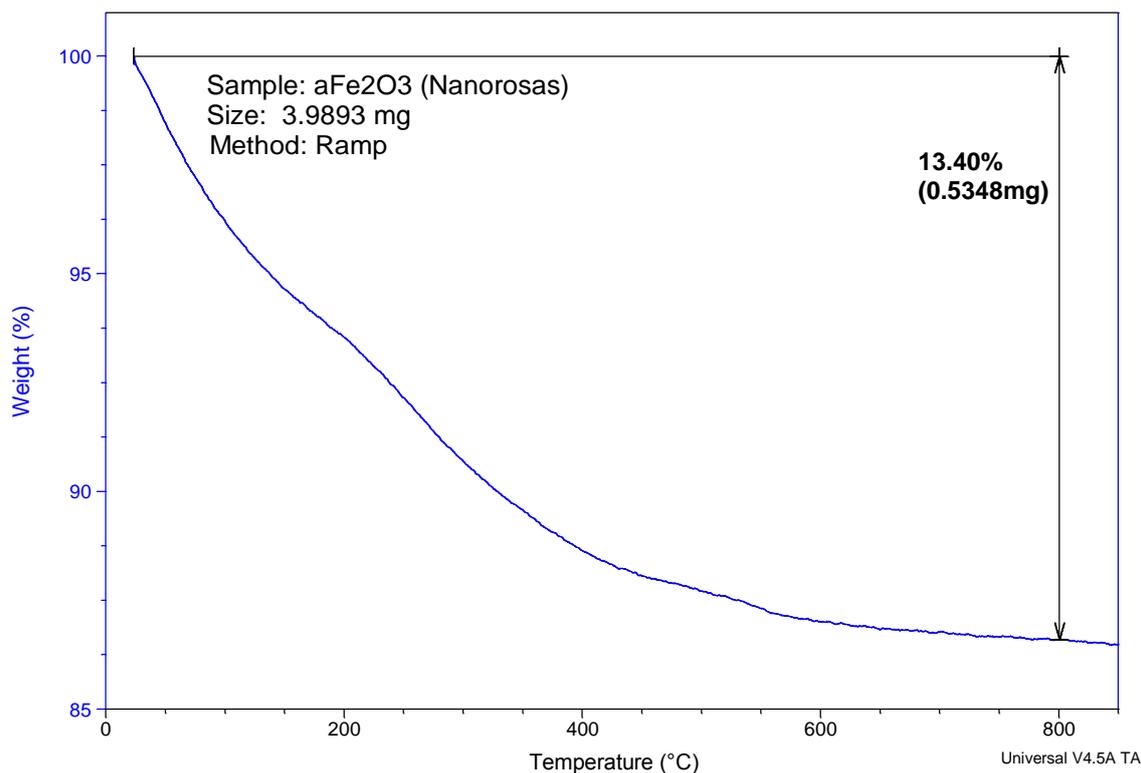


Fig. 2.15. Análisis termogravimétrico de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ sin funcionalizar.

Con respecto a la superficie específica BET de estas nanoestructuras, los estudios realizados muestran una superficie de 49,219 m^2/g , un diámetro de poro promedio de 14,5 nm y logran adsorber un máximo de 100 cm^3/g .

La síntesis de estas nano o microestructuras de óxidos de hierro resulta muy interesante por las ramificaciones que estas presentan, sin embargo la formación de estructuras dendríticas o fractales, se asocia a situaciones alejadas del equilibrio termodinámico, donde las fuerzas motrices pueden llegar a formar pequeños cristales o estructuras con conformaciones aleatorias. Otros aspectos que hicieron descartar estas nano estructuras para seguir con su investigación, fue su gran volumen que deja por debajo el límite de tamaño de las nano estructuras funcionales, además la ausencia de magnetismo y una superficie específica menor que la reportada por las FeNP, son

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

motivos suficientes para decantarnos por las nanopartículas magnéticas en nuestros estudios posteriores.¹

2.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESPACIADORES SEMIRRÍGIDOS CON SISTEMAS π EXTENDIDOS

Los espaciadores sintetizados tienen dos objetivos principales. Evitar la lixiviación de las FeNP en dispersión acuosa o parcialmente acuosa, y aportar una amplia área de interacción en la superficie de la nanopartícula.

Para lograr la funcionalización de las FeNP, es necesario trabajar con moléculas con grupos hidroxilo libres capaces de coordinarse con los cationes Fe de la superficie de la nanopartícula para recubrir la superficie por coordinación con los cationes Fe de la superficie. Estas moléculas son conocidas como *linkers*, por su papel como puente (o unión) entre la nanopartícula y el ligando.⁵⁷ En este proyecto, se utilizaron la dopamina y el APTES (**Fig. 2.16**), ambas moléculas presentan una amina terminal necesaria para reaccionar y formar las moléculas *linker-espaciador*.

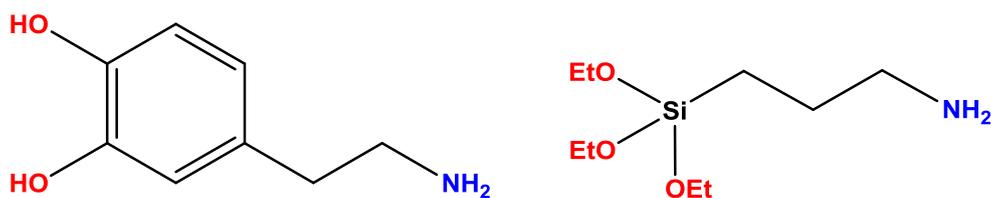


Fig. 2.16. Estructura química de las moléculas utilizadas como *linkers* para unir los espaciadores con las FeNP.

Una de las estrategias sintéticas más utilizadas en dianhídridos carboxílicos con sistemas π extendidos, es la formación de imidas o bisimidas, es por eso que la metodología general para la síntesis de estos espaciadores se basa en la fácil condensación de imidas cíclicas a partir del calentamiento de ácidos dicarboxílicos (o sus anhídridos correspondientes) y aminas primarias. La condensación se realiza a partir de 2 equivalentes de amina primaria y 1 equivalente de anhídrido carboxílico, tal y como se muestra en la **Fig. 2.17**.

⁵⁷ Yuen, A. K. L.; Hutton, G. a.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. The Interplay of Catechol Ligands with Nanoparticulate Iron Oxides. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 2545-2559.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

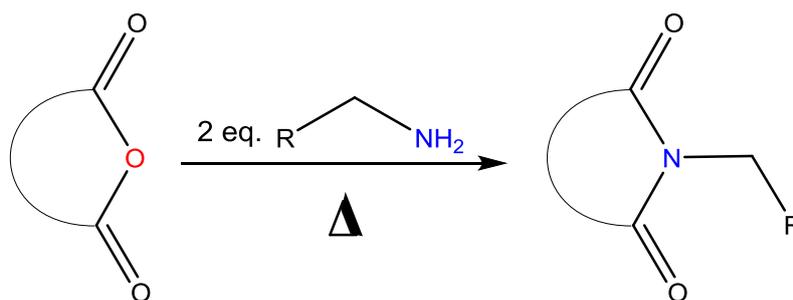


Fig. 2.17. Reacción general para la condensación de imidas.

Para la síntesis de los espaciadores se utilizaron, por una parte, un di-anhídrido simétrico, con el fin de obtener dos posibles puntos de anclaje con la superficie de las FeNP, o bien, un punto de anclaje más un extremo libre para interactuar con el disolvente o alguna otra molécula. También se preparó un espaciador tripodal, con tres *linkers* para aumentar las zonas de anclaje en la superficie de la FeNP. El disolvente utilizado en cada caso, se seleccionó en función de las características de cada compuesto.⁵⁸

2.4.1. SÍNTESIS DE ESPACIADORES SEMIRRÍGIDOS S1-S5.

Los compuestos basados en amidas e imidas aromáticas cíclicas, son comúnmente utilizados como unidades primarias de ensamblaje molecular tanto en materiales habituales como en materiales nanodimensionales. Las rutas sintéticas para la formación de amidas y bisimidas aromáticas han sido ampliamente estudiadas, y se encuentran descritas en la bibliografía.^{59,60, 61, 62, 63}

⁵⁸ Nath, J. K.; Baruah, J. B. Cyclic Aromatic Imides as a Potential Class of Molecules for Supramolecular Interactions. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8575–8595.

⁵⁹ Li, Y.; Zhou, Y.; Qi, B.; Gong, T.; Sun, X.; Fu, Y.; Zhang, Z. Brain-Specific Delivery of Dopamine Mediated by N,N-Dimethyl Amino Group for the Treatment of Parkinson's Disease. *Mol. Pharm.* **2014**, *11*, 3174–3185.

⁶⁰ Black, S. P.; Stefankiewicz, A. R.; Smulders, M. M. J.; Sattler, D.; Schalley, C. A.; Nitschke, J. R.; Sanders, J. K. M. Generation of a Dynamic System of Three-Dimensional Tetrahedral Polycatenanes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 5749–5752.

⁶¹ Würthner, F.; Saha-Möller, C. R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962–1052.

⁶² Singh, D.; Baruah, J. B. Structural Study on Solvates of Dopamine-Based Cyclic Imide Derivatives. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 768–777.

⁶³ Schneider, M.; Müllen, K. Hybrid Materials Doped with Covalently Bound Perylene Dyes through the Sol-Gel Process. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 352–362.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

A continuación se describen brevemente, en un par de figuras, las rutas sintéticas utilizadas en este trabajo. En las **Fig. 2.18** y **2.19** se esquematizan las rutas sintéticas utilizadas.

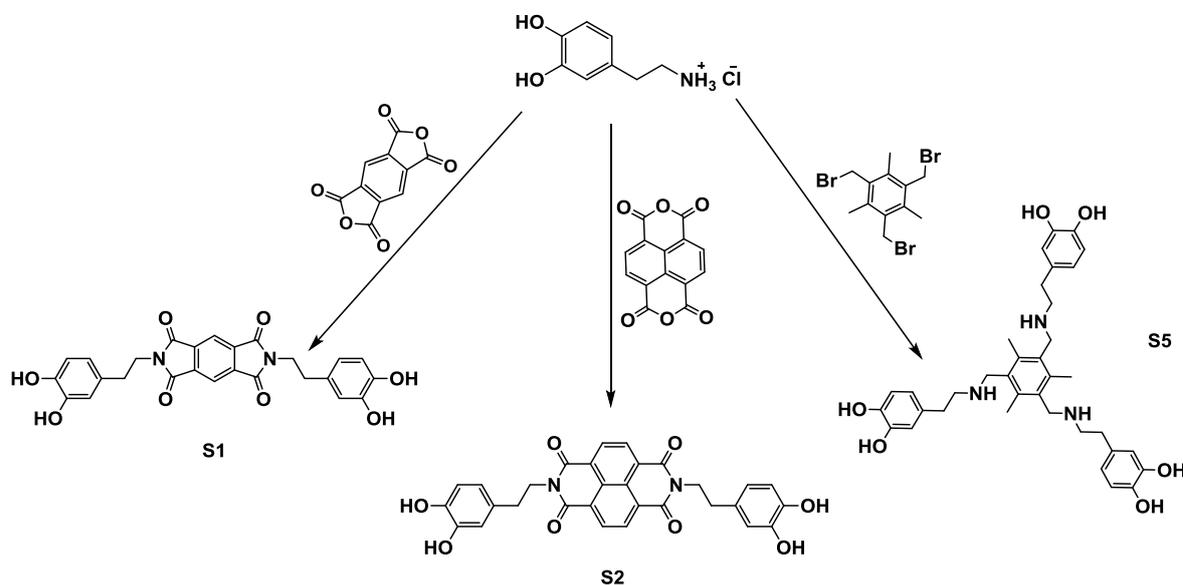


Fig. 2.18. Esquema sintético para los espaciadores S1, S2 y S5.

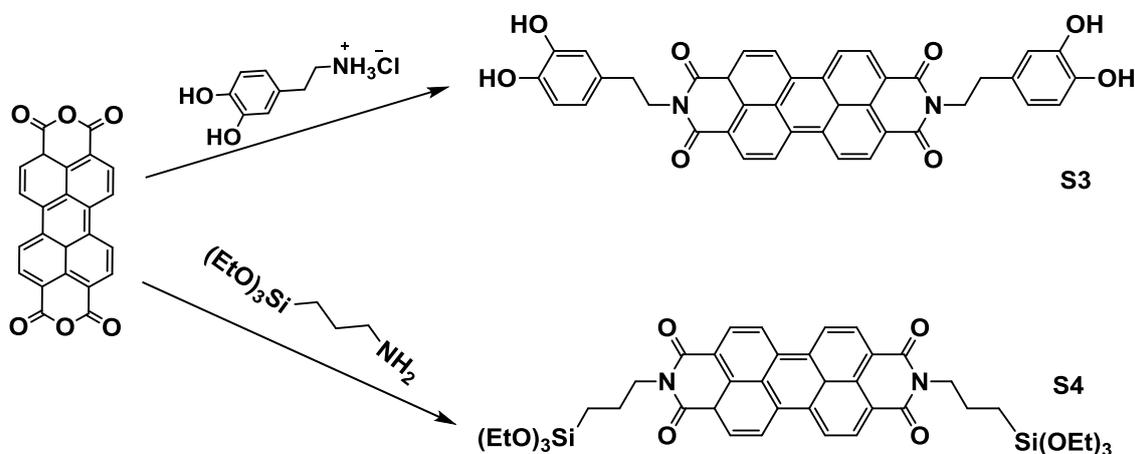


Fig. 2.19. Esquema sintético para los espaciadores S3 y S4.

En el primer esquema (**Fig. 2.18**) aparecen tres moléculas funcionalizadas con dopamina, dos de ellas (S1 y S2), se sintetizaron por medio de una reacción de condensación de imidas, partiendo del dianhídrido piromelítico en el caso de S1 y el dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico para S2; utilizando 2 equivalentes de dopamina por 1 equivalente del dianhídrido en cuestión. La síntesis de S1 se lleva a cabo utilizando ácido acético al 80% como disolvente, y para S2 se utiliza la DMF como disolvente.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

El tercer caso (S5), se trata de una molécula tripodal sintetizada a partir de 1,3,5-tris(bromometil)mesitileno como núcleo de partida, a la cual se han añadido tres moléculas de dopamina. La síntesis del producto final consta de cinco fases sintéticas, en primer lugar, la amina terminal de la dopamina es protegida con di-*tert*-butil dicarbonato (BOC), posteriormente la dopamina-BOC se hace reaccionar con 2 equivalentes de bromuro de bencilo para proteger los grupos hidroxilo. En tercer lugar, se lleva a cabo la desprotección de la amina mediante una reacción con ácido trifluoroacético. Posteriormente, 3 equivalentes del producto resultante con la amina desprotegida, se hacen reaccionar con 1 equivalente de 1,3,5-tris(bromometil)mesitileno. Como último paso de síntesis, se lleva a cabo una hidrogenación catalítica con 150 mg de Pd/C y en atmósfera de H₂, para eliminar los bencilos que protegen los grupos hidroxilos de las dopaminas.

La **Fig. 2.19** muestra el diagrama de síntesis de los espaciadores S3 y S4. En ambos casos se parte de 1 equivalente del dianhídrido 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico, para formar sus correspondientes bisimidias con 2 equivalentes de dopamina en el caso de S3, y 2 equivalentes de 3-aminopropil(etoxisilano) para S4. La síntesis de S3 fue llevada a cabo utilizando una mezcla de agua Milli-Q y DMF como disolventes. La síntesis de S4 se realizó utilizando EtOH absoluto anhidro como disolvente, con el fin de preservar el resto sililado.

Todos los espaciadores sintetizados en esta sección se obtuvieron en condiciones suaves, con rendimientos de moderados a altos. Los espectros generados de sus correspondientes caracterizaciones se presentan en la colección de espectros anexa.

2.4.2. CARACTERIZACIÓN DE ESPACIADORES SEMIRRÍGIDOS S1-S5

La caracterización de los espaciadores fue realizada por diferentes técnicas, tales como FTIR, RMN de ¹H, ¹³C, espectrometría de masas de alta resolución. En esta sección se analizan especialmente los espectros de IR, pues a través de ellos se puede caracterizar la conjunción entre FeNP-espaciador.

En la **Fig. 2.20** se muestra el espectro de IR para el espaciador S1. Entre las bandas más destacables, para esta molécula, observamos una banda intensa a 3399 cm⁻¹, que corresponde a las vibraciones de los enlaces H-O de la dopamina. A continuación aparece una banda a 1707 cm⁻¹ que se asocia con la vibración de tensión N-C=O de la imida formada, dicha banda está asociada con otra que aparece a 1610 cm⁻¹ y corresponde a la vibración de tensión de C=O de los grupos carbonilo de la imida.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

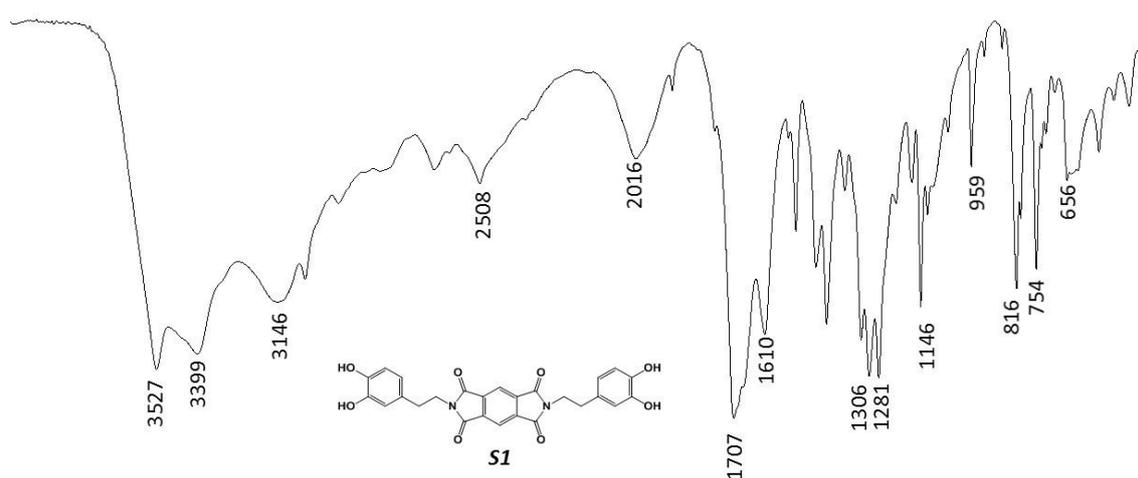


Fig. 2.20. Espectro de IR del espaciador S1.

Al analizar el espectro de IR del espaciador S2 (**Fig. 2.21**), se observan bandas similares, a 3386 cm⁻¹ tenemos una banda intensa que corresponde a las vibraciones de los enlaces H-O fenólicos de la dopamina, la banda intensa que aparece a 1654 cm⁻¹ se asocia con la vibración de tensión de los enlaces N-C=O de las imidas de la molécula, a continuación se encuentra una banda intensa a 1654 cm⁻¹ que se asocia a la vibración de tensión de los enlaces C=O. La banda de intensidad media que aparece a 768 cm⁻¹, se asocia con la vibración de tensión de enlaces C=C del naftaleno sustituido.

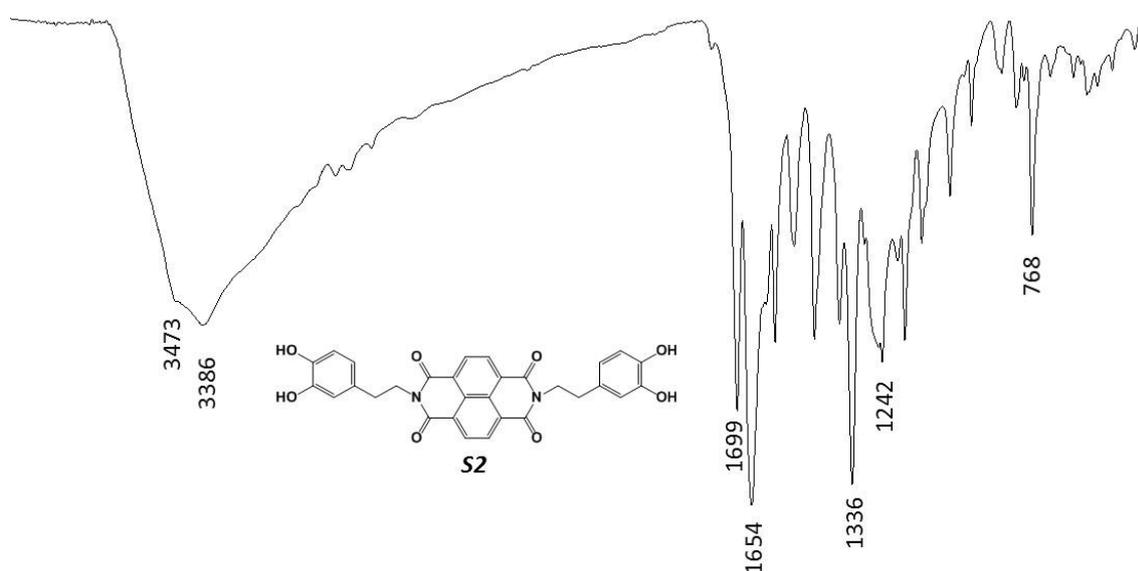


Fig. 2.21 Espectro de IR del espaciador S2.

En el caso del espaciador S3, el espectro de IR (**Fig. 2.22**) se aprecia al igual que en los casos anteriores, una intensa banda en 3442 cm⁻¹ asociada a la vibración del

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

enlace O-H fenólico. En 1716 cm^{-1} se aprecia una banda de intensidad media asociada a la vibración de tensión N-C=O de las imidas, la banda intensa que aparece en 1634 cm^{-1} se asocia con la vibración de los enlaces C=O de las imidas. Un par de bandas de intensidad media aparecen a 810 cm^{-1} y 768 cm^{-1} indican la presencia de enlaces C=C de los cinco anillos aromáticos en el centro de la molécula.

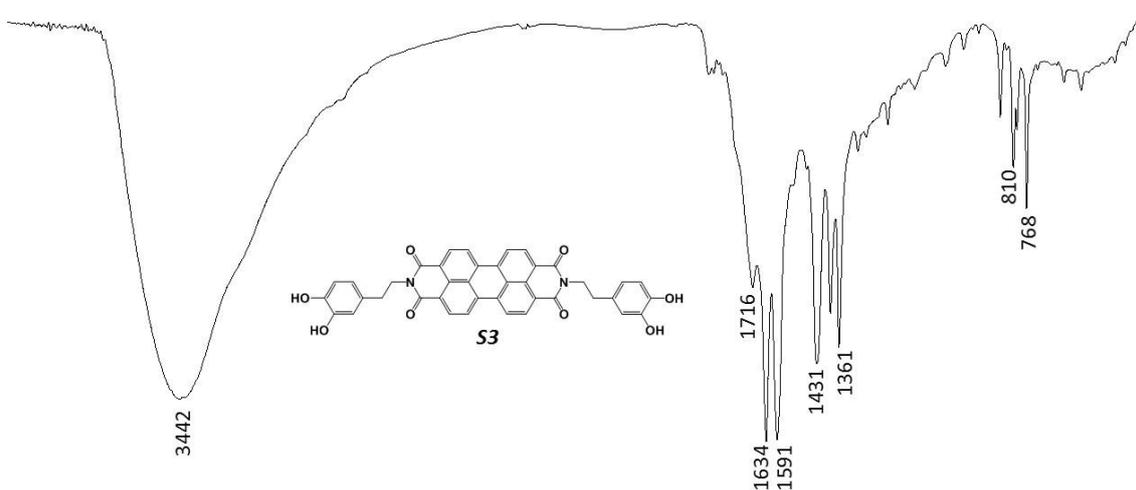


Fig. 2.22 Espectro de IR del espaciador S3.

En el caso del espaciador S4, tenemos un espectro de IR más complejo (Fig. 2.23). La banda vibracional O-H se presenta a 3442 cm^{-1} . En 2926 cm^{-1} aparece una banda de absorción intensa asociada a enlaces $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ del APTES, en 1685 cm^{-1} aparece la banda de tensión N-C=O de la imida. Las vibraciones de tensión del enlace Si-O, específicamente Si-O- CH_2 , se presentan como un doblete muy intenso entre 1102 y 1023 cm^{-1} . Las vibraciones de tensión de los dobles enlaces C=C se presentan entre 798 y 690 cm^{-1} .

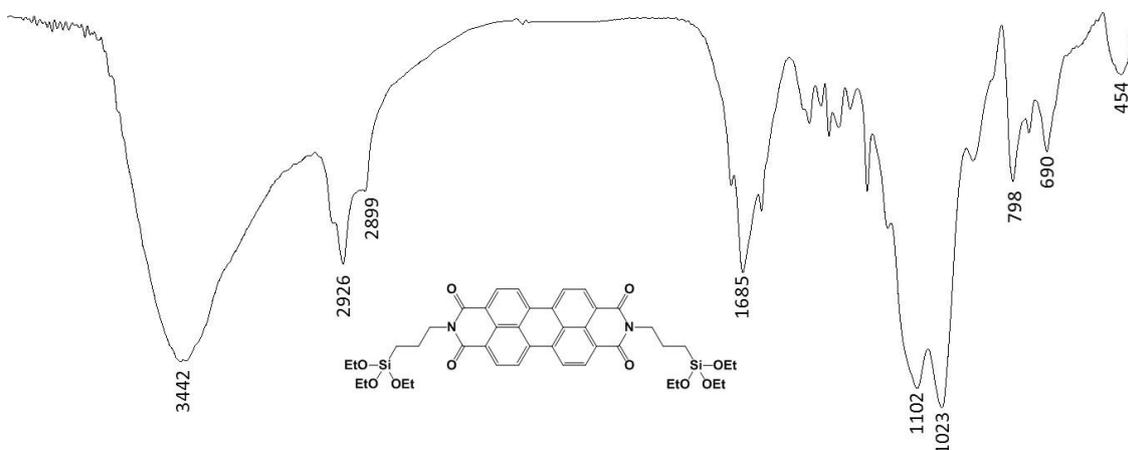


Fig. 2.23. Espectro de IR del espaciador S4.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

El último de los espaciadores sintetizados S5, presenta un espectro de IR (**Fig. 2.24**) muy similar a los anteriores, entre las bandas más destacables del espectro se observa a 2924 cm^{-1} una banda asociada a la presencia de los enlaces $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ de las tres moléculas de dopamina. Muy cerca de esta banda aparece otra a 2895 cm^{-1} que se asocia a la presencia de CH_3 en el mesitileno central. La vibración de tensión de los seis grupos -OH presentes en la molécula, se manifiestan en una banda de gran intensidad a 3396 cm^{-1} . Finalmente, la presencia de aminas primarias se confirma con la presencia de bandas de vibracionales de deformación de tipo N-H de aminas, en 1496 y 1454 cm^{-1} .

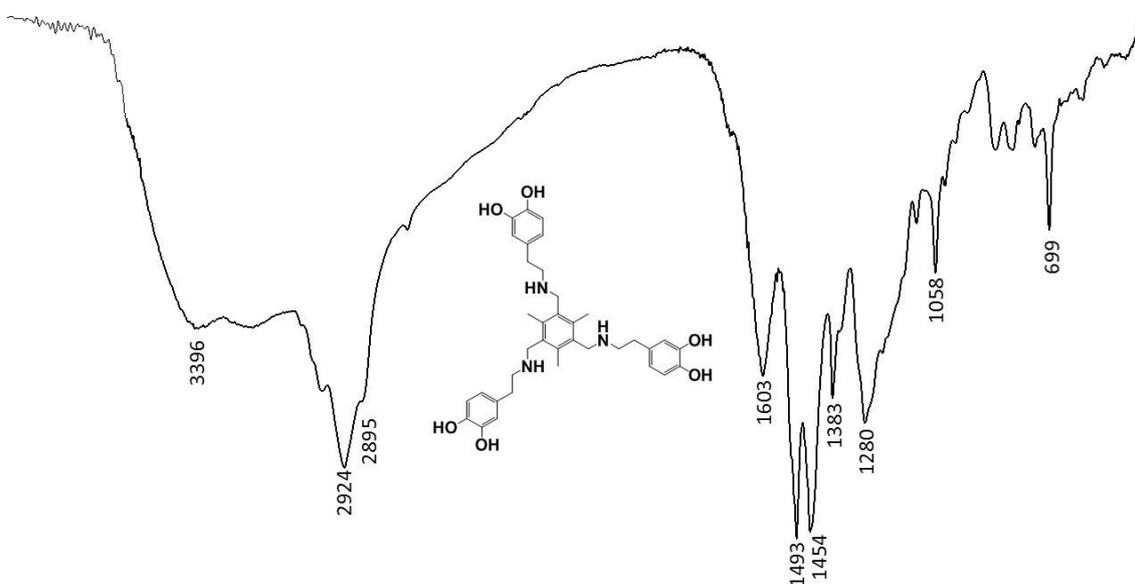


Fig. 2.24 Espectro de IR del espaciador S5.

Es importante determinar las principales bandas de absorción de los espaciadores sintetizados ya que a partir de ellas podrá confirmarse la correcta funcionalización de las nanopartículas magnéticas.

2.4.3. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS CON ESPACIADORES SEMIRRÍGIDOS

La metodología utilizada para funcionalizar las FeNP, consiste en el intercambio de surfactantes sobre la superficie de las mismas. En el caso de estas FeNP, se encuentran recubiertas únicamente por grupos -OH , por lo que el intercambio será mucho más fácil y homogéneo que con otro tipo de surfactantes. Tal y como se muestra en la **Fig. 2.25**, las FeNP, se pusieron en contacto con la disolución correspondiente de cada uno de los espaciadores previamente sintetizados.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

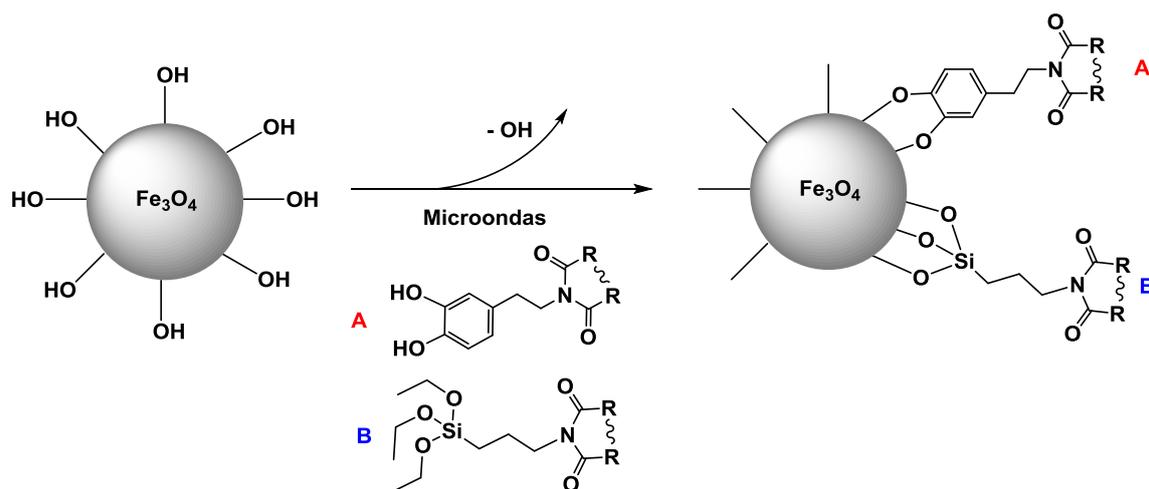


Fig. 2.25. Esquema sintético para la funcionalización de FeNP con espaciadores semirrígidos S1-S3, S5 (A) y S4 (B).

Las FeNP después de su síntesis, se conservan en MeOH para evitar su oxidación y agregación, sin embargo, antes de funcionalizar es recomendable sonicar por ultrasonidos durante 10 minutos para romper los agregados que puedan haberse formado durante el tiempo de reposo.

El intercambio de ligandos es relativamente fácil de lograr cuando estos se encuentran perfectamente disueltos. La funcionalización se da entre los grupos hidroxilo de la dopamina, o los grupos etoxilo de la etoxisililamina (APTES) que forman un enlace covalente con los iones Fe superficiales.

Para la funcionalización se utilizó H₂O como disolvente en todos los casos, añadiendo una gota de NaOH 1N, pH \geq 8,0; excepto para el espaciador S4, donde se utilizó exclusivamente EtOH como disolvente. En todos los casos, la mezcla de reacción se introduce en un tubo de microondas con un agitador magnético, este se cierra herméticamente y se coloca en un reactor microondas durante 30 minutos. Al término de la reacción, las FeNP funcionalizadas, se separaron magnéticamente y se lavaron repetidamente con H₂O para eliminar los restos que no reaccionaron.

A continuación se realizaron pruebas de dispersión de las diferentes nanopartículas funcionalizadas en agua. De los resultados obtenidos del análisis del potencial Z, se pudo determinar que los nuevos materiales S1, S2, S3 y S5 presentan dispersiones muy estables en este medio manteniéndose en dispersión, en algunos casos, hasta dos semanas. Este nivel de estabilidad se debe en gran parte a la naturaleza de los surfactantes y espaciadores elegidos, pero también al gran número de moléculas que recubren la superficie de la nanopartícula. Por la propia naturaleza de S4, este no se

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

logró dispersar, FeNP-S4, en H₂O, en su lugar se intentó dispersar en EtOH, sin embargo la estabilidad de la suspensión no resultó ser muy duradera.

Hay que destacar que en esta investigación, se logró funcionalizar las FeNP correctamente para cada uno de los casos propuestos gracias a la metodología utilizada, ya que el uso de un reactor microondas permite un incremento en la presión interna del medio de reacción, mejorando considerablemente la inserción de sustituyentes en la superficie de la FeNP. Otro punto importante, es la presencia de uno más grupos –OH que quedan libres en los espaciadores, lo que permite crear puentes de hidrógeno con el agua, y mejorar la dispersión de los nanomateriales magnéticos en este medio.

2.4.4. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS CON ESPACIADORES SEMIRRÍGIDOS

La caracterización de los materiales se basó principalmente en la técnica de FTIR por ser la más sencilla y fácil, también se realizaron análisis de XRD, SEM, DLS, Potencial Z y Superficie específica BET. La técnica más sencilla e importante para determinar la correcta funcionalización de las FeNP es el IR. Al conocer las bandas de absorción más importantes y representativas de los reactivos, la caracterización del producto resulta mucho más sencilla.

En los espectros de IR obtenidos de los productos se buscan esencialmente dos bandas de absorción para confirmar la conjugación de los productos, aquella banda que indique la presencia del material magnético y aquella que demuestre la presencia inequívoca del espaciador utilizado.

Para el caso del primer espaciador, se pueden apreciar en el espectro de la nanopartícula funcionalizada FeNP-S1 (**Fig. 2.26**) un par de bandas de absorción muy intensas en 1710 y 1631 cm⁻¹ que corresponden a las imidas del espaciador S1, asimismo se pueden apreciar las bandas magnéticas de la FeNP a 636 y 585 cm⁻¹. Es importante resaltar que las bandas antes mencionadas tienen una intensidad relativamente comparable, lo que permite prever un alto grado de funcionalización.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

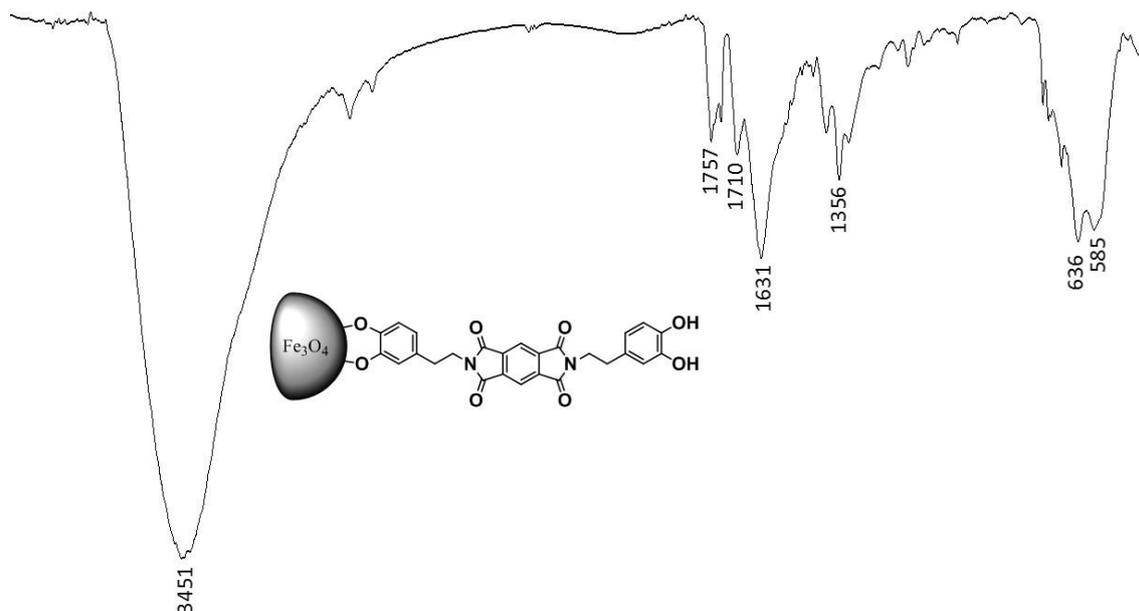


Fig. 2.26. Espectro de IR de FeNP-S1.

Para el caso del segundo espaciador, el espectro de IR del tándem FeNP-S2 (**Fig. 2.27**) se observan las bandas vibracionales de las imidas en el espaciador S2 las cuales aparecen a 1704 y 1655 cm⁻¹, también se distingue la banda Fe-O en 599 cm⁻¹. En este espectro de IR, las bandas correspondientes al espaciador son mucho más intensas que la de Fe-O, lo cual podría ser indicativo de un elevado grado de funcionalización.

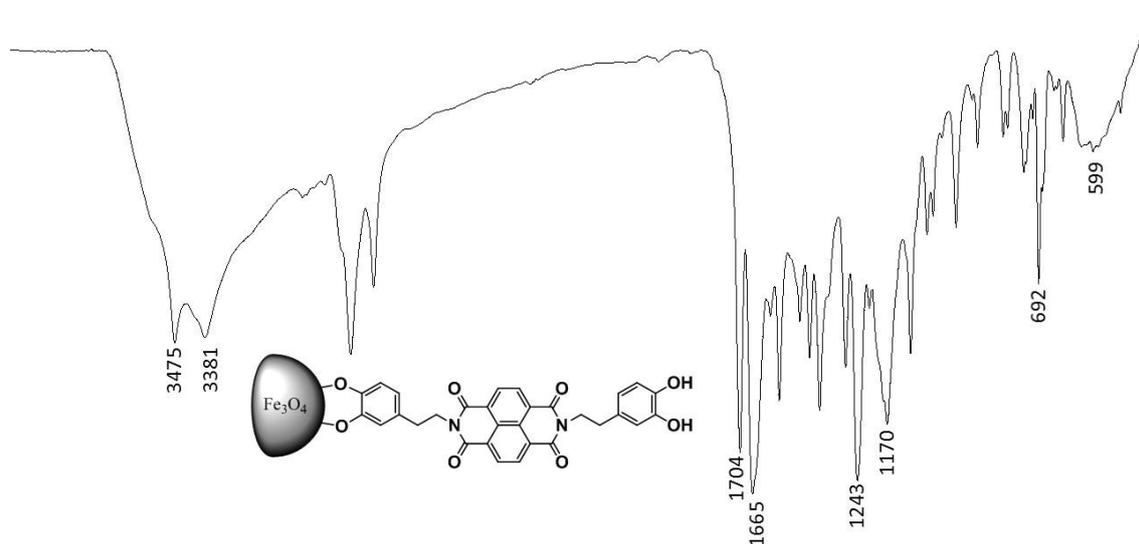


Fig. 2.27. Espectro de IR de FeNP-S2.

Al igual que en los casos anteriores, la funcionalización con el espaciador S3 se confirma a través de su espectro de IR mostrado en la **Fig. 2.28** Las bandas

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

vibracionales de las imidas, aparecen a 1637 y 1592 cm^{-1} con una intensidad visiblemente más alta que la de la banda Fe-O que aparece a 598 cm^{-1} .

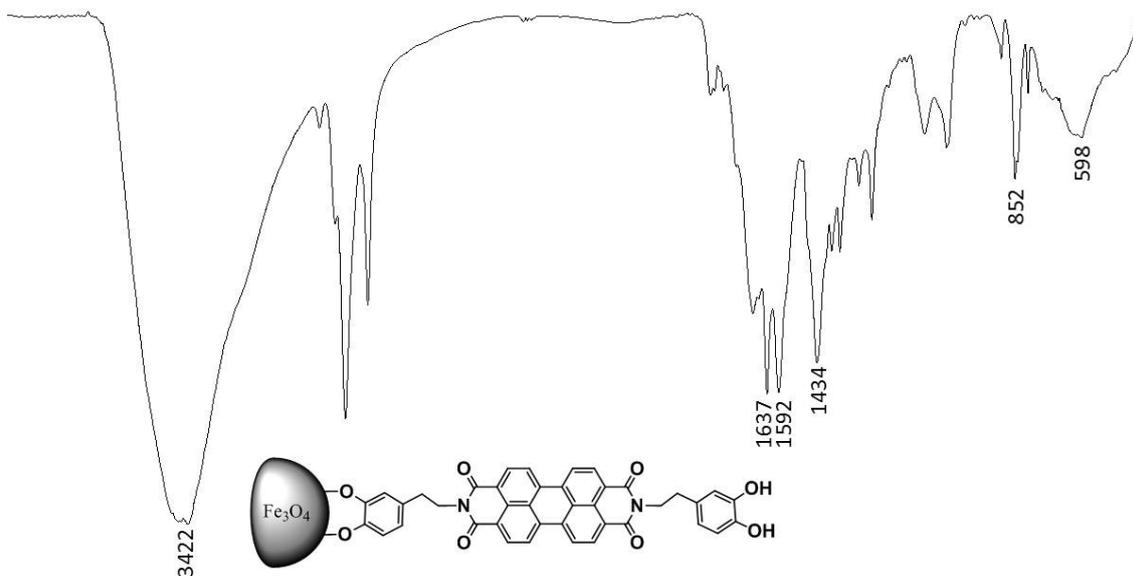


Fig. 2.28. Espectro de IR de FeNP-S3.

El caso del espaciador S4, es un caso muy particular, pues en su espectro de IR (**Fig. 2.29**) se pueden observar las bandas de vibración de Si-O en 1096 y 1023 cm^{-1} con una intensidad muy elevada, dejando la banda Fe-O en 628 cm^{-1} con una intensidad relativa más baja. La intensidad tan grande de las bandas de Si-O se debe a la formación de agregados o polímeros de silicio sobre la superficie de la nanopartícula, un proceso difícil de controlar y que puede llegar a ser perjudicial para los fines para los que se pretende utilizar este tipo de nuevo material.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

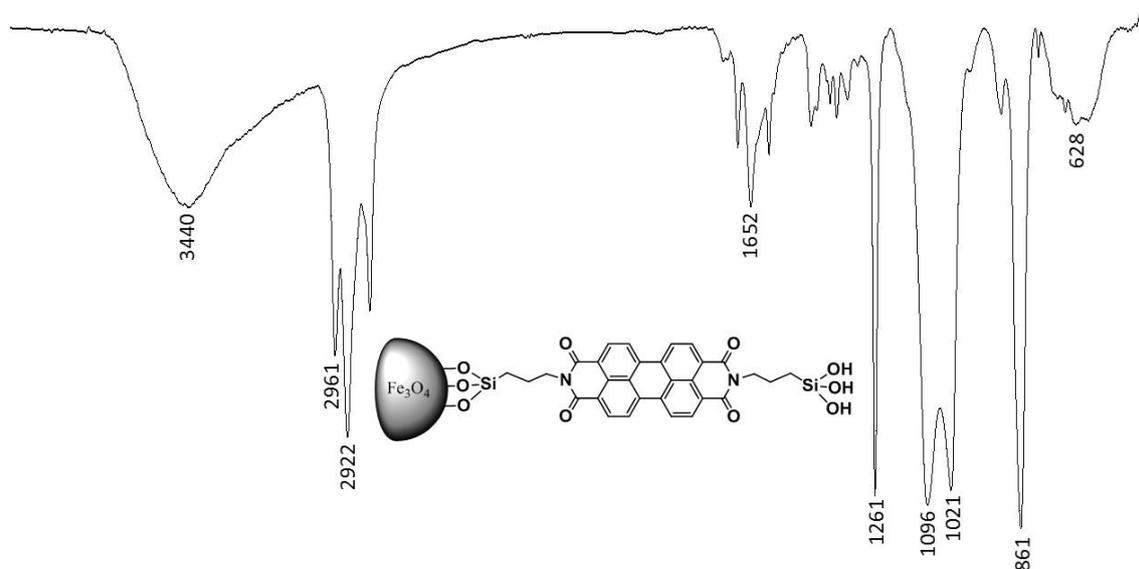


Fig. 2.29. Espectro de IR de las FeNP-S4.

Por último, la síntesis de FeNP-S5 presenta un espectro de IR (**Fig. 2.30**), con bandas de absorción a 1630 cm⁻¹ asociadas a la presencia de múltiples enlaces -OH, también se conservan las bandas propias de los enlaces -NH en 1479 y 1307 cm⁻¹, finalmente la presencia de la banda Fe-O en 593 cm⁻¹ confirma la conjunción de los productos.

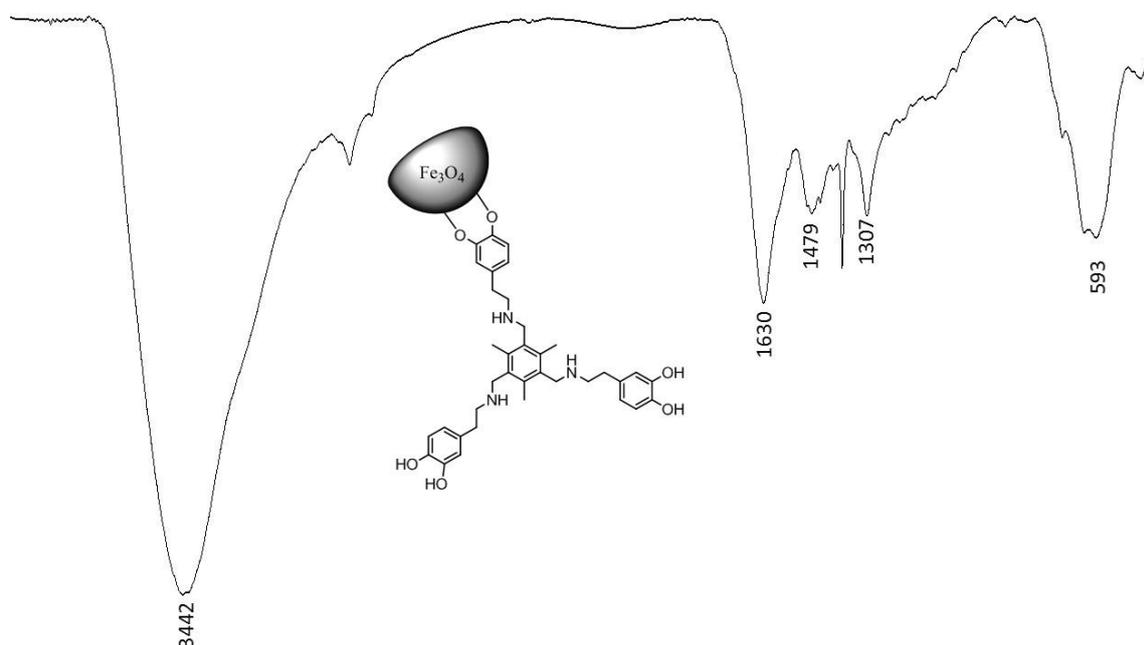


Fig. 2.30. Espectro de IR de las FeNP-S5.

Si bien la espectroscopía FTIR resulta ser la técnica más práctica para caracterizar estos nanomateriales magnéticos, es necesario complementar la caracterización a

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

través de otras técnicas analíticas. Los análisis de DLS resultan especialmente útiles para confirmar la funcionalización de las nanopartículas a través del cambio en el diámetro hidrodinámico que presentan las FeNP sin funcionalizar. En conjunto con los análisis de DLS se ha medido el potencial Z de cada muestra para determinar la capacidad de dispersión en H₂O.

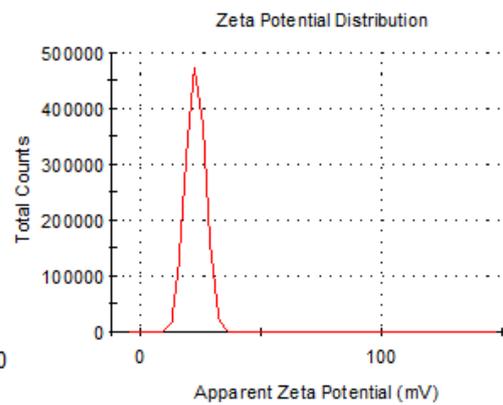
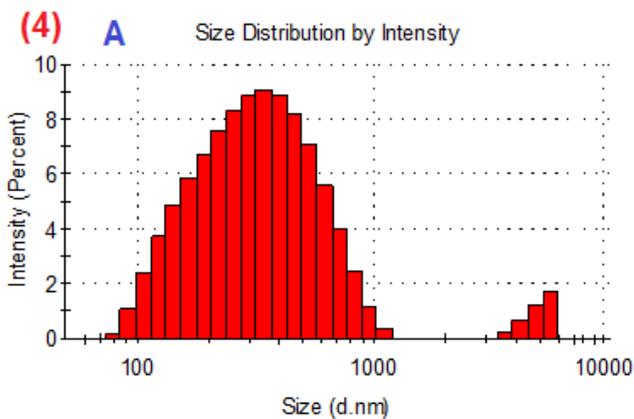
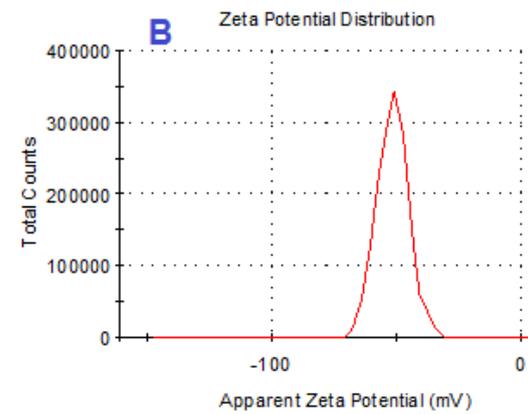
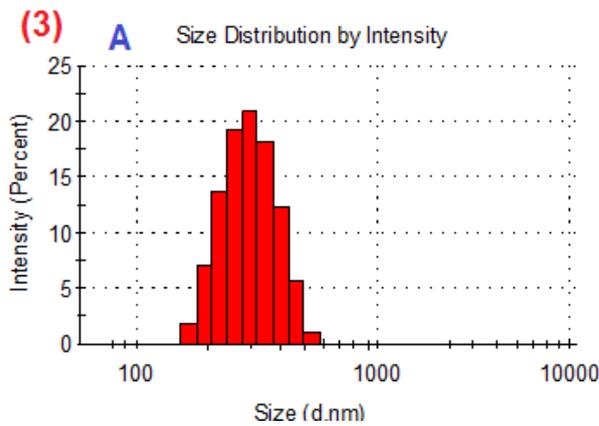
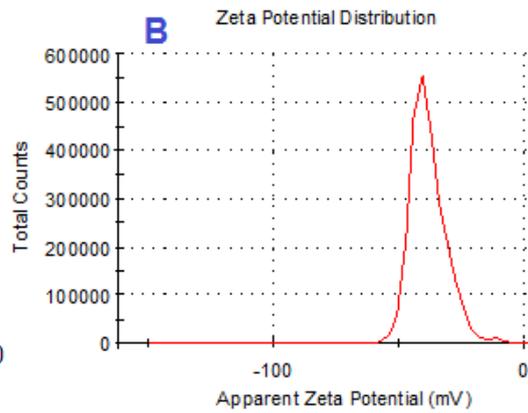
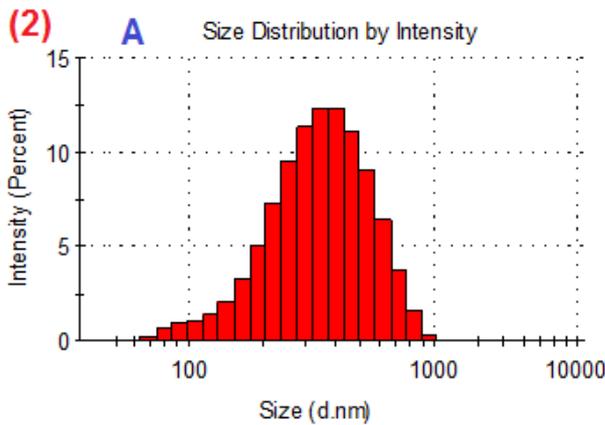
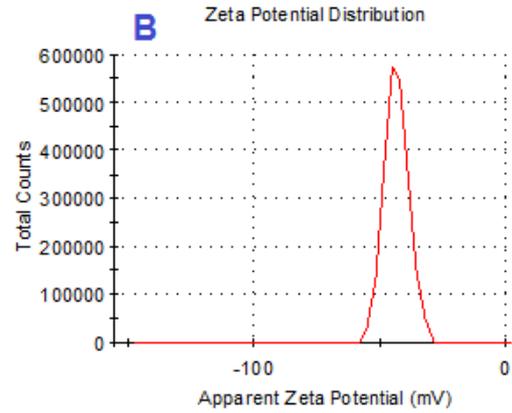
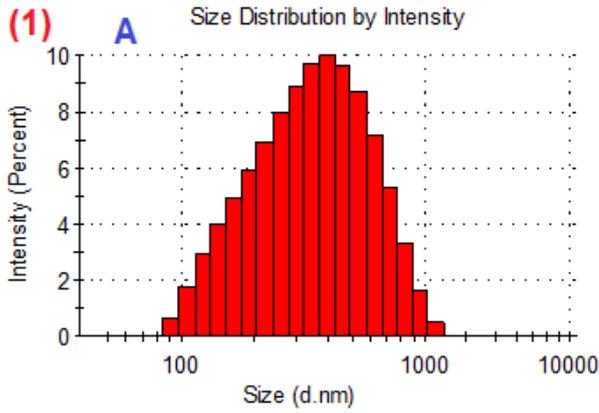
En las imágenes de la **Fig. 2.31** se presentan los histogramas correspondientes a las FeNP funcionalizadas. El tamaño promedio de los diámetros hidrodinámicos es superior al que presentan las FeNP sin funcionalizar y se va incrementando en función al tamaño de la molécula utilizada, los valores reportados para la serie de FeNP-S1 – FeNp-S5 son 295,0; 300,6; 335,2; 292,9 y 252,6 nm respectivamente. Todas las muestras presentaron un Pdl menor a 0,35 y un bajo índice de agregación. Los ensayos se realizaron en H₂O destilada a una temperatura de 25 °C. El análisis de DLS para el tándem FeNP-S4 muestra la presencia de un 3,8% de agregados o polímeros de con un diámetro hidrodinámico promedio de 300 μm, esto debido a la presencia de restos APTES en la molécula espaciadora que tiende a polimerizar cuando se hidroliza y como consecuencia forma capas sobre la superficie de la FeNP.^{64,65}

Los análisis de potencial Z también muestran cambios importantes con respecto a las FeNP sin funcionalizar. Los potenciales reportados para la serie de FeNP-S1 – FeNp-S5 son -43,3; -38,3; -51,3; +23,0 y -26,5 mV. Sin duda el caso más interesante es el de FeNP-S3 pues el potencial alcanzado nos indica un alto grado de dispersión que provoca que su estabilidad en disolución sea bastante alta. El caso contrario se observa con FeNP-S4, cuyo potencial fue medido en EtOH a temperatura ambiente sin lograr obtener valores superiores a los +25 mV.

⁶⁴ Feng, B.; Hong, R. Y.; Wang, L. S.; Guo, L.; Li, H. Z.; Ding, J.; Zheng, Y.; Wei, D. G. Synthesis of Fe₃O₄/APTES/PEG Diacid Functionalized Magnetic Nanoparticles for MR Imaging. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *328*, 52–59.

⁶⁵ Davis, K.; Cole, B.; Ghelardini, M.; Powell, B. A.; Mefford, O. T. Quantitative Measurement of Ligand Exchange with Small-Molecule Ligands on Iron Oxide Nanoparticles via Radioanalytical Techniques. *Langmuir* **2016**, *32*, 13716–13727.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular



2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

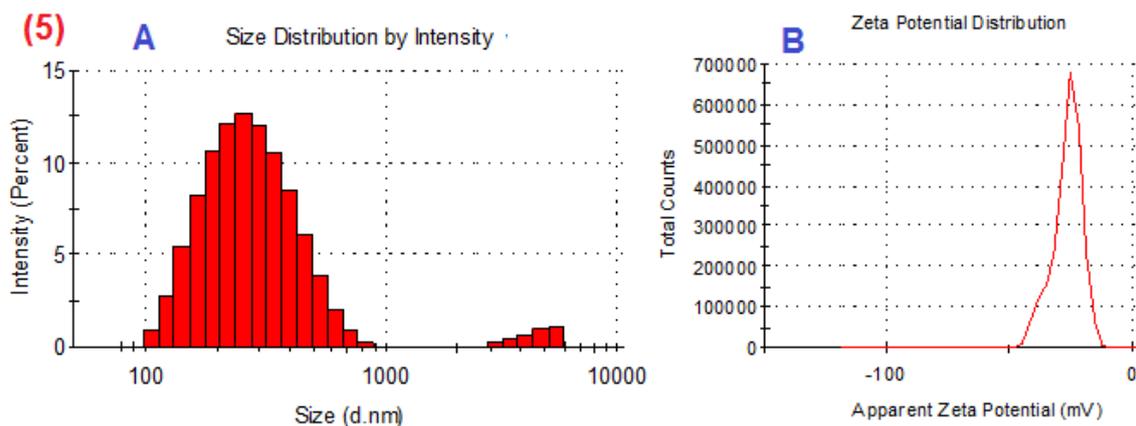


Fig. 2.31 Histogramas de DLS (A) y diagramas de potencial Z (B) para (1) FeNP-S1, (2) FeNP-S2, (3) FeNP-S3, (4) FeNP-S4 y (5) FeNP-S5.

La polimerización de silicio en las FeNP-S4 se confirmó al observar las micrografías de SEM donde se puede apreciar perfectamente el crecimiento de las nanopartículas y su aglomeración, alcanzando diámetro de hasta 850 nm (**Fig. 2.32**). Por todas las razones expuestas hasta el momento, este nanomaterial fue descartado para aplicaciones posteriores en este proyecto, aunque esto no invalida, ni mucho menos, a que este material híbrido sea útil en otras interesantes aplicaciones.

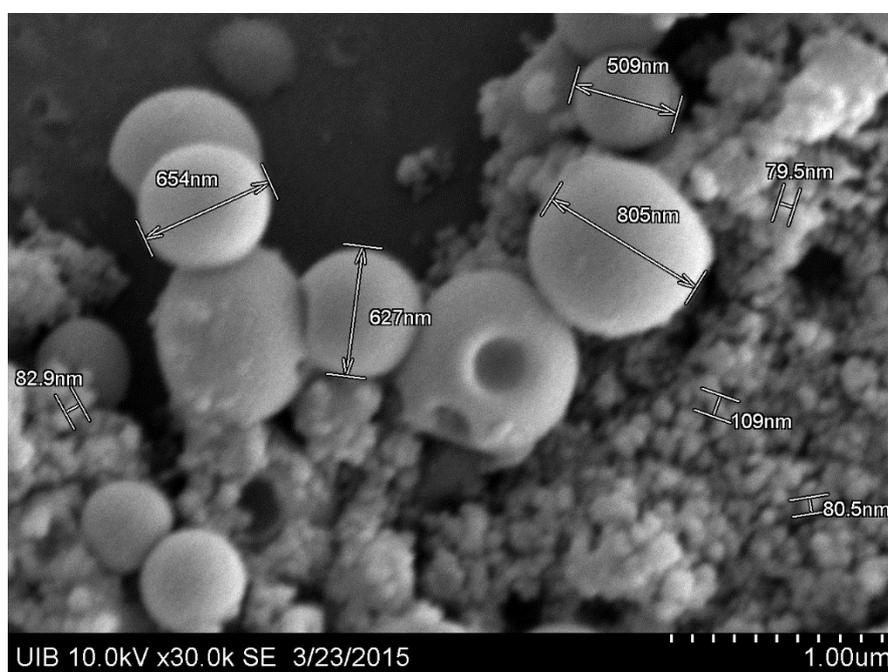


Fig. 2.32. Micrografía de SEM de FeNP-S4

Para confirmar que el núcleo magnético de las FeNP no se degrada después del proceso de funcionalización, se realizaron los correspondientes espectros de XRD que

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

se muestran en la **Fig. 2.33** en todos los espectros se puede apreciar un pico en 35,75° el cual coincide con el plano reticular de la magnetita (311).

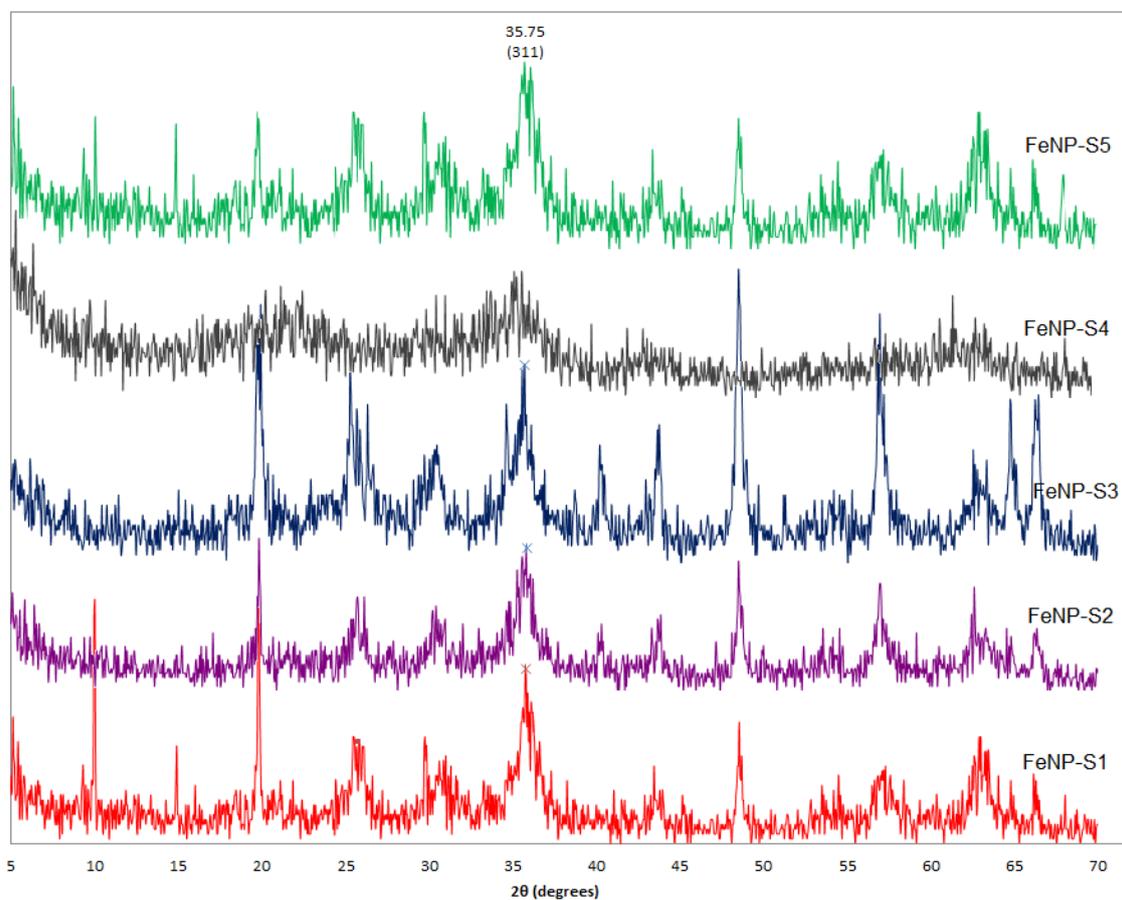


Fig. 2.33. Espectros de XRD de las FeNP funcionalizadas.

Como última técnica de caracterización, la superficie específica BET fue determinada para estos nuevos materiales. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 2.1**.

Nanomaterial	Superficie BET (m ² /g)	Absorción máxima (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
FeNP-S1	78,39	181,0	15,1
FeNP-S2	79,07	233,0	19,0
FeNP-S3	20,67	52,0	17,5
FeNP-S5	4,72	10,5	15,8

* FeNP-S4 no fueron caracterizadas por esta técnica.

Tabla 2.1. Resumen de valores obtenidos para los ensayos de superficie específica BET en FeNP funcionalizadas.

2.4.4.1. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS POR ATG Y ESTIMACIÓN DEL NÚMERO DE MOLÉCULAS CONJUGADAS SOBRE SU SUPERFICIE

Los análisis termogravimétricos (ATG) son fundamentales para la caracterización de estos materiales, ya que nos proporcionan información muy exacta sobre la cantidad de materia orgánica que se pierde en función de la temperatura, al mismo tiempo que nos indican cuan fuertes son los enlaces formados entre el núcleo de la nanopartícula (Fe_3O_4), y la molécula enlazada en la superficie.

Para esta clase de materiales nanométricos, típicamente se observan 2 curvas en los análisis termogravimétricos. Una pérdida de peso a altas temperaturas se asocia a la ruptura de enlaces fuertes y se le conoce como quimisorción, mientras que la ruptura de enlaces débiles, o fisorción, presenta pérdidas de peso a temperaturas más bajas. Por lo tanto, una sola curva de pérdida de peso en un ATG es esperada cuando la quimisorción es predominante, y una o dos curvas cuando hay moléculas fisi y quimisorbidas.⁶⁶ Los ensayos de ATG se llevan a cabo desde temperatura ambiente, hasta 850 °C, puesto que a partir de temperaturas superiores a 800 °C el Fe_3O_4 comienza a oxidarse en presencia de O_2 reflejándose en un aumento de peso en la muestra.⁶⁷ Si bien estos experimentos se realizan bajo atmósfera inerte, el equipo puede tener una pequeña entrada de O_2 que resulta suficiente para oxidar la muestra a altas temperaturas.

Las curvas de ATG expuestas en la **Figura 2.34** muestran el porcentaje de pérdida de peso para cada una de las muestras. En todos los casos se observan dos pérdidas de peso, la primera pérdida (entre 200 y 300 °C) corresponde a la pérdida de moléculas fisorbidas en la superficie; y una segunda, y más pronunciada (entre 400 y 700 °C) que corresponde a las moléculas quimisorbidas en las FeNP. Es importante remarcar que el cálculo del porcentaje de pérdida de moléculas se hace a partir de los 100 °C, despreciándose así la pérdida humedad original de la muestra.

⁶⁶ Pascu, O.; Carenza, E.; Gich, M.; Estradé, S.; Peiró, F.; Herranz, G.; Roig, A. Surface Reactivity of Iron Oxide Nanoparticles by Microwave-Assisted Synthesis; Comparison with the Thermal Decomposition Route. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15108–15116.

⁶⁷ Monazam, E. R.; Breault, R. W.; Siriwardane, R. Kinetics of Magnetite (Fe_3O_4) Oxidation to Hematite (Fe_2O_3) in Air for Chemical Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 13320–13328.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

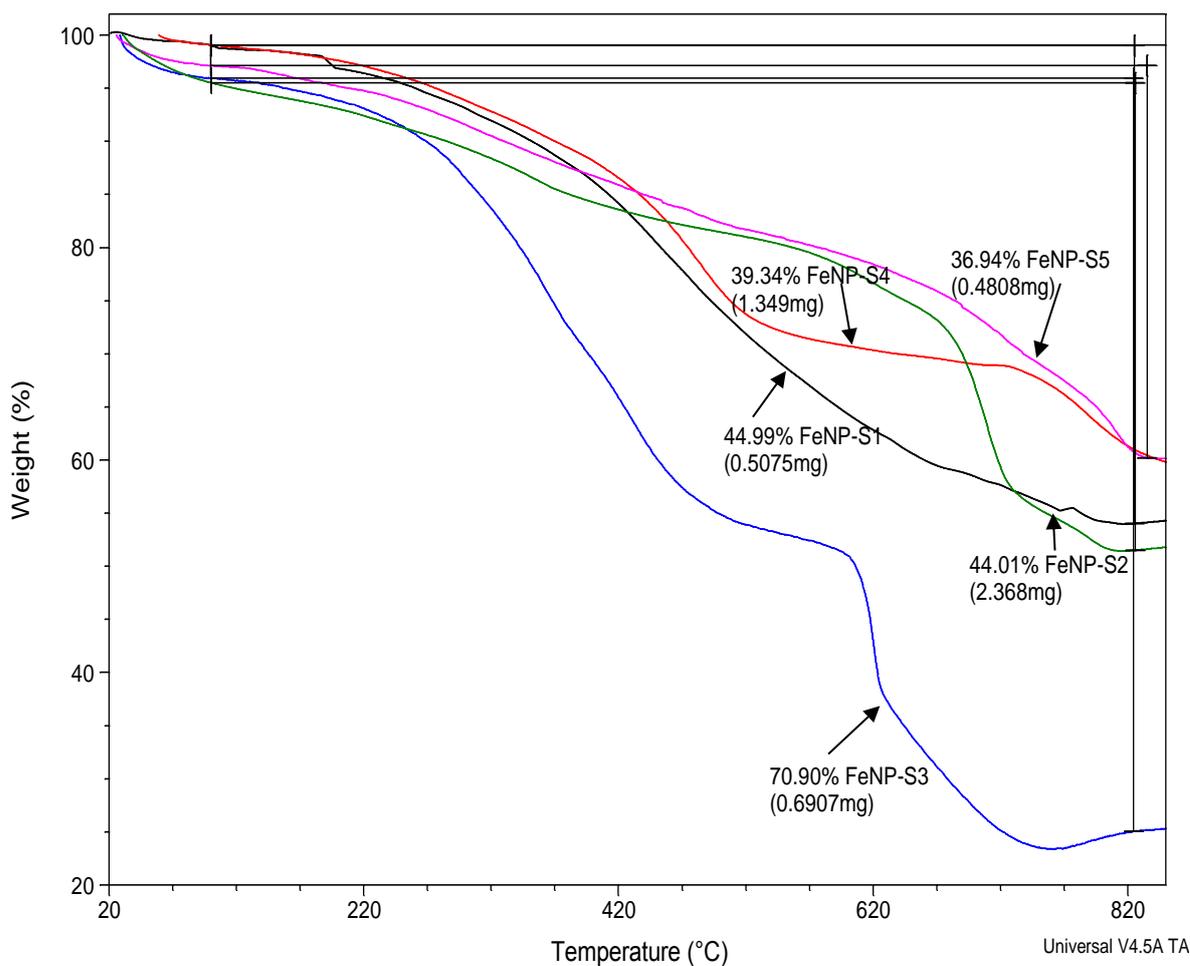


Fig. 2.34. Análisis termogravimétricos de FeNP funcionalizadas.

Utilizando los porcentajes de pérdida de peso, es posible calcular la cantidad de moléculas sobre la superficie de cada FeNP, así como el coeficiente de inserción en la superficie (ξ), el cual nos indica la densidad de moléculas que hay por cada nm^2 (el radio promedio de las FeNP y la superficie de la esfera se calculó a partir de las micrografías de SEM que se exhiben en la colección de espectros anexa). Cada uno de los análisis se realizó por triplicado y en la **Tabla 2.2** se presenta el promedio de los resultados y cálculos realizados a partir de estos análisis. Las nanopartículas con mayor coeficiente de coordinación tienen una estabilidad más alta en disolución, que se ve reflejado, también, en los valores de potencial Z obtenidos previamente. La metodología utilizada para realizar estos cálculos se muestra en la parte experimental de este capítulo.

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

	Moles perdidos	Moléculas en la superficie	Moles de FeNP restantes	Número de FeNP	ξ
FeNP-S1	$1,039 \times 10^{-6}$	$6,258 \times 10^{17}$	$2,108 \times 10^{-6}$	$1,834 \times 10^{12}$	55,3
FeNP-S2	$4,397 \times 10^{-6}$	$2,649 \times 10^{18}$	$1,197 \times 10^{-5}$	$3,258 \times 10^{12}$	74,1
FeNP-S3	$1,042 \times 10^{-6}$	$6,278 \times 10^{17}$	$1,054 \times 10^{-6}$	$2,847 \times 10^{11}$	89,3
FeNP-S4	$1,543 \times 10^{-6}$	$9,294 \times 10^{17}$	$9,348 \times 10^{-6}$	$2,524 \times 10^{12}$	28,2
FeNP-S5	$7,808 \times 10^{-7}$	$4,703 \times 10^{17}$	$3,383 \times 10^{-6}$	$9,135 \times 10^{11}$	46,0

Tabla 2.2. Resultados de los ensayos de ATG para cada una de las FeNP sintetizadas.

A partir de estos resultados, se puede asegurar que con el uso de la técnica del microondas se ha logrado mejorar la capacidad de coordinación de las moléculas orgánicas en la superficie de FeNP, pues distintas fuentes bibliográficas reportan rendimientos más bajos, en donde se logra intercambiar un máximo de 500 moléculas/FeNP ($1,2 \text{ moléculas/nm}^2$)^{36,68,69,70,71}.

Los bajos niveles de inserción pueden deberse a distintos factores, como es, por ejemplo, el intercambio de ligandos que debe realizarse cuando se trabaja con FeNP dispersadas con ácido oleico, oleilamina y otros surfactantes; otra razón por la que se aumentan los espaciadores en la superficie de la nanopartícula, es el uso de un sistema cerrado herméticamente con la correspondiente aplicación de presión y calentamiento de la reacción. En general la aplicación de microondas reduce los efectos del gradiente térmico, lo que lleva a mejores resultados y proporciona reacciones más limpias.

2.4.4.2. REGISTRO DE LOS ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DE LAS NANOPARTÍCULAS FeNP-S1, FeNP-S2, FeNP-S3, FeNP-S4.

Dado que provienen de la conjugación con moléculas fluorescentes, las FeNP desde S1 a S4 presentan propiedades fluorescentes también. La comparación de los espectros de los ligandos por separado y del material final permitirá detectar si existe algún cambio en esta propiedad física, lo cual también será un indicativo de la

⁶⁸ López, K. A.; Piña, M. N.; Alemany, R.; Vögler, O.; Barceló, F.; Morey, J. Antifolate-Modified Iron Oxide Nanoparticles for Targeted Cancer Therapy: Inclusion vs. Covalent Union. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 19196-19204.

⁶⁹ Nathan Kohler, Conroy Sun, Jassy Wang, Miqin Zhang. Methotrexate-Modified Superparamagnetic Nanoparticles and Their Intracellular Uptake into Human Cancer Cells. *Langmuir* **2005**, *21*, 8858-8864.

⁷⁰ De, M.; Ghosh, P. S.; Rotello, V. M. Applications of Nanoparticles in Biology. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4225-4241.

⁷¹ Márquez, F.; Herrera, G. M.; Campo, T.; Cotto, M.; Ducongé, J.; Sanz, J. M.; Elizalde, E.; Perales, O.; Morant, C. Preparation of Hollow Magnetite Microspheres and Their Applications as Drugs Carriers. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 210-221.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

conjugación entre la molécula orgánica y la superficie del nano material. Como buenos fluoróforos, S1, S2 y S3 presentan un gran número de bandas tanto de excitación como de emisión, descritas en la bibliografía. A efectos de este estudio, sólo se muestran los espectros de aquellas que sufran alguna modificación debido al proceso de síntesis realizado.

En la **Fig. 2.35** se observa la superposición entre el espectro del dianhídrido piromelítico de partida (S1) (azul), su derivado una vez unido a la dopamina (rojo) y el espectro de las nanopartículas FeNP-S1 (verde), registrados en H₂O a pH= 7, a una concentración de 0,09 mg/mL. La figura representada es una composición entre el espectro de excitación (recogiendo la emisión a 662 nm) que muestra un máximo a 329 nm, y el espectro de emisión (excitando a 329 m) que muestra el máximo a 662 nm. Puede observarse que, aunque se mantienen los mismos máximos de excitación y emisión (ya que no se detecta la aparición de ninguna banda nueva), a medida que aumenta la conjugación, el coeficiente de extinción aumenta. Así pues, el nuevo material FeNP-S1 es fluorescente, y se puede seguir por esta técnica, presentando en estas condiciones una intensidad mayor que la del producto de partida S1.

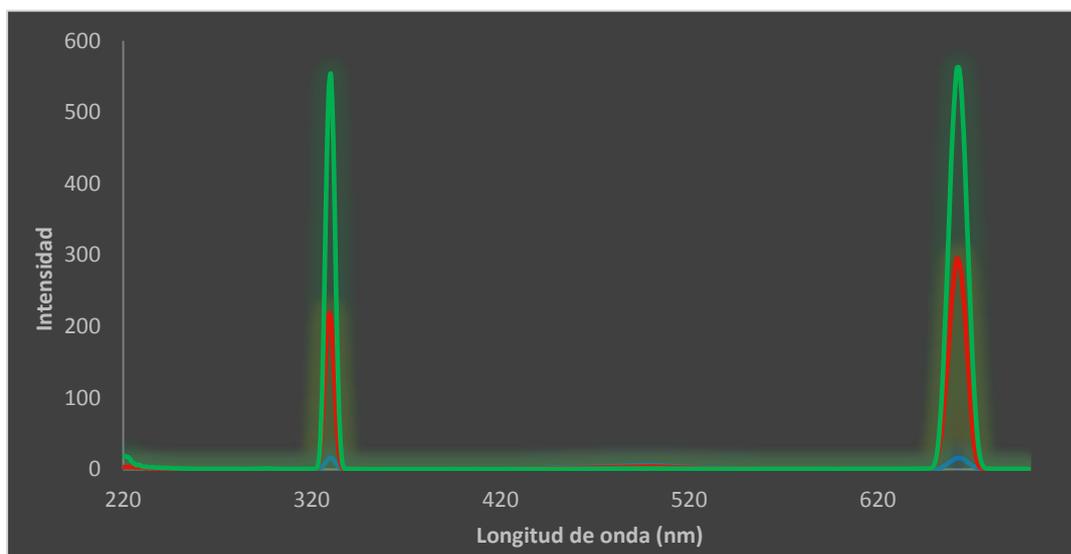


Fig. 2.35. Comparación entre los espectros excitación/emisión del dianhídrido piromelítico S1 (azul), su conjugación con la dopamina (rojo) y el nano material FeNP-S1(verde)

En la **Fig. 2.36** se muestra la comparación entre el espectro del dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico de partida (azul), su derivado una vez unido a la dopamina (rojo) y el espectro de las nanopartículas FeNP-S2 (verde), registrados en una disolución de hidróxido sódico 1M (pH = 13,7), a una concentración de 0,01 mg/mL. La figura representada es una composición entre el espectro de excitación (recogiendo la emisión a 639 nm) que muestra un máximo a 318 nm, y el espectro de emisión (excitando a 318

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

m) que muestra el máximo a 639 nm. En este caso se aprecia un cambio en la intensidad de dos bandas: a medida que aumenta la conjugación, disminuye la intensidad de la banda de excitación del naftaleno situada a 401 nm, aumenta la intensidad de las bandas de excitación y emisión representadas. Se observa un ligero desplazamiento, que resulta ser poco significativo.

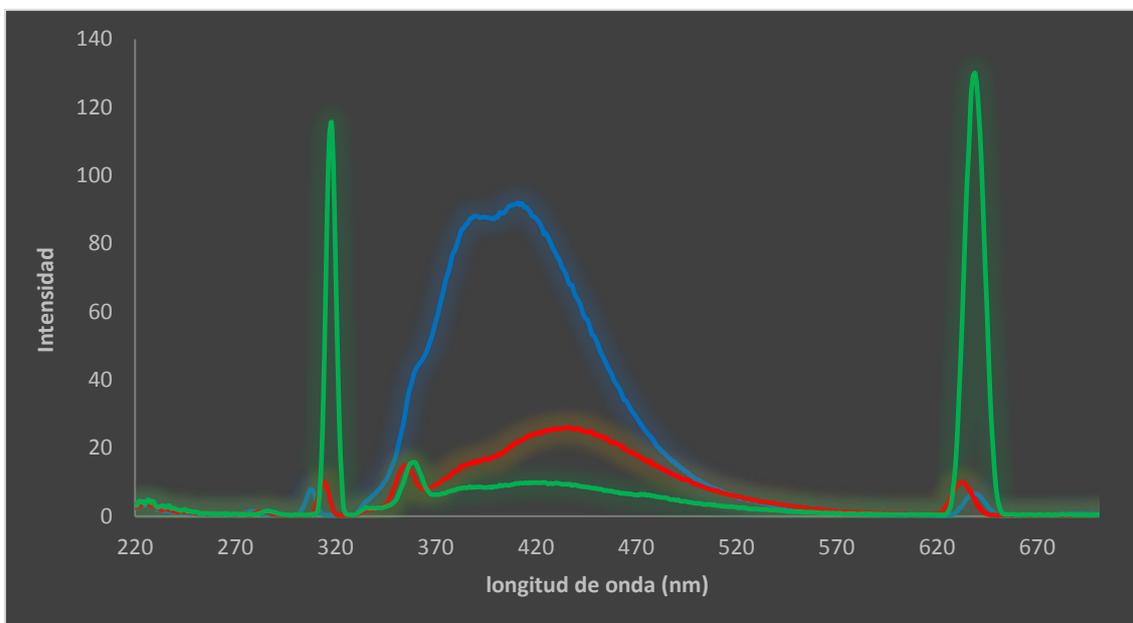


Fig. 2.36. Comparación entre los espectros excitación/emisión del dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (azul), su conjugación con la dopamina (rojo) y el nanomaterial FeNP-S2 (verde).

En la **Fig. 2.37 a y b** se muestra la comparación entre los espectros de emisión y excitación del dianhídrido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico de partida (azul), y el espectro de las nanopartículas FeNP-S3 (verde), registrados en una disolución de etanol: hidróxido sódico 1M (1:1) (pH aparente = 13), a una concentración de 0,09 mg/mL. En este caso no fue posible registrar el espectro de fluorescencia de la molécula resultante de la combinación del dianhídrido con la dopamina, ya que no era soluble en prácticamente ningún disolvente útil para la comparación. Los espectros de excitación (recogidos a la emisión a 697 nm) muestran un máximo a 347 nm, y los espectros de emisión (recogidos excitando a 347 nm) muestran un máximo a 697 nm. Igual que en caso anterior, se aprecia un ligero desplazamiento de los máximos que resulta ser poco importante, y se observa con la tendencia contraria a las anteriores, a mayor conjugación, menor intensidad de señal. Un hecho destacable de este sistema es que aparece una nueva banda de emisión a 492 nm si se excita la suspensión del material FeNP-S3 a 442nm. Esta banda no está presente en el dianhídrido de partida, lo que

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

representa una confirmación más de que el anclaje entre la molécula orgánica y la nanopartícula ha sido satisfactoria. En la **Fig. 2.37c**, se muestra la composición de los nuevos espectros de emisión y excitación del nano material FeNP-S3 en estas condiciones.

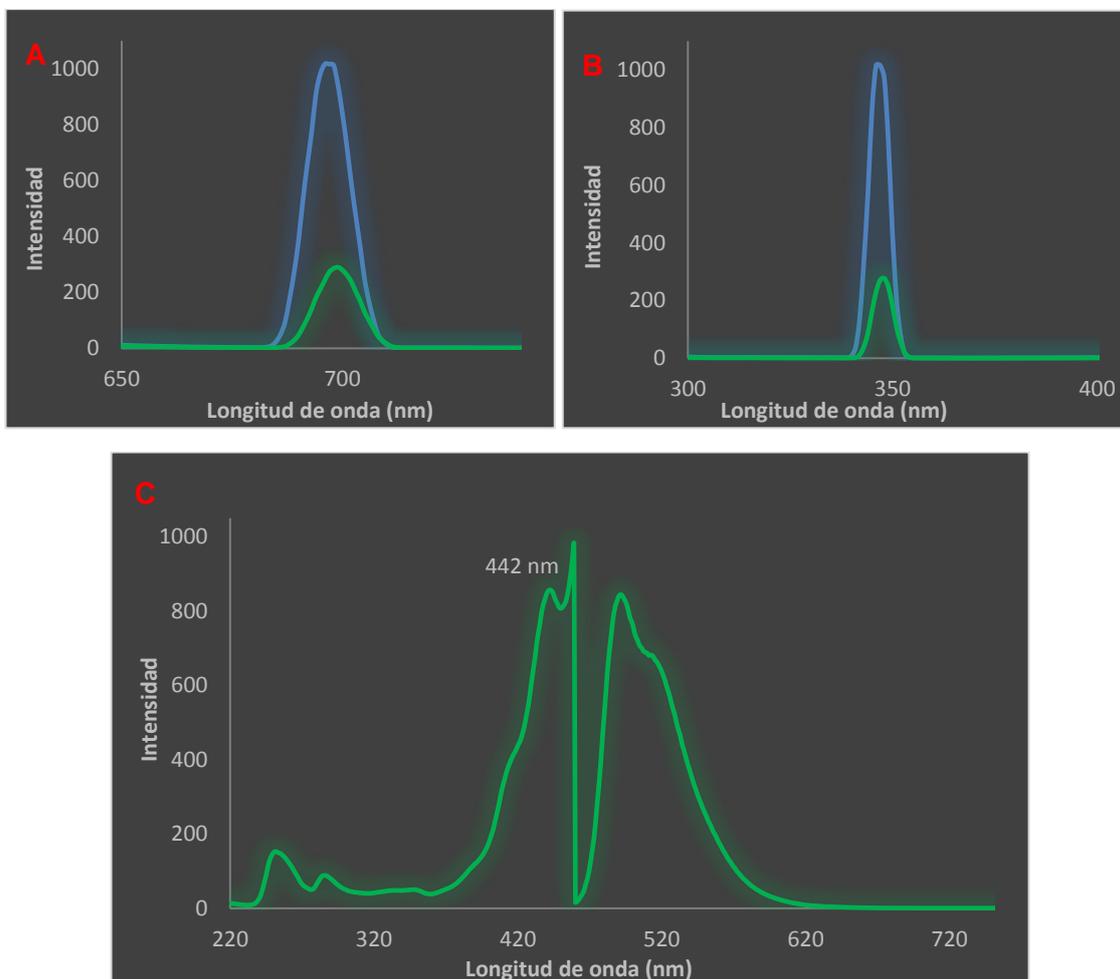


Fig. 2.37. (A) Espectro de excitación del espaciador S3 y de FeNP-S3 a 347 nm; (B) Espectro de emisión del espaciador S3 y de FeNP-S3 a 697 nm; (C) Espectro compuesto de excitación a 442 nm y emisión a 492 nm para FeNP-S3.

La **Fig. 2.38**, muestra como ejemplo, la apariencia y el magnetismo de las FeNP-S3 bajo la luz natural (b) y bajo la luz UV ($\lambda_{ex}=365$ nm) (b).

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

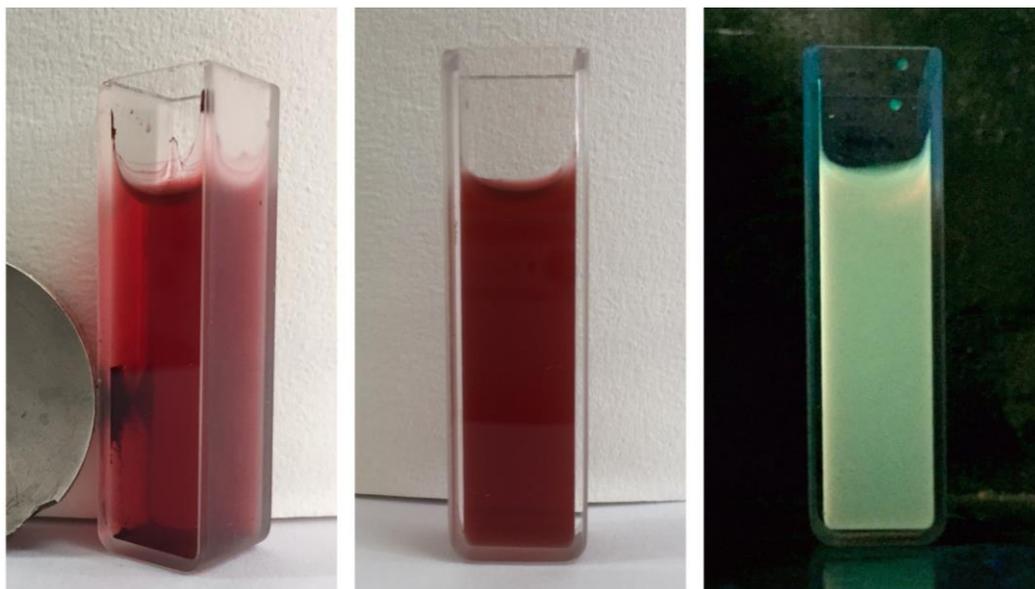


Fig. 2.38. Disolución acuosa de FeNP-S3. (a) Bajo luz natural y en presencia de un campo magnético externo, (b) bajo luz natural y (c) bajo luz UV.

En la **Fig. 2.39** se muestra la comparación entre los espectros de emisión y excitación del dianhídrido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico de partida (S4) (azul), su derivado una vez unido al APTES (rojo) y el espectro de las nanopartículas FeNP-S4 (verde). En este caso resultó prácticamente imposible realizar un estudio comparativo entre las disoluciones de las tres especies, ya que no se logró encontrar un disolvente común para todas que mantuviera la misma concentración. Así, los espectros de S4 se obtuvieron en una disolución de hidróxido sódico 1M (pH = 13,7) con una concentración 0,0045 mg/mL, el del derivado con APTES, en cloroformo a una concentración 0,5M y el del material FeNP-S4 en etanol con una concentración 0,09 mg/mL. Así pues, en los cambios de intensidad y desplazamientos de bandas también están involucradas las distintas condiciones de disolución. En cualquier caso, se observa que para el material FeNP-S4, en estas condiciones, se obtiene un buen máximo de excitación a 251 nm (recogiendo a 580 nm) y un buen máximo de emisión a 580 nm (excitando a 251 nm).

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

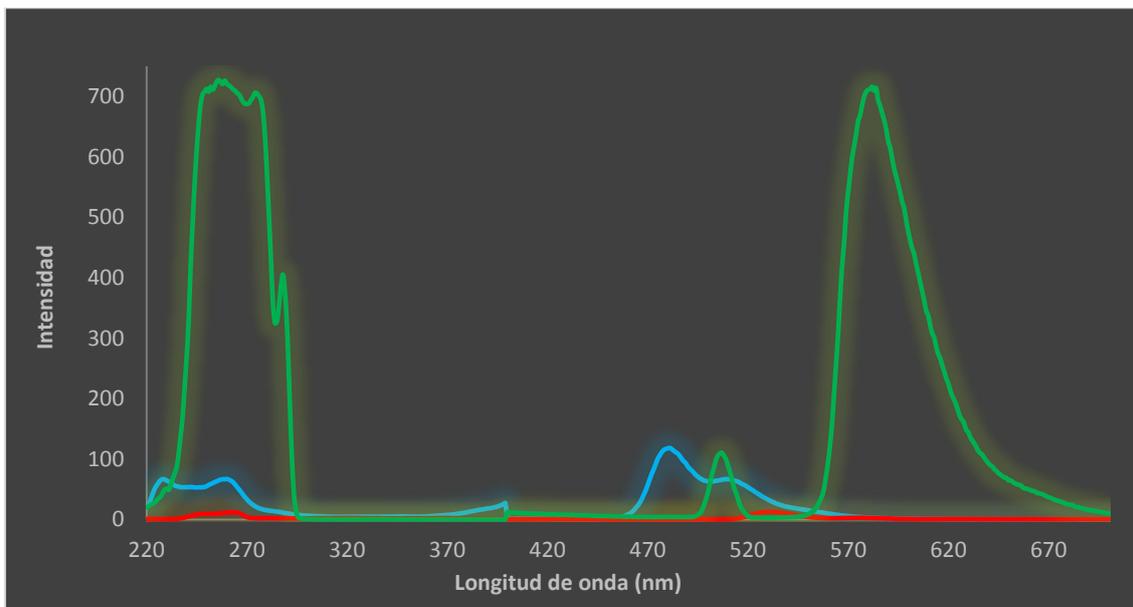


Fig. 2.39. Comparación entre los espectros excitación/emisión del dianhídrido 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico (azul), su conjugación con el APTES (rojo) y el nano material FeNP-S4 (verde).

En conjunto, los distintos espectros de fluorescencia obtenidos muestran claros cambios de intensidad de bandas e incluso desplazamientos en algunos casos, fenómenos que reafirman las demás pruebas presentadas, que demuestran que el anclaje de la molécula orgánica sobre la superficie de la nanopartícula se ha completado con éxito.

2.5. ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COMO SECUESTRANTES

DE COMPUESTOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

La captura y eliminación de compuestos aromáticos policíclicos (PAHs), tales como naftaleno, pireno, antraceno y criseno, entre otros; es de gran interés científico por los efectos nocivos que pueden tener en el medio ambiente y la salud. Los PAHs son un gran grupo de compuestos orgánicos hidrofóbicos con una solubilidad muy baja en agua ($\log K_{ow} = 3-8$), formados de dos o más anillos de benceno fusionados, dispuestos en varias configuraciones. Representan unos de los principales contaminantes en el agua potable, y su liberación a la atmósfera es una consecuencia directa de la acción antropogénica, por lo general inducida por combustiones incompletas de combustibles fósiles de base de carbono.⁷²

Es bien conocida la acción carcinogénica, mutágena y/o teratógena de muchos PAHs, además de su persistencia en el medio ambiente con concentraciones de hasta 300 g/kg en ciertas áreas de gasificación de carbón. Pese a su carácter hidrofóbico, pueden alcanzar concentraciones de mg/L en fuentes naturales de agua; así pues, los PAHs, representan una gran amenaza para la salud y el bienestar de los seres humanos.^{73,74,75}

Los PAHs forman sistemas planos aromáticos extendidos con una elevada densidad electrónica, que les permiten formar complejos supramoleculares con receptores electrónicamente complementarios, tales como el grafeno y los fullerenos. Otros excelentes candidatos a formar complejos, pueden ser los receptores de tipo ciclofano que contengan anillos aromáticos, tales como los que contienen las perilenbisimidias (PDIs). Si a estos receptores, los unimos a un soporte magnético, como

⁷² Gutiérrez, M. S.; Duel, P.; Hierro, F.; Morey, J.; Piña, M. N. A Very Highly Efficient Magnetic Nanomaterial for the Removal of PAHs from Aqueous Media. *Small* **2017**, 1702573-1702579.

⁷³ Kim, K.-H.; Jahan, S. A.; Kabir, E.; Brown, R. J. C. A Review of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Human Health Effects. *Environmental Int.* **2013**, 60, 71–80.

⁷⁴ Du, J.; Jing, C. Preparation of Thiol Modified Fe₃O₄@Ag Magnetic SERS Probe for PAHs Detection and Identification. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 17829–17835.

⁷⁵ Srogi, K. Monitoring of Environmental Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2007**, 5, 169–195.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

las FeNP, podemos lograr un sistema no sólo de reconocimiento molecular, sino también de fácil aislamiento y eliminación de PAHs de un medio acuoso.⁷⁶

Dada la capacidad de estos receptores para interactuar con los PAHs y formar complejos no covalentes, se decidió realizar su estudio para evaluar la retención y eliminación de estos contaminantes del agua.

Para realizar los ensayos correspondientes, se eligieron 3 tipos de nanopartículas sintetizadas previamente, FeNP-S1, FeNP-S2 y FeNP-S3. Cada una posee un sistema aromático de entre 1 hasta 5 anillos aromáticos fusionados que funcionarán como sistema π extendido para el reconocimiento supramolecular por interacciones π - π aromáticas (π -stacking) (Fig. 2.40).

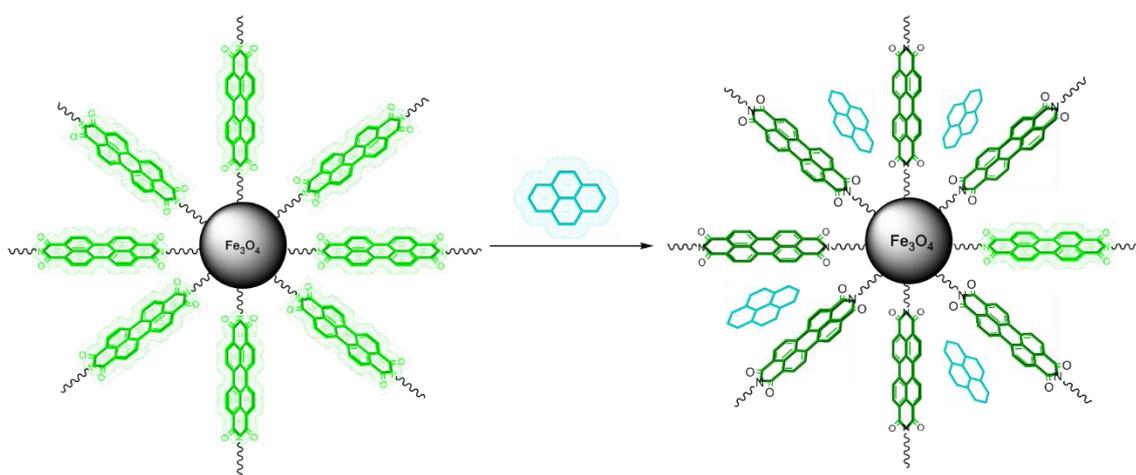


Fig. 2.40. Esquema de reconocimiento de PAHs por medio de FeNP-S3 en medio acuoso.

Las nanopartículas utilizadas, fueron sintetizadas tal y como se ha descrito anteriormente y fueron dispersadas en H₂O Milli-Q a una concentración de 1 mg de FeNP por cada mL de H₂O. El pH de las dispersiones se mantuvo neutro para evitar la precipitación de las FeNP.

Para evaluar la capacidad de coordinación/eliminación de este material híbrido, se llevaron a cabo diferentes ensayos con los PAHs de forma individual, con cada uno de los materiales nanométricos. Los PAHs utilizados en estas pruebas fueron naftaleno, pireno, BAP (benzo[a]pireno), BKF (benzo[k]fluoranteno), DB(ah)A (Dibenzo[a,h]antraceno) y criseno. Por otra parte, se realizaron pruebas de competencia entre los PAHs, utilizando para ello, una mezcla patrón que contiene los 15 compuestos

⁷⁶ Liu, X.; Hu, Y.; Stellacci, F. Mixed-Ligand Nanoparticles as Supramolecular Receptors. *Small* **2011**, *7*, 1961–1966.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

policíclicos más representativos (**Fig. 2.41**) marcados en la norma europea para la calidad del agua (ISO 17993:2002).⁷⁷

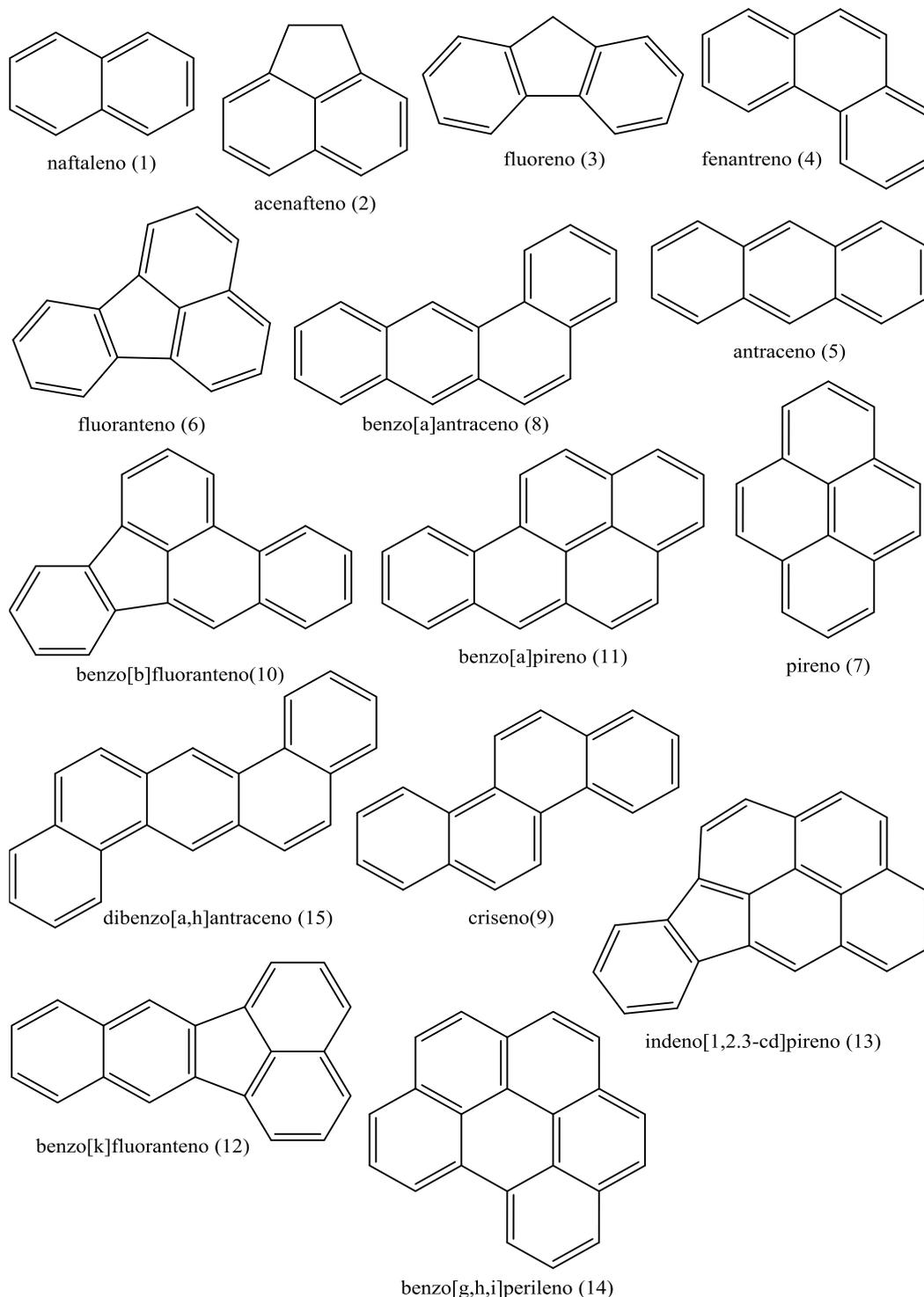


Fig. 2.41. Hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAHs, enumerados por peso molecular ascendente.

⁷⁷ AENOR. AENOR: Norma UNE-EN ISO 17993:2004. <http://www.aenor.es/>.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

Con el fin de evaluar la capacidad de los nuevos nanomateriales magnéticos para captar PAHs se decidió trabajar con la constante de Langmuir. Aun cuando esta constante fue diseñada originalmente para calcular la capacidad de adsorción de gases sobre sólidos, estudios recientes demuestran que también se puede utilizar para evaluar la capacidad de adsorción de un analito en disolución sobre un sólido.⁷⁵ La **ecuación 2.2** presenta la versión linealizada de la ecuación de Langmuir donde Γ se refiere a los moles de analito adsorbidos, Γ_{max} se refiere a la máxima cantidad de analito adsorbida en moles, K es la constante de equilibrio de Langmuir, y c se refiere a la concentración del analito en la disolución.

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_{max} + 1/\Gamma_{max}Kc \quad \text{Ec. 2.2.}$$

En general, el proceso requiere la obtención inicial de una recta de calibrado del analito que se desee estudiar. Posteriormente, disoluciones de concentraciones conocidas se ponen en contacto con diferentes cantidades pesadas de sólido y se dejan reposar el tiempo suficiente. Para que el proceso funcione, es necesario que el sólido este saturado de analito cuando se realizan las lecturas. Pasado el tiempo, se separa la disolución sobrenadante de cada muestra y se determina su concentración, gracias a la recta de calibrado que se ha realizado previamente. De esta forma, conociendo la concentración final e inicial de analito en cada muestra, se obtienen todos los datos necesarios para realizar la representación de la **Ecuación 2.2**. Si se ha logrado la saturación del sólido y éste se adecúa a las isothermas de Langmuir, se obtiene una recta cuya pendiente y ordenada en el origen proporcionan el valor de la constante K . Estos valores no se pueden comparar con constantes de asociación obtenidas en disolución, ya que el concepto es diferente, pero sí se pueden comparar entre ellas si se han obtenido en las mismas condiciones, proporcionando una idea de si un sólido interacciona mejor con un determinado analito que otro.

En el caso particular de los experimentos aquí presentados, se trabajó con rectas de calibrado de cada analito entre 1×10^{-7} M y 1×10^{-6} M, con cantidades de 0,01, 0,02, 0,03 y 0,04 mg de los diferentes tipos de nanopartículas magnéticas FeNP-S1, FeNP-S2, FeNP-S3. Las concentraciones conocidas de los analitos, en todos los casos, fueron 4 puntos de la recta de calibrado 4×10^{-7} M, 6×10^{-7} M, 8×10^{-7} M y 10×10^{-7} M. Las disoluciones de las rectas de calibrado y de las muestras se preparan al mismo tiempo,

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

se dejan reposar 4 horas con alguna agitación manual de manera aleatoria, y se registran sus espectros por fluorescencia en el mismo experimento.

Para que la lectura por fluorescencia sea fiable es necesario que la disolución sea lo más nítida y transparente posible. Por ello, en un principio, se pensó que la mejor manera de eliminar el sólido era por filtración. Sin embargo, posteriormente, se comprobó que el proceso de filtración afectaba a la concentración del analito, ya que resultaba lento debido al grano tan fino que presentan los nanomateriales y a la gran cantidad de muestras. Se realizaron pruebas con la misma disolución separando el sólido por centrifugación y por decantación con un imán. Las lecturas por fluorescencia en ambos métodos fueron iguales, por lo que se optó por la decantación con imán, por ser a la práctica la más sencilla.

Todos los experimentos fueron repetidos un mínimo de 3 veces, hasta conseguir rectas con una buena correlación.

Los PAHs elegidos para determinar la capacidad de adsorción de nuestros nuevos materiales y sus correspondientes longitudes de onda de excitación utilizadas, fueron los siguientes: Naftaleno: $\lambda_{\text{ext}} = 270$ nm; BAP: $\lambda_{\text{ext}} = 266$ nm; BKF: $\lambda_{\text{ext}} = 308$ nm; Pireno: $\lambda_{\text{ext}} = 338$ nm; Criseno: $\lambda_{\text{ext}} = 285$ nm; DB(ah): $\lambda_{\text{ext}} = 290$ nm.

Las constantes obtenidas en los ensayos realizados con FeNP-S3 se presentan en la **Tabla 2.3**.

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}}(Kc/1 + Kc) \quad , \quad 1/\Gamma = 1/\Gamma_{\text{max}} + 1/\Gamma_{\text{max}}Kc \quad \text{Ec. 2.2.}$$

Sistema	Medio	Constante de Langmuir (K)
FeNP-S3 + Pireno	H ₂ O	1,3 x 10 ⁷ M ⁻¹
FeNP-S3 + Pireno	H ₂ O:EtOH (1:1)	2,0 x 10 ⁵ M ⁻¹
FeNP-S3 + Naftaleno	H ₂ O	4,3 x 10 ⁵ M ⁻¹
FeNP-S3 + Naftaleno	H ₂ O:EtOH (1:1)	4,5 x 10 ⁶ M ⁻¹
FeNP-S3 + BAP	H ₂ O:EtOH (1:1)	5,0 x 10 ⁵ M ⁻¹
FeNP-S3 + BKF	H ₂ O:EtOH (1:1)	4,4 x 10 ⁵ M ⁻¹
FeNP-S3 + Criseno	H ₂ O:EtOH (1:1)	3,5 x 10 ⁵ M ⁻¹
FeNP-S3 + DB(ah)A	H ₂ O:EtOH (1:1)	4,8 x 10 ⁵ M ⁻¹

Tabla 2.3. Constantes de asociación de Langmuir entre FeNP-S3 y diferentes PAHs.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

En un principio se pretendía realizar los experimentos en un medio acuoso, sin embargo, la baja solubilidad de BAP, BKF, criseno y DB(ah)A en agua, no permitía determinar las constantes de Langmuir, por lo que se optó por realizarla en un medio H₂O/EtOH (1:1) v/v. Los resultados obtenidos tienen valores muy buenos y se muestran superiores a los publicados en la literatura, para sistemas similares.⁴²

El mismo ensayo se repitió pero utilizando FeNP sin funcionalizar como control negativo para determinar si la funcionalización con espaciadores es responsable de la captura y eliminación de estos PAHs. Los resultados obtenidos no permitieron determinar constantes de asociación entre las FeNP y los policíclicos, esto se debe al hecho de que las nanopartículas de óxido de hierro no funcionalizadas no son capaces de adsorber en la superficie la cantidad suficiente de analito para lograr su saturación.

Posteriormente se realizaron los mismos estudios para los tándems FeNP-S1 y FeNP-S2 y se probaron con naftaleno, pireno y DB(ah)A como modelos de PAHs. Las constantes de asociación de Langmuir calculadas se presentan en la **Tabla 2.4**.

Sistema	Medio	Constante de Langmuir (K)
FeNP-S1 + Pireno	H ₂ O:EtOH (1:1)	6,0 x 10 ⁵ M ⁻¹
FeNP-S1 + Naftaleno	H ₂ O:EtOH (1:1)	3,9 x 10 ⁵ M ⁻¹
FeNP-S1 + DB(ah)A	H ₂ O:EtOH (1:1)	6,6 x 10 ⁵ M ⁻¹
FeNP-S2 + Pireno	H ₂ O:EtOH (1:1)	2,4 x 10 ⁶ M ⁻¹
FeNP-S2 + Naftaleno	H ₂ O:EtOH (1:1)	4,8 x 10 ⁶ M ⁻¹
FeNP-S2 + DB(ah)A	H ₂ O:EtOH (1:1)	7,6 x 10 ⁵ M ⁻¹

Tabla 2.4. Constantes de asociación para FeNP-S1 y FeNP-S2 con diferentes PAHs.

Con las constantes de Langmuir obtenidas para los tres tipos de materiales, puede observarse un claro incremento de la misma cuando aumenta el número de anillos en la molécula espaciadora. En general se obtienen excelentes resultados, y se reportan constantes superiores a 1 x 10⁵ M⁻¹ para todos los casos.

La segunda parte de estos experimentos fue realizada con el objetivo de determinar la capacidad de retención de las nanopartículas, a partir de una mezcla comercial de los 15 policíclicos mostrados anteriormente en la **Fig. 2.41**. Para realizar este análisis, se puso en contacto una muestra de 0,1 mg de FeNP-S3 en disolución acuosa a pH neutro, con una alícuota de 0,1 mL de la mezcla de PAHs cuya concentración inicial es de 10 ppm en acetonitrilo. Las muestras se agitaron constantemente durante 12 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo, las nanopartículas fueron filtradas con

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

filtros de 0,45 μm y la disolución restante se analizó por HPLC con un detector fluorescente. Como control del análisis, se realizó la misma prueba utilizando FeNP sin funcionalizar. El resumen de los resultados obtenidos se muestra la **Fig. 2.42a**. Adicionalmente, se realizaron las pruebas de retención con FeNP-S1 y FeNP-S2 utilizados anteriormente, con el fin de comparar la capacidad de retención y la selectividad que puedan presentar estos materiales híbridos para cada uno de los policíclicos presentes en la mezcla. Los resultados obtenidos se presentan en la **Fig. 2.42b**.

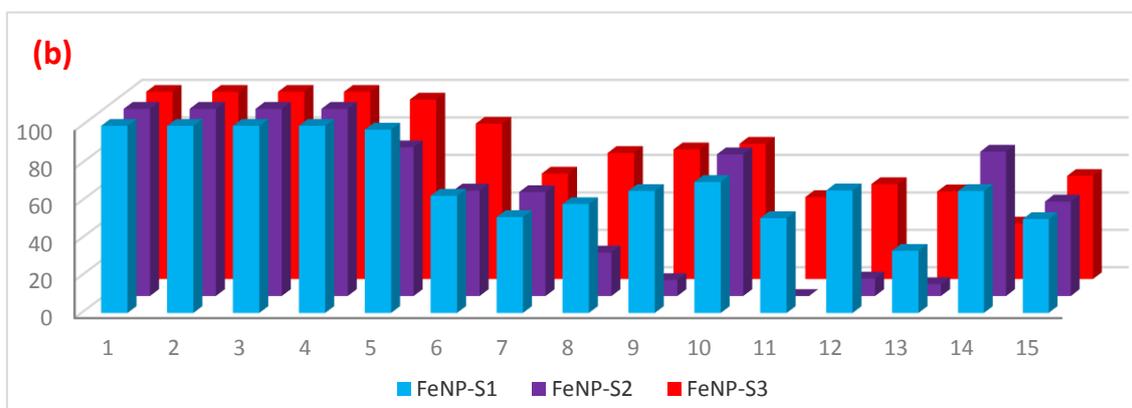
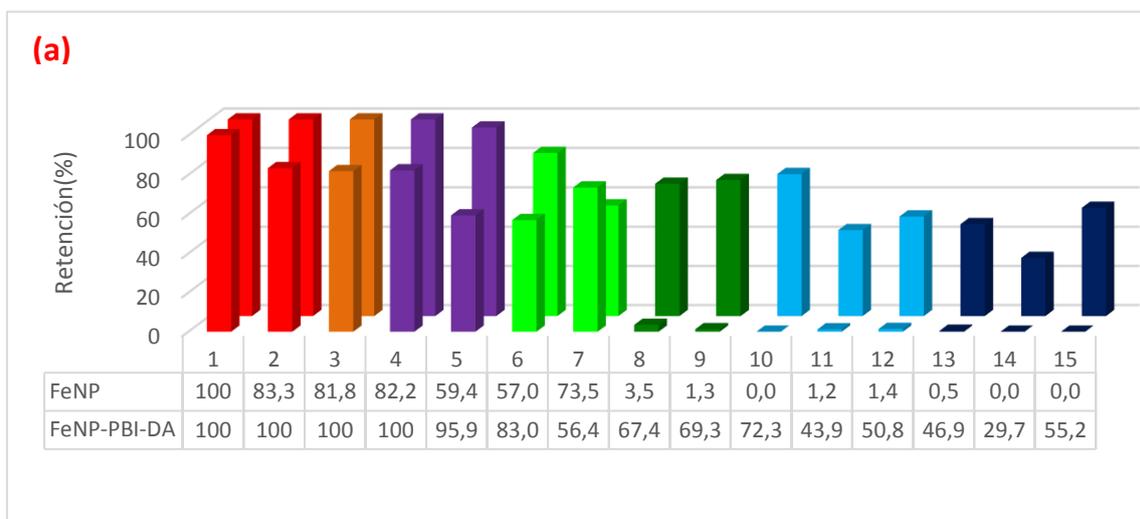


Fig. 2.42. (a) Porcentajes de retención de PAHs por las FeNP-S3 (posterior) y FeNP sin funcionalizar (anterior); (b) Porcentajes de retención de la mezcla PAHS por FeNP-S1, FeNP-S2 y FeNP-S3.

Los PAHs utilizados en el análisis, que aparecen en las **Fig. 2.42a** y **Fig. 2.42b** están ordenados por peso molecular ascendente, y se puede apreciar que aquellos PAHs de menor peso molecular (naftaleno, acenafteno, fluoreno y fenantreno) se retienen al 100%; también se observan retenciones elevadas para los PAHs con cuatro, cinco y seis anillos, con pesos moleculares más elevados (antraceno, fluoranteno, pireno, BAA, criseno, BBF, BAP, BKF, I(cd)P, B(ghi)P y DB(ah)A) que van desde 92,5%

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

hasta el 34,6. En el caso de las FeNP sin funcionalizar, se observa que existe retención únicamente para los PAHs más pequeños, y en un menor porcentaje, que con las nanopartículas funcionalizadas. Dadas las bajas concentraciones de FeNP-S3 utilizadas, no fue posible calcular una constante de asociación de Langmuir para cada uno de los PAHs de la mezcla, sin embargo, teniendo en cuenta el porcentaje de retención y el número de enlaces C=C de cada policíclico, podemos obtener una relación lineal, que se muestra en la **Fig. 2.43**, en la cual se puede observar una tendencia: que a mayor número de enlaces C=C del PAHs, menor es la retención del policíclico por FeNP-S3.

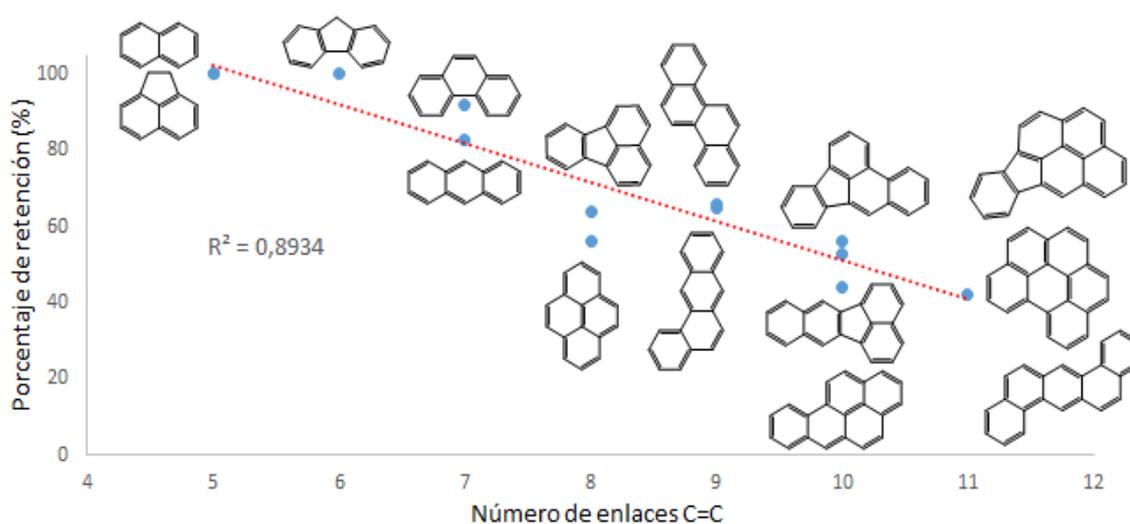


Fig. 2.43. Correlación entre el porcentaje de retención de FeNP-S3 y el número de enlaces C=C de cada PAH.

En el caso de las FeNP-S1 y S2, se observan retenciones que solo en pocas ocasiones llegan a superar a las FeNP-S3. Por ejemplo, FeNP-S1 tiene una selectividad especial por el BAP y el Criseno, mientras que las Fe-NP-S2 tienen mayor selectividad por BBF y B(ghi)P, estas últimas, en general, presentan un menor porcentaje de retención de policíclicos. La tendencia de retención observada en el caso de FeNP-S3, donde a mayor número de enlaces C=C del PAHs, menor es la retención del policíclico; se presenta también con FeNP-S1 sin embargo la correlación que se observa en la **Fig. 2.44** no es completamente lineal.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

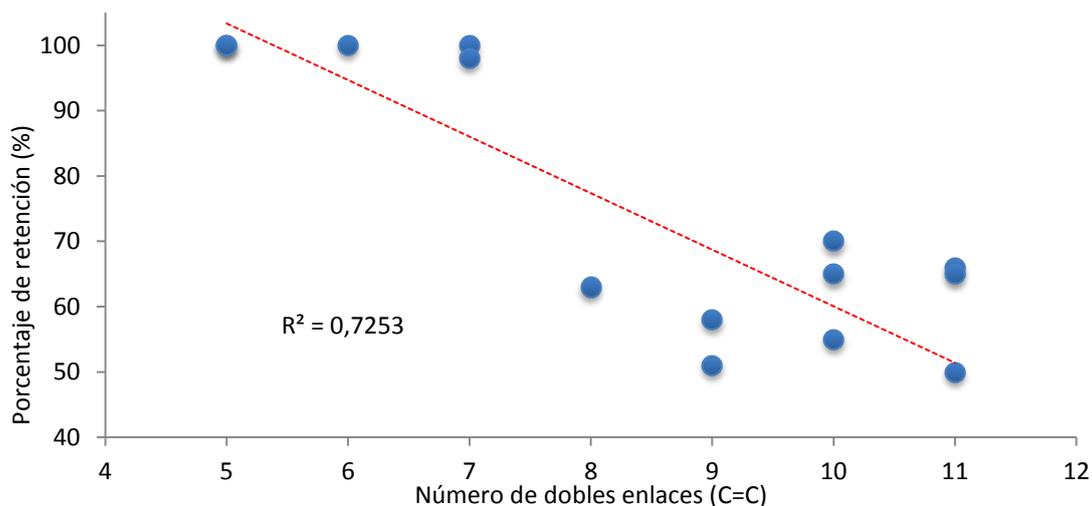


Fig. 2.44. Correlación entre el porcentaje de retención de FeNP-S1 y el número de enlaces C=C de cada PAH.

En el caso de FeNP-S2, esta tendencia se ve disminuida drásticamente tal y como se puede observar en la **Fig. 2.45**.

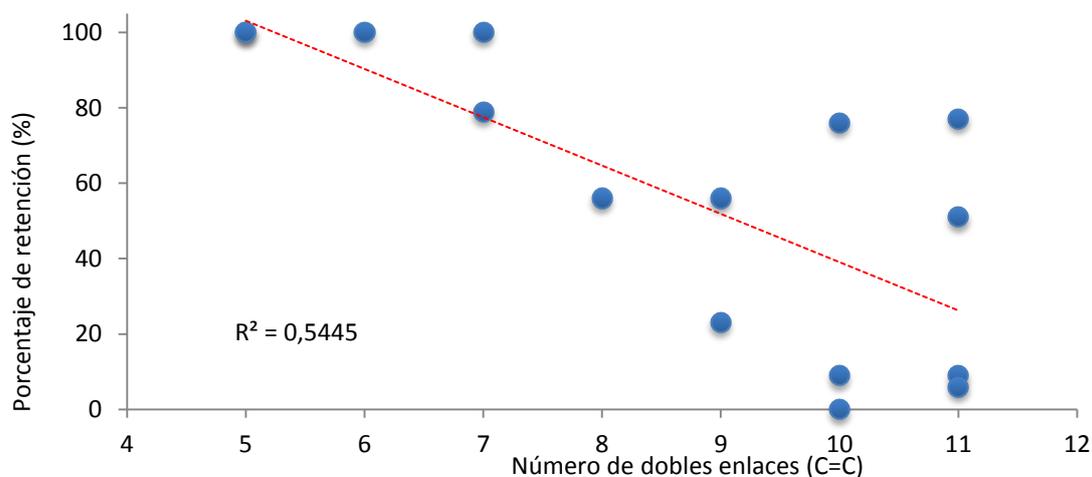
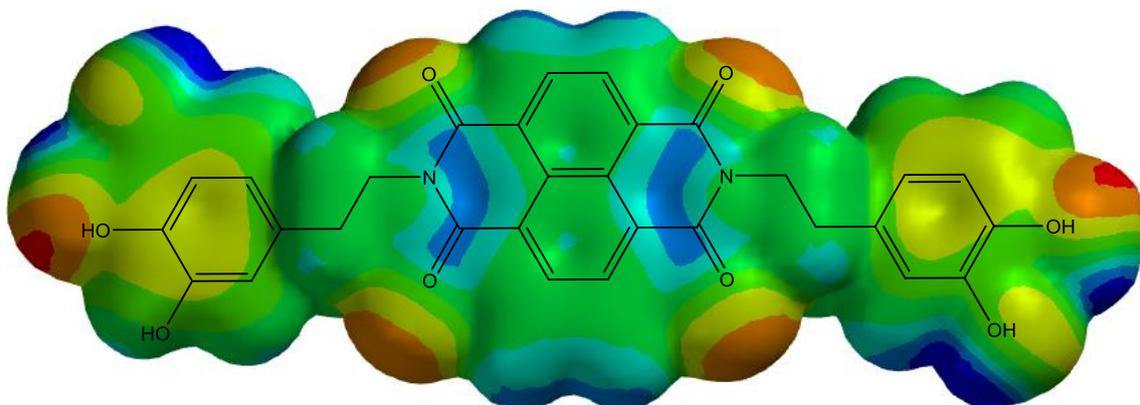
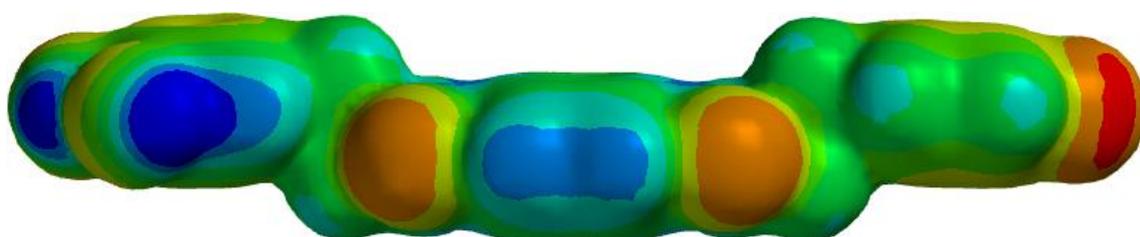
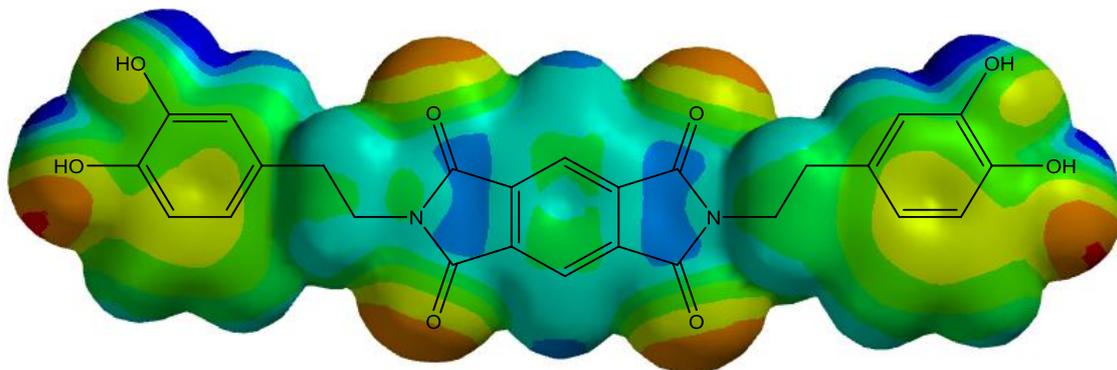
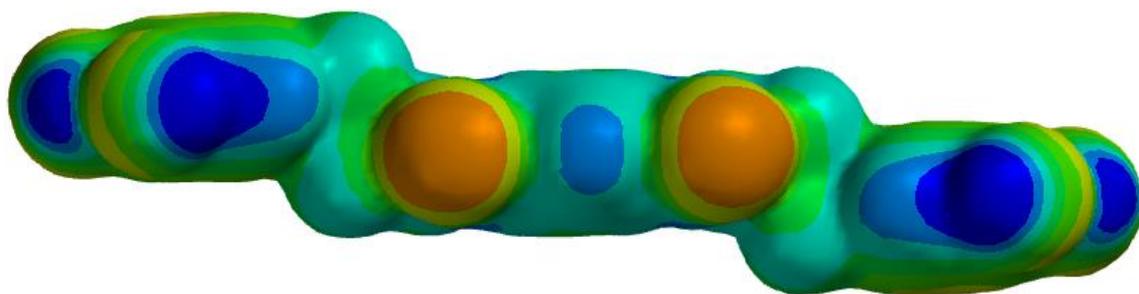


Fig. 2.45. Correlación entre el porcentaje de retención de FeNP-S2 y el número de enlaces C=C de cada PAH.

Los fragmentos aromáticos que forman los espaciadores: las diimidias aromáticas, se eligieron como sitios de interacción debido a sus estructuras de tipo π -extendidos, deficientes electrónicamente (**Fig. 2.46**), ya que ofrecen una superficie hidrofóbica extensa, adecuada para establecer interacciones π - π no covalentes, con anillos aromáticos ricos en electrones, como es el caso de los 15 PAHs ensayados.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular



2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

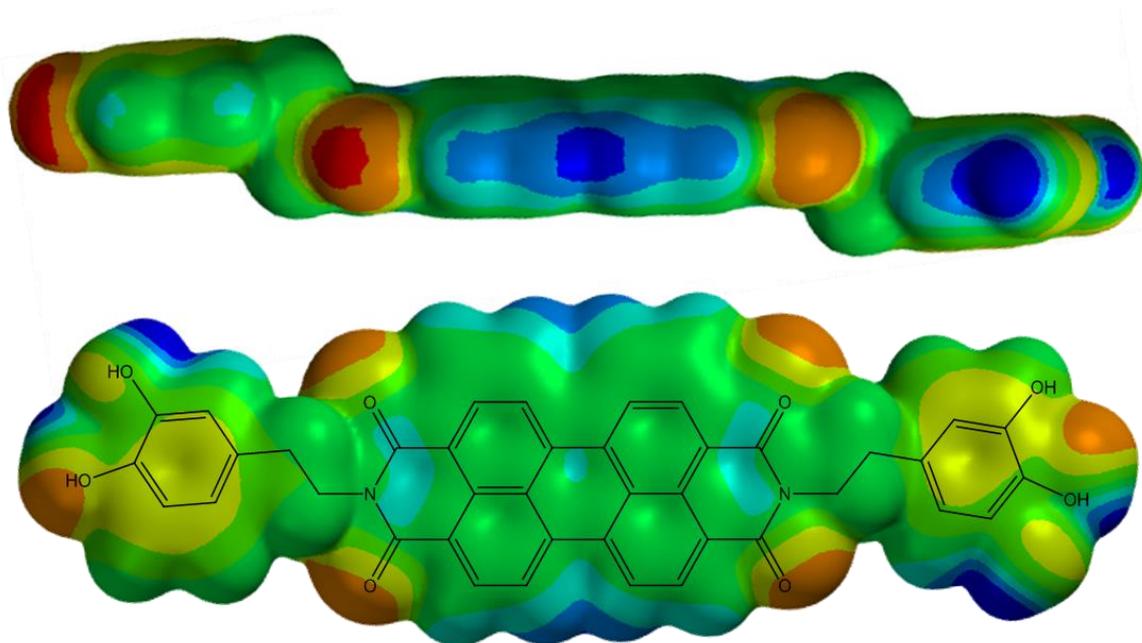


Fig. 2.46. Mapas de potencial electrostático de cada uno de los espaciadores (vista lateral y frontal). De arriba hacia abajo se muestran S1, S2 y S3.

En vista de los resultados obtenidos, se puede suponer que las fuerzas responsables de esta fuerte asociación supramolecular se debe a que por un lado, las moléculas hidrofóbicas, los PAHs, en solución acuosa son atraídas hacia un entorno más adecuado, intercalándose entre las moléculas espaciadoras, formando así un complejo supramolecular gracias a las interacciones π - π entre anillos aromáticos.

Adicionalmente a estos resultados obtenidos, de manera inesperada se produjo la formación de nanofibras magnéticas y fluorescentes entre las nanopartículas funcionalizadas y algunos PAHs. Las muestras se analizaron y caracterizaron por diferentes técnicas, y su estudio se describe ampliamente en el capítulo 3 de esta memoria.

2.6. RECUPERACIÓN Y RECICLAJE DE NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS

Uno de los propósitos del presente proyecto es encontrar nuevos materiales reciclables que permitan capturar contaminantes en diferentes medios, especialmente acuosos, de una manera más eficiente con respecto a otros materiales convencionales. Por tal razón se realizaron pruebas de recuperación de los nanomateriales, una vez capturados los PAHs del medio acuoso.

Las pruebas se realizaron únicamente para las FeNP-S3 con naftaleno y pireno (concentraciones de 1×10^{-5} M), como modelo representativo de todos los experimentos previamente realizados. Las FeNP-S3 después de haber capturado la máxima cantidad del hidrocarburo policíclico, PAHs, en cuestión, fueron precipitadas magnéticamente y aisladas. Posteriormente se dispersaron en distintos disolventes orgánicos, tales como etanol, acetonitrilo, hexano, tetralina y tolueno. Inicialmente, las dispersiones se sometieron a la acción de los ultrasonidos durante 15 minutos, y a continuación se agitaron durante 1 hora a temperatura ambiente; de manera alterna, otra serie de muestras se agitaron constantemente a 50 °C. Al cabo de este tiempo, las FeNP se decantaron magnéticamente, y se eliminó el disolvente hasta la sequedad. El procedimiento se realizó 3 veces para cada muestra, y cada fracción de disolvente se analizó individualmente por fluorescencia para conocer la cantidad de contaminante extraído.

Previamente, se prepararon disoluciones patrón de naftaleno y pireno para realizar las correspondientes rectas de calibrado, con cada uno de los disolventes utilizados para calcular las concentraciones extraídas de cada hidrocarburo policíclico en cada muestra. En el caso del naftaleno, no fue posible contabilizar el porcentaje de extracción ya que no fue posible encontrar una longitud de onda adecuada para el contaminante, y además, existe interferencia entre la señal del naftaleno y la tetralina. Por otro lado, no se encontraron diferencias entre las pruebas realizadas a temperatura ambiente y las realizadas a 50 °C, por lo que se ha determinado que la temperatura no es un factor importante para la extracción de estos hidrocarburos policíclicos de los nuevos sistemas. El resumen de los resultados de las extracciones realizadas se presenta en la **Tabla 2.5**, en color azul para el pireno y en negro para el naftaleno.

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

Disolvente	1ª prueba % de extracción	2ª prueba % de extracción	3ª prueba % de extracción	Total
Hexano	80,61	3,68	-	84,29%
Etanol	-	-	-	-
Tolueno	47,91	22,62	14,54	85,08%
Tetralina	66,25	0,82	-	67,07%
Acetonitrilo	-	-	-	-
Hexano	56,61	3,31	-	59,92%
Tolueno	51,02	14,13	-	65,16%
Tetralina	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

* **N.D.**: No fue posible determinarlo por fluorescencia.

Tabla 2.5. Porcentajes de extracción de pireno (azul) y naftaleno (negro) con disolventes orgánicos.

Aun cuando las interacciones que permiten la captura de los hidrocarburos policíclicos, PAHs, utilizando las FeNP-S3 son lo suficientemente fuertes como para formar complejos supramoleculares, el reciclaje de las FeNP-S3, también es posible en elevados porcentajes escogiendo los disolventes adecuados. Los resultados de la **Tabla 2.5** muestran que una de las mejores opciones para recuperar el nano material magnético es utilizar el tolueno. Una vez extraído el policíclico en cuestión, el nano material puede ser reutilizado, de nuevo, para capturar contaminantes una vez más.

2.7. CONCLUSIONES

A modo de resumen del trabajo presentado en este capítulo, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

1. Se han sintetizado y caracterizado nuevos espaciadores semirrígidos diimidados con grupos catecol y etoxisilano, obteniéndose rendimientos que van de moderados a altos en cada etapa de síntesis. A través de exhaustivos lavados con disolventes orgánicos y disoluciones suaves de HCl y NaOH, se han conseguido productos con niveles de pureza aceptables, tal y como lo muestran las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.
2. Se han sintetizado y caracterizado nanopartículas de óxidos de hierro, magnéticas y no magnéticas, y se ha logrado funcionalizarlas correctamente con los espaciadores semirrígidos previamente preparados. La funcionalización de las mismas, se mejoró considerablemente con el uso de un reactor microondas incrementando ampliamente el número de moléculas en la superficie de cada nanopartícula. La correcta funcionalización se ha comprobado mediante las diferentes técnicas espectroscópicas. La solubilidad y estabilidad en agua de las nanopartículas híbridas se incrementó sustancialmente como consecuencia del incremento de moléculas en su superficie que contienen grupos hidroxilo libres.
3. Se ha evaluado la capacidad de reconocimiento y retención de compuestos policíclicos aromáticos, PAHs, en disolución acuosa, utilizando las nanopartículas magnéticas modificadas: FeNP-S1, S2 y S3. Estos ensayos se han realizado por fluorescencia, observándose altos rendimientos de retención de PAHs. Las constantes de Langmuir calculadas son todas superiores a $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$.
4. Por HPLC, se determinó la selectividad en medio acuoso que tienen cada uno de los nanomateriales híbridos para los distintos compuestos policíclicos presentes en la mezcla. Esta selectividad se correlaciona, mostrando una tendencia lineal, con el número de dobles enlaces del contaminante capturado. En un medio acuoso en el que se ha desarrollado este estudio, la componente hidrofóbica es el principal responsable de la coordinación entre los policíclicos, PAHs, y las FeNP modificadas. En todos

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

los casos se observa que cuanto menor es el tamaño del PAH, mejor se acomoda en el interior de la nanopartícula modificada. Por lo tanto, las FeNP que presentan mejores resultados, en la retención de PAHs, son las FeNP-S3 pues tienen una mayor superficie π extendida.

5. Se ha logrado extraer los hidrocarburos policíclicos retenidos en las FeNP-S3, con unos porcentajes del 85% para el pireno y un 65% para el naftaleno, mediante un proceso mecánico, que involucra la utilización de los ultrasonidos y posterior agitación, utilizando tolueno y hexano como mejores disolventes.

2.8. PARTE EXPERIMENTAL

2.8.1. MÉTODOS GENERALES

Todos los disolventes utilizados fueron adquiridos en Scharlau. Los reactivos comerciales como clorhidrato de dopamina, 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES), bromuro potásico, dianhídrido piromelítico, 1,4,5,8-dianhidro naftalentetracarboxílico, 3,4,9,10-dianhidroperilentetracarboxílico, 2,4,6-tris(bromometil)mesitileno, bromuro de bencilo, BOC (di-*tert*-butil dicarbonato) y todos los PAHs utilizados; fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Las sales de hierro el dicloruro de hierro tetrahidratado, tricloruro de hierro anhidro y el ferricianuro de potasio; se adquirieron de Acros Organics. El agua utilizada para preparar las diferentes disoluciones se purificó por electroósmosis con un equipo ELIX10 (Millipore) y, posteriormente, por tratamiento a través de un equipo MilliQ (Millipore) hasta alcanzar una resistividad máxima de 18,2 MΩ. Los disolventes deuterados utilizados para los experimentos de resonancia, se compraron con calidad espectroscópica RMN con una riqueza del 99,98%.

Los espectros de **RMN** 1D (^1H y ^{13}C) se registraron en un instrumento *Bruker AVANCE-300* a 25 °C. Los desplazamientos químicos están expresados en ppm y referenciados a la señal residual del disolvente utilizado. Los espectros de **FTIR** se registraron con un espectrofotómetro *Bruker Tensor 27* mediante pastillas de KBr. Los espectros de masas (**MALDI**), se realizaron en un *Autoflex III MALDI-TOF/TOF* (Bruker Daltonics). Las micrografías de **SEM** fueron realizadas en un equipo HITACHI S-3400N 15 kV. Los espectros de **XRD** se llevaron a cabo en difractor Siemens 6000 recolectando datos de $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$, con una velocidad de escaneo de 0.02° por paso y 5 s por punto. Las micrografías de **AFM** fueron realizadas en *VEECO* con un controlador *NANOSCOPE IV*. Las medidas de **DLS** y **Potencial Zeta** fueron determinadas directamente en un *Malvern Zetasizer Nano ZS* (Malvern Instruments), todas las medidas fueron realizadas a 25 °C. Las pruebas para determinar la Superficie específica **BET** se realizaron en un equipo *Micromeritics Tristar II Surface Area and Porosity Analyzer*, con N_2 como gas de adsorción, utilizando un método basado en isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K. Los ensayos por **ATG** se realizaron mediante un analizador *SDT Q600 TA*, en atmósfera de N_2 . Los ensayos por **Fluorescencia** se llevaron a cabo en un espectrofotómetro *VARIAN Cary*, en cubetas de cuarzo de 10 mm de paso óptico. Los análisis de **HPLC** se llevaron a cabo con un sistema *JASCO HPLC*, equipado con una bomba de gradiente cuaternario *PU-2089 Plus* y un detector

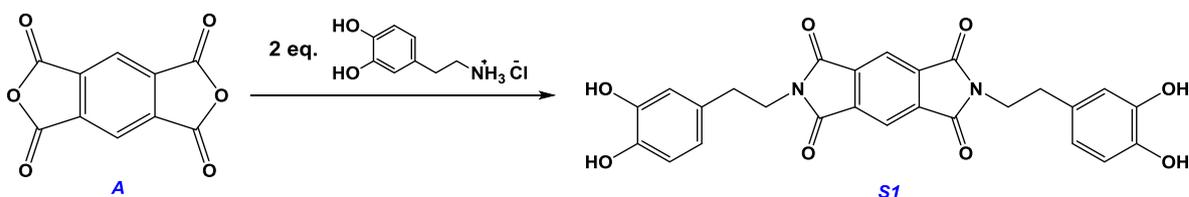
2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

fluorescente *FP-2020 Plus* con múltiples longitudes de onda. Las separaciones se realizaron utilizando una columna analítica *Grace C18* (250 mm x 4.6 mm id 5 μ m), utilizando el método *Williamson*. Los puntos de fusión no están corregidos.

Las reacciones de funcionalización de nanopartículas magnéticas, se llevaron a cabo en un reactor de microondas *Biotage Initiator Classic Microwave Synthesizer* con una potencia de 400 W. Los imanes utilizados en la decantación magnética, son imanes de NdFeB, con un grado magnético N52.

2.8.2. SÍNTESIS DE ESPACIADOR S1

2,6-bis(3,4-dihidroxipentanyl)pirrol[3,4-f]isoindol-1,3-5-7(2H,6H)tetraona



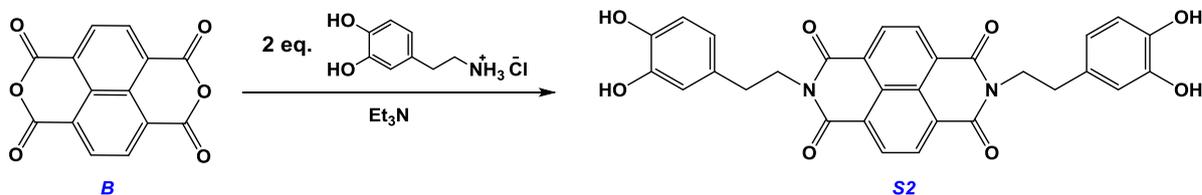
En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 5 mmol de **A** en 35 mL de ácido acético y 10 mmol de clorhidrato de dopamina. La mezcla se lleva a refluxo durante 6 horas, posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vierten en el matraz 50 mL de agua fría para obtener un precipitado amarillo. El producto se lava con agua fría (3 x 10 mL), se filtra, y se deja secar al aire.²⁸ Como resultado se obtiene el producto deseado en forma de un polvo amarillo, con un rendimiento del 75%.

Peso molecular: 488,45 g/mol. **Punto de fusión:** >200 °C. **¹H-RMN:** (DMSO- d_6) δ : 8,70 (s, 4H), 8,02 (s, 2H), 6,57 (m, 6H), 3,73 (t, 4H) y 2,73 (t, 4H) ppm. **¹³C** (DMSO- d_6) δ : 176,3; 153,1; 152,1; 137,9; 134,8; 128,1; 116,7; 115,8; 41,9 y 34,0 ppm. **FTIR** (KBr): 3525, 2953, 2821, 1707 y 1609 cm^{-1} .

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

2.8.3. SÍNTESIS DE ESPACIADOR S2

2,7-bis(3,4-dihidroxifenil)benzo[*lmn*][3,8]fenantrolina-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraona.

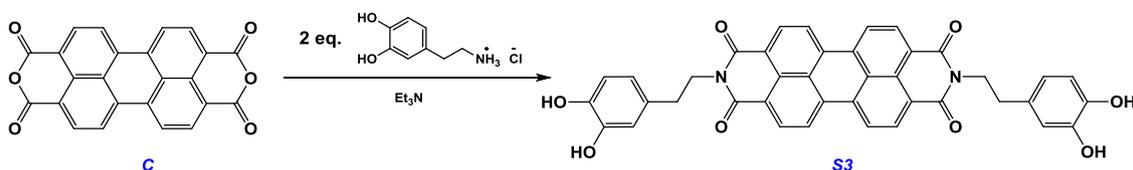


En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 1 mmol de **B** en 25 mL de DMF, se añaden también 2 mL de Et₃N y por último, 2 mmol de clorhidrato de dopamina disueltos en DMF. La mezcla de reacción se lleva a reflujo constante durante 2 horas. Terminada la reacción, se elimina la mayor parte de la DMF en un rotavapor, posteriormente se agregan 100 mL de H₂O fría para precipitar el producto. El producto final se filtra a vacío, se lava con agua fría (3 x 10 mL) y se seca al aire.²⁶ Como resultado se obtiene el producto final con un rendimiento del 80%.

Peso molecular: 538,51 g/mol. **Punto de fusión:** >200 °C. **¹H-RMN:** (DMSO-d₆) δ: 8,83 (s, 4H), 8,67 (s, 4H), 6,65 (m, 6H), 4,18 (t, 4H) y 2,75 (t, 4H) ppm. **¹³C** (DMSO-d₆) δ: 162,44; 145,22; 143,79; 130,45; 129,30; 126,28; 119,26; 115,96; 115,64; 41,82 y 32,81 ppm. **FTIR** (KBr): 3386, 2968, 1699, 1654, 1336 y 768 cm⁻¹.

2.8.4. SÍNTESIS DE ESPACIADOR S3

2,9-bis(3,4-dihidroxifenetil)antra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolina 1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraona.



En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 0,5 mmol de **C** en 40 mL de una mezcla H₂O Milli-Q : DMF (1:1) y que además contiene 1 mL de Et₃N. La mezcla se agita durante 20 min hasta tornarse fluorescente lo que indica la completa disolución del perileno. La mezcla se agita durante unos 20 minutos, hasta la completa disolución del perileno, a medida que esto ocurre se observa como la solución se va tornando fluorescente. Transcurrido el tiempo necesario, se agrega a la mezcla de reacción 1

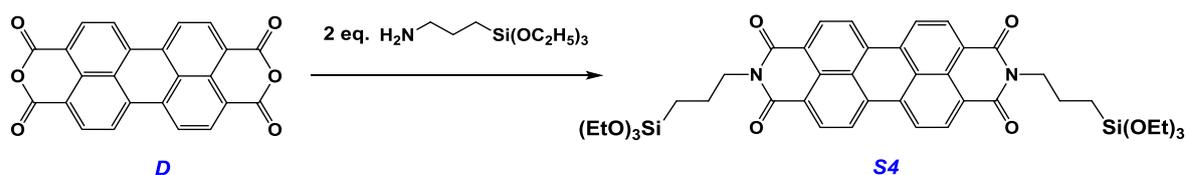
2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

mmol de clorhidrato de dopamina disuelto en 10 mL de H₂O Milli-Q y se lleva a ebullición constante durante 4 horas. Terminada la reacción, el producto se lava con una disolución de HCl 1 M (3 x 15 mL) para eliminar los restos de Et₃N, centrifugando a 5.000 rpm entre cada lavado, y por último se lava con H₂O Milli-Q (3 x 15 mL). El producto final se seca por liofilización. Como resultado se obtiene un el producto final en forma de polvo rojo-verde con efecto tornasol y un rendimiento del 70%.

Peso molecular: 662,65 g/mol. **Punto de fusión:** >200 °C. **¹H-RMN:** (D₂O-NaOD) δ: 8,42 (d, 4H), 7,80 (d, 4H), 6,94 (t, 4H), 2,81 (t, 4H) y 2,68 (t, 4H) ppm. **¹³C** (DMSO-d₆) δ: 176,9; 137,7; 131,2; 127,9; 127,7; 120,8; 45,3; y 9,9 ppm. **FTIR** (KBr): 3443, 1717, 1634, 1591, 1557, 1431, 1338, 1361, 810 y 768 cm⁻¹. **EM** (MALDI-TOF-MS) m/z (%) calculada para C₄₀H₂₆N₂O₈ [M]⁺: 662,1695: encontrada: 662,1710.

2.8.5. SÍNTESIS DE ESPACIADOR S4

2,9-bis(3-(tri-etoxisilil)propil)antra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolina-1,3,8,10(2H,9H)-tetraona.

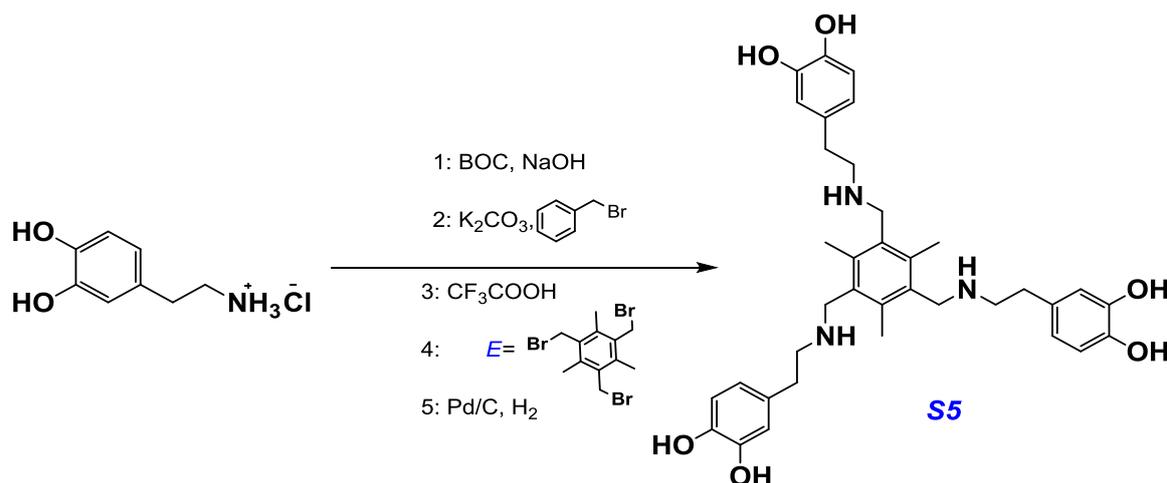


En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven 0,5 mmol de **D** en 50 mL de EtOH anhidro y se añade consecutivamente 1 mmol de APTES. La mezcla de reacción se lleva a reflujo constante durante 24 horas bajo atmósfera inerte. Transcurrido este tiempo, la reacción se enfría a temperatura ambiente y el producto sólido formado se filtra, y se lava con EtOH y diclorometano (2 x 20 mL). Posteriormente se seca al aire. El producto final se obtiene como un polvo rojo con un rendimiento del 65%.

Peso molecular: 799,03 g/mol. **Punto de fusión:** >200 °C. **¹H-RMN:** (CDCl₃) δ: 8,54 (d, 4H), 8,40 (d, 4H), 4,21 (t, 4H), 3,89 (m, 12H), 1,91 (m, 4H), 1,25 (t, 18H) y 0,81 (t, 4H) ppm. **¹³C** (CDCl₃) δ: 163,7; 136,7; 134,1; 131,1; 130,2; 129,4; 128,9; 127,6; 126,8; 126,4; 123,4; 120,7; 119,8; 58,4; 42,8; 29,1; 18,3 y 8,1 ppm. **FTIR** (KBr): 3442, 2926, 1656, 1261, 1102, 1022, 798, 747, 690 y 454 cm⁻¹.

2.8.6. SÍNTESIS DE ESPACIADOR S5

4,4',4''-(((2,4,6-trimetilbencen-1,3,5-triil)tris(metilen))tris(azanedil))tris(etan-2,1-diil))tris(bencen-1,2-diol).



1. En un matraz balón de 100 mL, se disuelven 5,28 mmol de clorhidrato de dopamina en 15 mL de dioxano y unos 5 mL de NaOH 1N, hasta que el pH de la solución sea de 12; la mezcla de reacción se agita durante 10 minutos en un baño de hielo, posteriormente se añaden 5,81 mmol de BOC y la mezcla de reacción se lleva a ebullición durante 4 horas. Transcurrido el tiempo se añaden 15 mL de acetato de etilo y se ajusta el pH de la fase acuosa con HCl 1N hasta llegar a 2. Una vez separadas las fases, la orgánica se lava con solución *brine* (salmuera), se concentra y se seca al vacío para obtener el producto final como un sólido marrón-claro con un rendimiento del 90 %.

2. El producto obtenido de la reacción anterior se disuelve en 20 mL de DMF anhidra, se le añaden 4,4 g de K₂CO₃ y se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos, pasado este tiempo se enfría la mezcla a 0 °C y se añaden gota a gota 16 mmol de bromuro de bencilo. Una vez terminada la adición, la reacción se deja durante 12 horas en agitación constante. La suspensión final se filtra para eliminar los restos de K₂CO₃. Por otra parte, al líquido filtrado se le añaden lentamente 50 mL de agua fría y para obtener un polvo blanco que precipita completamente al cabo de 1 hora de agitación. Este precipitado se lava con agua y se seca perfectamente por medio de vacío para obtener un polvo blanco con un rendimiento del 75%.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

3. En 20 mL de CH_2Cl_2 se disuelve el producto de la reacción anterior y se añaden 3 mL de CF_3COOH , la mezcla se deja en agitación constante y temperatura ambiente durante 2 horas, al término de la reacción se evapora completamente el disolvente. El sólido resultante se disuelve en H_2O ajustando el pH de la disolución hasta aproximadamente 9 con una solución de NaHCO_3 saturada, para posteriormente realizar una extracción líquido-líquido con CH_2Cl_2 . La fracción orgánica se lava con *brine*, se concentra y se seca perfectamente mediante una bomba de vacío. Como producto se obtiene un aceite color marrón con un rendimiento del 70%.

4. En un matraz balón, se disuelven 0,333 mmol de **E** en CH_2Cl_2 y se añade también 1,0 mmol del producto obtenido en la reacción anterior. La reacción se deja en agitación constante, a temperatura ambiente durante toda una noche. Como producto se obtiene un sólido marrón con un rendimiento del 78%.

5. Por último, el producto anterior se disuelve en 15 mL de MeOH anhidro y se añaden 150 mg de Pd/C. La mezcla se agita constantemente, en una atmósfera de H_2 a temperatura ambiente en un matraz presurizado durante 6 horas. El producto resultante se filtra sobre una capa de celita para eliminar el catalizador, el disolvente se evapora completamente. Como producto final se obtiene un polvo marrón-claro con un rendimiento del 87%.

Peso molecular: 615,77 g/mol. **Punto de fusión:** >200 °C. **$^1\text{H-RMN}$:** (CDCl_3) δ : 8,90 (s, 3H), 8,85 (s, 3H), 6,68 (m, 6H), 6,65 (m, 3H), 4,39 (m, 6H), 3,06 (d, 6H), 2,84 (t, 6H), y 2,15 (s, 9H) ppm. **^{13}C** (DMSO-d_6) δ : 145,1; 143,9; 143,4; 143,4; 140,1; 132,1; 131,1; 128,5; 128,2; 126,8; 119,2; 117,0; 116,0; 115,5; 114,8; 52,7; 50,6; 49,4; 34,9; 31,8; 30,6 y 16,7 ppm. **FTIR** (KBr): 3396, 3213, 2924, 1603, 1497, 1454, 1338, 1280, 1118, 1058, 868, 813 y 699 cm^{-1} .

2.8.7. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Se disuelven 1,0 mmol de FeCl_3 y 0,5 mmol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de agua y se agitan durante 15 min bajo una atmósfera de Ar, posteriormente, se añaden gota a gota 7 mL de NaOH 1 M. La reacción se agita constantemente durante 20 minutos más, bajo atmósfera de Ar. El producto formado se separa de la disolución con la ayuda de un imán y se lava con H_2O destilada (3 x 15 mL). Finalmente se dispersa en 10 mL de MeOH para conseguir una concentración de 10 mg/mL, de esta forma se conservan para su uso posterior.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

Peso molecular: 231,53 g/mol. **FTIR** (KBr): 3415, 1628, 623 y 451 cm^{-1} . **Área superficial específica BET:** 181,12 m^2/g . **Potencial Z (ζ)** (H_2O , 25 $^\circ\text{C}$): -24,2 mV. **Diámetro promedio** (SEM): 40,0 nm. **Diámetro hidrodinámico (D_h)** (H_2O , 25 $^\circ\text{C}$): 285,4 nm.

2.8.8. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS NO MAGNÉTICAS

a) Síntesis "tradicional".

Una disolución acuosa de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (15 mL, 0.5 g, 0,1 M) se pone en agitación constante durante 2 días, dentro de un tubo de reacción cerrado herméticamente. Al término de la reacción se obtiene un polvo rojizo que precipita completamente. El producto se filtra y se lava con H_2O destilada (15 mL) y EtOH absoluto (30 mL). Las nanopartículas se secan completamente con ayuda de un desecador al vacío para su uso posterior.

Peso molecular: 159,69 g/mol. **FTIR** (KBr): 3443, 1632, 962 y 563 cm^{-1} . **Área superficial específica BET:** 49,21 m^2/g . **Potencial Z (ζ)** (H_2O , 25 $^\circ\text{C}$): 10,1 mV. **Diámetro promedio** (SEM): 1 μm de largo y 400 nm de base (estructuras fractales). **Diámetro hidrodinámico (D_h)** (H_2O , 25 $^\circ\text{C}$): 756 nm.

b) Síntesis vía microondas.

Una disolución acuosa de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (15 mL, 0,5 g, 0,1 M) se pone en un vial de microondas de 20 mL cerrado herméticamente y se hace reaccionar en agitación constante, durante 2 horas a 6 bar de presión. Al término de la reacción, el producto rojizo se lava con H_2O destilada (15 mL) y EtOH absoluto (30 mL). Las nanopartículas se secan completamente con ayuda de un desecador al vacío para su uso posterior.

Peso molecular: 159,69 g/mol. **FTIR** (KBr): 3452, 1644, 1046 y 555 cm^{-1} . **Área superficial específica BET:** 49,21 m^2/g . **Potencial Z (ζ)** (H_2O , 25 $^\circ\text{C}$): 10,1 mV. **Diámetro promedio** (SEM): 500,0 nm. **Diámetro hidrodinámico (D_h)** (H_2O , 25 $^\circ\text{C}$): 520 nm.

2.8.9. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS CON ESPACIADOR S1

Se disuelven 0,025 mmol de **S1** en 4 mL de H_2O añadiendo también 1 gota de NaOH 1 M y 1 mL de FeNP (10 mg/mL), la mezcla se encierra herméticamente en un matraz

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

de 5 mL para microondas, se sónica con un ultrasonidos durante 5 minutos y posteriormente se lleva a reacción en un reactor microondas a 120 °C y 3 bar durante 30 minutos. Al término de la reacción, las FeNP funcionalizadas se decantan magnéticamente y se lavan primero con 5 mL de EtOH y después con 5 mL de H₂O. El producto final se dispersa en 10 mL de H₂O a una concentración de 1 mg/mL.

FTIR (KBr): 3460, 3408 1764, 1701, 1613, 1518, 1395, 1353, 1192, 1097, 1007, 812, 594 y 558 cm⁻¹. **Área superficial específica BET**: 78,39 m²/g. **Potencial Z (ζ)** (H₂O, 25 °C): -43,7 mV. **Diámetro promedio** (SEM): 44,80 nm. **Diámetro hidrodinámico (D_h)** (H₂O, 25 °C): 295,0 nm.

2.8.10. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS CON ESPACIADOR S2

Se disuelven 0,025 mmol de **S2** en 4 mL de H₂O añadiendo también 1 gota de NaOH 1 M y 1 mL de FeNP (10 mg/mL), la mezcla se encierra herméticamente en un matraz de 5 mL para microondas, se sónica con un ultrasonidos durante 5 minutos y posteriormente se lleva a reacción en un reactor microondas a 120 °C y 3 bar durante 30 minutos. Al término de la reacción, las FeNP funcionalizadas se decantan magnéticamente y se lavan primero con 5 mL de EtOH y después con 5 mL de H₂O. El producto final se dispersa en 10 mL de H₂O a una concentración de 1 mg/mL.

FTIR (KBr): 3475, 3381, 2924, 2852, 1704, 1656, 1581, 1455, 1337, 1243, 1170, 1119, 1028, 880, 769, 692 y 599 cm⁻¹. **Área superficial específica BET**: 79,07 m²/g. **Potencial Z (ζ)** (H₂O, 25 °C): -38,3 mV. **Diámetro promedio** (SEM): 60,46 nm. **Diámetro hidrodinámico (D_h)** (H₂O, 25 °C): 300,6 nm.

2.8.11. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS CON ESPACIADOR S3

Se disuelven 0,025 mmol de **S3** en 4 mL de H₂O añadiendo también 1 gota de NaOH 1 M y 1 mL de FeNP (10 mg/mL), la mezcla se encierra herméticamente en un matraz de 5 mL para microondas, se sónica con un ultrasonidos durante 5 minutos y posteriormente se lleva a reacción en un reactor microondas a 120 °C y 3 bar de presión durante 30 minutos. Al término de la reacción, las FeNP funcionalizadas se decantan magnéticamente y se lavan primero con 5 mL de EtOH y después con 5 mL de H₂O. El producto final se dispersa en 10 mL de H₂O a una concentración de 1 mg/mL.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

FTIR (KBr): 3421, 2960, 1716, 1634, 1591, 1557, 1431, 1388, 1361, 852, 810, 768, 615 y 596 cm^{-1} . **Área superficial específica BET**: 17,50 m^2/g . **Potencial Z (ζ)** (H_2O , 25 $^\circ\text{C}$): -51.3 mV. **Diámetro promedio** (SEM): 63,33 nm. **Diámetro hidrodinámico (D_h)** (H_2O , 25 $^\circ\text{C}$): 335,2 nm.

2.8.12. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS CON ESPACIADOR S4

Se disuelven 0,025 mmol de **S4** en 4 mL de EtOH y 1 mL de FeNP (10 mg/mL), la mezcla se encierra herméticamente en un matraz de 5 mL para microondas, se sonica con un ultrasonidos durante 5 minutos y posteriormente se lleva a reacción en un reactor microondas a 120 $^\circ\text{C}$ y 4 bar de presión durante 30 minutos. Al término de la reacción, las FeNP funcionalizadas se decantan magnéticamente y se lavan con 5 mL de EtOH (2 x 5 mL). El producto final se dispersa en 10 mL de EtOH a una concentración de 1 mg/mL.

FTIR (KBr): 3442, 2691, 2926, 2852, 1693, 1656, 1652, 1444, 1382, 1351, 1260, 1102, 1023, 798, 747, 690 y 454 cm^{-1} . **Potencial Z (ζ)** (EtOH, 25 $^\circ\text{C}$): 23,0 mV. **Diámetro promedio** (SEM): 64,49 nm. **Diámetro hidrodinámico (D_h)** (EtOH, 25 $^\circ\text{C}$): 292,9 nm.

2.8.13. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS CON ESPACIADOR S5

Se disuelven 0,025 mmol de **S3** en 4 mL de H_2O añadiendo también 1 gota de NaOH 1 M y 1 mL de FeNP (10 mg/mL), la mezcla se encierra herméticamente en un matraz de 5 mL para microondas, se irradia con un ultrasonidos durante 5 minutos y posteriormente se lleva a reacción en un reactor microondas a 120 $^\circ\text{C}$ y 3 bar de presión durante 30 minutos. Al término de la reacción, las FeNP funcionalizadas se decantan magnéticamente y se lavan primero con 5 mL de EtOH y después con 5 mL de H_2O . El producto final se dispersa en 10 mL de H_2O a una concentración de 1 mg/mL.

FTIR (KBr): 3442, 2922, 2853, 1630, 1479, 1384, 1307, 1094, 697, 591 y 452 cm^{-1} . **Área superficial específica BET**: 4,7251 m^2/g . **Potencial Z (ζ)** (H_2O , 25 $^\circ\text{C}$): -26,5 mV. **Diámetro promedio** (SEM): 59,69 nm. **Diámetro hidrodinámico (D_h)** (H_2O , 25 $^\circ\text{C}$): 252,6 nm.

2.8.14. ENSAYOS POR ATG

2.8.14.1. ESTIMACIÓN DEL NÚMERO DE SUSTITUYENTES SOBRE LA SUPERFICIE DE LAS NANOPARTÍCULAS

Para determinar la cantidad de moléculas sobre la superficie de la nanopartícula, se realizó el siguiente análisis.

Una muestra de 5 mL de nanopartículas magnéticas funcionalizadas, previamente caracterizadas por SEM para conocer su diámetro promedio; se decanta magnéticamente y se llevan a sequedad con la ayuda de un desecador caliente acoplado a una bomba de vacío. La muestra perfectamente seca se coloca dentro del analizador termogravimétrico para realizar el análisis, dicho análisis que se lleva a cabo bajo una atmósfera de N₂ y utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, comenzando a temperatura ambiente (25 °C) y terminando hasta alcanzar los 900 °C.

Finalizado el proceso, se recopilan los datos generados por cada muestra para calcular la cantidad de materia perdida. La muestra perdida hasta alcanzar 100 °C se desprecia del análisis, pues se considera como pérdida de agua o evaporación de algún disolvente orgánico utilizado durante el proceso de síntesis y limpieza de la muestra. La masa perdida entre 100 y 825 °C se utiliza para realizar los cálculos posteriores.

Conociendo el tamaño del núcleo de las FeNP a partir de las micrografías de SEM, se utilizaron las **ecuaciones 2.3 y 2.4** para calcular el número de FeNP por cada mol de Fe₃O₄. En la ecuación, D se refiere al diámetro promedio de las nanopartículas expresado en cm (4,0 x 10⁻⁷ cm); ρ es la densidad del Fe₃O₄ (5,196 g/cm³) y PM es el peso molecular de Fe₃O₄ (231,531 g/mol).

$$N = \frac{\pi}{6} \times \frac{D^3 \rho}{PM} \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$\frac{1}{N} = \frac{\# \text{ nanopartículas}}{\text{mol Fe}_3\text{O}_4} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Para poder calcular el coeficiente de inserción en la superficie de sustituyentes en cada nanopartícula, es necesario conocer la superficie de cada FeNP, la cual se calcula a partir de la **ecuación 2.5**, en donde los radios promedio de las FeNP fueron determinados en un rango de 22 - 32 nm, según el caso.

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

Para las FeNP utilizados en este trabajo, se ha estimado un rango aproximado entre $3,2 \times 10^{17} - 3,8 \times 10^{17}$ FeNP/mol.

$$A_{FeNP} = 4\pi r^2 \quad \text{Ec. 2.5}$$

Conociendo la cantidad de cada uno de los espaciadores perdidos en los ensayos de ATG, se calcula el número de moles de estos, y el número de moléculas de cada uno, utilizando el número de Avogadro. La cantidad de moléculas obtenidas, se divide entre el número de nanopartículas calculadas a partir de los ensayos de ATG, y se obtiene así el número total de moléculas conjugadas en la superficie de cada FeNP.

Finalmente el número de moléculas por cada FeNP, se divide entre los nm^2 de la superficie de cada FeNP para obtener el valor de ξ .

2.8.15. ENSAYOS POR FLUORESCENCIA

2.8.15.1. CUANTIFICACIÓN DE PAHs RETENIDOS POR NANOPARTÍCULA

Para cuantificar la cantidad de PAHs retenidos por las FeNP funcionalizadas, se experimentó el siguiente método de análisis.

La síntesis y caracterización de las FeNP-S1, FeNP-S2 y FeNP-S3 se realizó siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Para los contaminantes, se prepararon disoluciones de los hidrocarburos policíclicos utilizados (BAP, BKF, DB(ah)A, Naftaleno, Pireno y Criseno) en EtOH absoluto, con concentraciones de 1×10^{-4} M.

Las muestras se prepararon a partir de dispersiones con una concentración de 1 mg/mL, preparándose disoluciones acuosas y semiacuosas ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, 1:1) de FeNP-S1, FeNP-S2 y FeNP-S3, de 10 mL cada una a concentraciones de 0,1 mg/mL. Se prepararon rectas de calibrado de cada analito entre 1×10^{-7} M y 1×10^{-6} M. Para realizar el experimento de determinación de la constante de Langmuir, se utilizaron diferentes cantidades de los diferentes tipos de nanopartículas magnéticas FeNP-S1, FeNP-S2, FeNP-S3; 0,01, 0,02, 0,03 y 0,04 mg, que se pusieron en contacto con 4 puntos de la recta de calibrado 4×10^{-7} M, 6×10^{-7} M, 8×10^{-7} M y 10×10^{-7} M. Las disoluciones de las rectas de calibrado y de las muestras se preparan al mismo tiempo y se dejan reposar un mínimo de 4 horas con alguna agitación manual. Las disoluciones que contienen

2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular

nanopartículas, se decantan con un imán y se registran sus espectros por fluorescencia en el mismo experimento.

Los análisis se realizaron siguiendo la disminución de la intensidad de fluorescencia adecuada para cada uno de los contaminantes utilizados (**Tabla 2.6**).

Contaminante	λ_{EXT}	λ_{em}
Naftaleno	270 nm	320 nm
Pireno	338 nm	373 nm
BKF	308 nm	435 nm
BAP	266 nm	432 nm
DB(ah)A	290 nm	404 nm
Criseno	285 nm	360 nm

Tabla 2.6. Longitudes de onda utilizadas en los análisis de fluorescencia.

2.8.16. ENSAYOS POR HPLC

2.8.16.1. CUANTIFICACION DE PAHs RETENIDOS POR NANOPARTÍCULA

Para cuantificar la cantidad de PAHs retenidos por las FeNP funcionalizadas a partir de una mezcla de estos, se realizó el siguiente método de análisis.

La síntesis y caracterización de las FeNP-S1, FeNP-S2 y FeNP-S3 se realizó siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. A partir de dispersiones con una concentración de 1 mg/mL, se realizaron disoluciones con concentración de 0,1 mg/mL en H₂O Milli-Q para cada una de ellas. Para los contaminantes, se utilizó un estándar comercial de 15 PAHs en acetonitrilo, con una concentración inicial de 10,0 µg/mL (10 ppm) para cada hidrocarburo policíclico.

Las muestras se prepararon utilizando 0,1 mL de la disolución de cada FeNP, y 0,1 mL (1 ppm) del patrón comercial de PAHs, aforando con acetonitrilo grado HPLC hasta 10 mL. Las mezclas estuvieron en agitación constante durante 12 horas. Transcurrido el tiempo las FeNP se decantaron magnéticamente y posteriormente el sobrenadante

2. *Nanopartículas magnéticas funcionalizadas con espaciadores semirrígidos y sus aplicaciones como receptores en Química Supramolecular*

se filtró con filtros de PVDF de 0,22 μm . Una alícuota de 1 mL se analizó por HPLC para conocer la concentración restante de cada uno de los PAHs.

El análisis por HPLC se realizó utilizando un método de Williamson modificado,^{78,79} para la determinación de PAHs.

⁷⁸ Williamson, K. S.; Petty, J. D.; Huckins, J. N.; Lebo, J. A.; Kaiser, E. M. HPLC-PFD Determination of Priority Pollutant PAHs in Water, Sediment, and Semipermeable Membrane Devices. *Chemosphere* **2002**, *49*, 703–715.

⁷⁹ Fernández, M.; Clavijo, S.; Forteza, R.; Cerdà, V. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Lab on Valve Dispersive Liquid–liquid Microextraction Coupled to High Performance Chromatography. *Talanta* **2015**, *138*, 190–195.

3. FORMACIÓN DE MICROFIBRAS Y NANOFIBRAS MAGNÉTICAS

3. FORMACIÓN DE NANOFIBRAS MAGNÉTICAS

3.1. INTRODUCCIÓN

3.1.1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE MICRO Y NANOFIBRAS

La construcción de estructuras ordenadas tridimensionales (3D) puede mejorar las propiedades mecánicas de los materiales híbridos y crear periodicidad, como en el caso de los cristales ópticos, así como proporcionar las plataformas 3D apropiadas para la ingeniería de tejidos. Actualmente se conocen pocos métodos para la fabricación de estructuras ordenadas en 3D, con bloques de construcción con un tamaño característico de 10 μm a milímetros; estos métodos incluyen sistemas micro electromecánicos, impresión 3D, polimerización de dos fotones y autoensamblaje.

Un nuevo concepto que aparece dentro de este estudio es el del autoensamblaje. El autoensamblaje puede definirse como un proceso por el cual, nanopartículas (NP) u otros componentes discretos, espontáneamente se organizan y ordenan a través de interacciones específicas directas y/o indirectamente a través de su entorno, para formar unidades macroscópicas ordenadas. Podría decirse que el autoensamblaje, es el candidato más prometedor para evolucionar un gran número de partículas individuales en estructuras de orden superior. Dentro del autoensamblaje, existen diferentes tipos: el autoensamblaje directo, el autoensamblaje dirigido externamente, y el autoensamblaje cooperativo.²

La **Fig. 3.1** resume las diferentes interacciones que rigen el autoensamblaje. Las NP se pueden clasificar conforme a sus radios. De a-g isotópicas, principalmente esféricas. De h-j NP tipo barra o varilla. NPs k con forma de cable. El autoensamblaje de NP por medio de plantillas: macromoléculas (e), nanotubos de carbono (f) y copolímeros (g), pueden conducir a geometrías que son complementarias a las de las plantillas. El autoensamblaje por moléculas sobre las NP sensibles a estímulos inducen a la agregación controlada. El ADN sensible a la temperatura puede conducir al agrupamiento de NP a través de enlaces de H (a, b) o a la formación de redes bidimensionales, mientras que los azobencenos conducen a la formación de cristales

3. Formación de nanofibras magnéticas

coloidales (d) por medio de interacciones dipolo-dipolo. Las interacciones hidrofóbicas pueden inducir el ensamblaje de nanobarras con poca simetría (h); estructuras tipo cadena (i) y objetos esféricos (j); con respecto al volumen del disolvente. Los nanotubos de carbono se ensamblan a través de enlaces de H inducidos por la polaridad del medio (k).

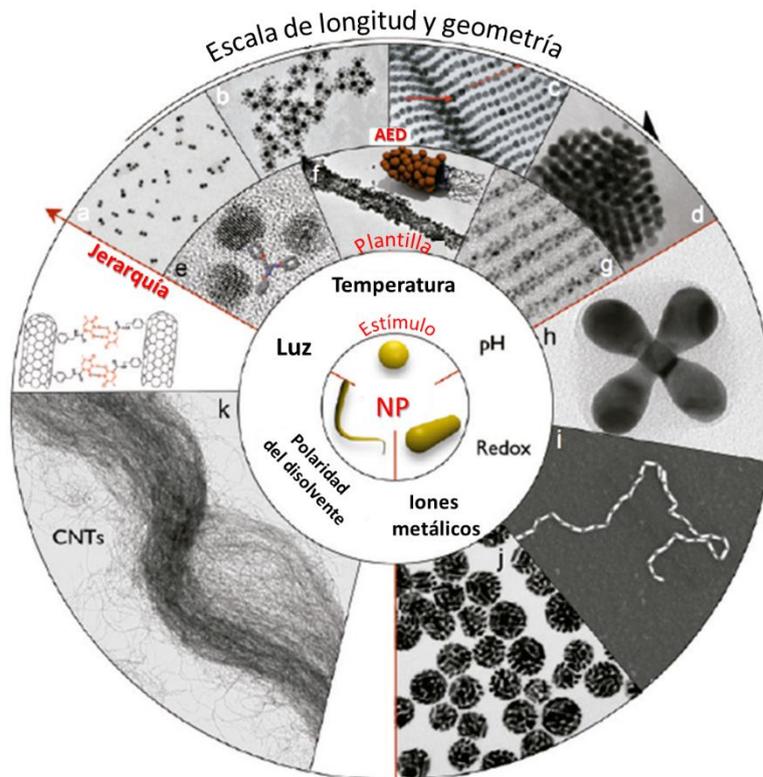


Fig. 3.1. Autoensamblaje de NP dirigido por interacciones moleculares.

El autoensamblaje directo es un proceso mediante el cual un sistema con autoensamblaje intrínseco, es modulado a través de agentes direccionales, campos externos o plantillas. Desde el punto de vista químico, esto implica el uso de estímulos para controlar las interacciones de las moléculas presentes en las NP. Los estímulos más habituales a este respecto incluyen la temperatura, radiación electromagnética (luz), el pH, la polaridad del disolvente y la actividad redox. Estos estímulos se utilizan para distribuir espacialmente las partículas de la superficie de las NP ya sea a través de interacciones intermoleculares o en los extremos de las mismas. Finalmente, los criterios que determinan si un proceso puede determinarse como autoensamblaje directo o no, están relacionados con la reversibilidad del proceso, el control sobre el espaciado entre partículas (periodicidad).

El uso de fuerzas externas para controlar el autoensamblaje de nanopartículas, es un punto clave para dirigir diferentes conformaciones. Sin embargo, probablemente la mayor ventaja se encuentra en la combinación de diferentes efectos, especialmente cuando se combina con partículas que están diseñadas para ser sensibles a dichas fuerzas, por ejemplo: nanopartículas magnéticas bajo un campo magnético externo.

Además de las fuerzas intrínsecas de las nanopartículas, como el magnetismo, las fuerzas entre las nanopartículas pueden ser dirigidas o sintonizadas a través de una funcionalización apropiada. Cuando se tienen nanopartículas con diferentes potenciales de interacción, estas tienden a organizarse en estructuras cualitativamente diferentes (**Fig. 3.2 a**), alternativamente cuando se mezclan nanopartículas con potenciales de interacción positivos y negativos, se espera que estas se organicen a través de dichas interacciones en una red o fibra binaria (**Fig. 3.2 b**).⁸⁰

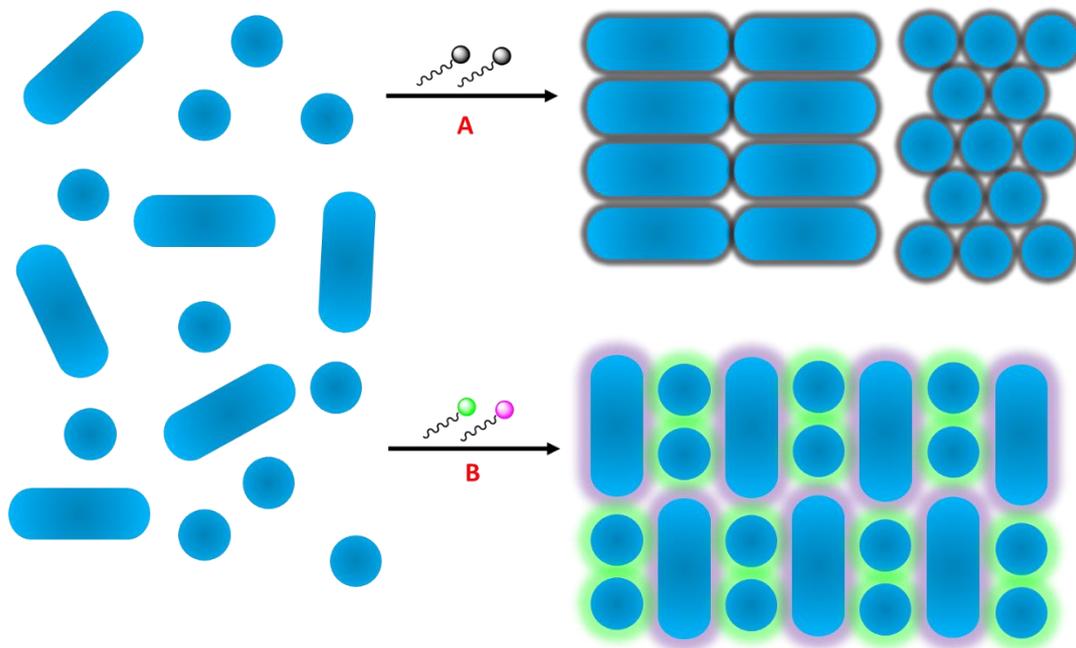


Fig. 3.2. Ilustración esquemática del autoensamblaje a nanoescala (a) las interacciones de Van der Waals y el impedimento estérico inducen la separación de fases entre nanopartículas de diferentes. (b) Las interacciones electrostáticas permiten la organización de nanopartículas en una red binaria.

Pese a todo lo antes mencionado, la organización de nanomateriales para formar estructuras ordenadas de grado superior requiere de un alto grado de control para dirigir el proceso de agregación o ensamblaje funcional. La Química ofrece un control

⁸⁰ Bishop, K. J. M.; Wilmer, C. E.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly. *Small* **2009**, 5, 1600–1630.

3. Formación de nanofibras magnéticas

a través de interacciones moleculares como lo hacen los polímeros (sensibles a estímulos) o la química supramolecular.

En capítulos previos se ha hablado de la capacidad que presentan los derivados de perileno, específicamente las perilendiimidias (PDI) para formar agregados a través de interacciones intermoleculares gracias a su extensa superficie de electrones π deslocalizados, ya que las cargas deslocalizadas son susceptibles a campos magnéticos y/o eléctricos aplicados y pueden contribuir a la polarización del medio.

Sin embargo apenas existen registros acerca de los derivados análogos de naftaleno, las Naftalendiimidias (NDI) y mucho menos de los derivados del dianhídrido piromelítico, las diimidias piromelíticas sobre su capacidad de polimerización supramolecular.⁸¹ Esta familia de compuestos de pequeño tamaño con sistemas π -conjugados puede llegar a demostrar su capacidad de autoorganización o autoensamblaje, siempre y cuando el medio y los sustituyentes sean los adecuados. Cuando la química *host-guest* está suficientemente afinada, las interacciones π - π podrían emplearse para la construcción de materiales poliméricos.

Los escasos informes acerca del autoensamblaje no covalente de NDI, resumen ejemplos basados en las interacciones de enlaces de hidrógeno como medio de ensamblaje sin centrarse en la capacidad del ensamblaje a través de interacciones de sistemas π extendidos.⁸²

Existen trabajos previos que demuestran la capacidad de potenciar los sitios de reconocimiento supramolecular teniendo un soporte de nanopartículas multivalentes.⁸³

El ensamblaje de nuevos materiales como estructuras jerárquicas, de orden superior y tridimensionales no puede limitarse a la acción de sólo un tipo de fuerzas o interacciones, sino que está basada el conjunto de interacciones generadas entre los bloques de ensamblaje (*building blocks*) y el medio que los rodea.

⁸¹ Kar, H.; Gehrig, D. W.; Allampally, N. K.; Fernández, G.; Laquai, F.; Ghosh, S. Cooperative Supramolecular Polymerization of an Amine-Substituted Naphthalene-Diimide and Its Impact on Excited State Photophysical Properties. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1115–1120.

⁸² Das, A.; Ghosh, S. H-Bonding Directed Programmed Supramolecular Assembly of Naphthalene-Diimide (NDI) Derivatives. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6860–6872.

⁸³ Brunetti, F. G.; Isla, H.; Aragón, J.; Ortí, E.; Pérez, E. M.; Martín, N. Exploiting Multivalent Nanoparticles for the Supramolecular Functionalization of Graphene with a Nonplanar Recognition Motif. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 9843–9848.

3.2. OBJETIVOS

Tomando como referencia los antecedentes presentados en el capítulo anterior acerca de las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas magnéticas funcionalizadas con perilenbisimidias, este apartado está encauzado en estudiar la capacidad que tienen los nuevos nanomateriales híbridos magnéticos para formar micro y nanofibras magnéticas en presencia de compuestos policíclicos aromáticos. Para ello, se plantearon los objetivos específicos que se detallan a continuación.

- a. Definir las condiciones óptimas de formación de micro y nanofibras magnéticas en medio acuoso a partir de FeNP-S1, S2 y S3 en presencia de distintos PAHs. Se evaluarán condiciones tales como concentración, pH, temperatura y tiempo de formación de las fibras, con cada uno de los nanomateriales y los diferentes PAHs.
- b. Caracterizar las micro y nanofibras obtenidas, a través de técnicas como SEM, microscopía óptica, microscopía confocal y espectrometría de masas. La finalidad de realizar una espectrometría de masas, es confirmar la presencia de las moléculas de ligando de cada nanopartícula y de cada uno de los PAHs que conforman las nanofibras.
- c. Evaluar la resistencia y estabilidad de las microfibras y nanofibras sintetizadas en diferentes condiciones. Se analizarán distintas condiciones tales como cambios de temperatura, variaciones de pH, diferentes disolventes orgánicos e inorgánicos y el uso de ultrasonidos, para probar la capacidad de estos materiales a desagregarse.

3.3. FORMACIÓN DE MICRO Y NANOFIBRAS MAGNÉTICAS

3.3.1. ENSAMBLAJE DE FIBRAS

La formación de microfibras y nanofibras magnéticas dentro del presente trabajo, ha sido una completa serendipia. Si bien es cierto, que en los objetivos generales del proyecto no se contemplaba la generación de estos materiales híbridos, se ha considerado importante su estudio y descripción puesto que van en la línea de investigación deseada: la generación de materiales funcionales nanoestructurados a gran escala. Estos resultados son independientes de los beneficios conseguidos en el ámbito ecológico y remediación del agua a través de la captura de contaminantes policíclicos por medio de FeNP funcionalizadas.

La primera evidencia de formación de nanofibras magnéticas (NFm) se observó en una muestra de FeNP-S3 en medio acuoso. Una suspensión acuosa (1×10^{-5} M, pH = 7) de FeNP-S3 con BKF, fue conservada en un frasco de cristal perfectamente cerrada, durante al menos 3 semanas, el aspecto de la dispersión al inicio de la prueba era completamente cristalina y con un ligero color rojizo. Transcurrido este tiempo, en el fondo del frasco se observaron pequeñas fibras alargadas, estas fibras no estaban adheridas al cristal y al agitar la suspensión, flotaban libremente dentro del líquido (**Fig. 3.3**). Para corroborar el magnetismo de las fibras, la disolución se expuso a un campo magnético externo tal y como se puede observar en la **Fig. 3.3**.



Fig. 3.3. Nanofibras NFm(S3+BKF) en presencia de un campo magnético externo.

A partir de este descubrimiento se realizaron distintas pruebas para repetir la formación de NFm utilizando las mismas nanopartículas precursoras (FeNP-S3), intentando con diferentes hidrocarburos policíclicos (BAP, criseno, pireno, naftaleno y DB(ah)A), a diferentes concentraciones, diferente pH y tiempo de espera para la aparición de la NFm; con el fin de encontrar las condiciones óptimas de formación. El pH fue el primer parámetro descartado, pues las FeNP-S3 a pH ácido tienden a

3. Formación de nanofibras magnéticas

precipitar, invalidando la formación de fibras; y a pH básico no se llegan a formar en ningún caso ya que los OH libres del espaciador se encuentran desprotonados ($-O^-$). El pH de las muestras ensayado fue el comprendido entre 6,5 – 6,9.⁸⁴ Con respecto a los disolventes, únicamente se hicieron pruebas en agua y mezclas acuosas partiendo del hecho que los primeros hallazgos fueron en agua, además se ha mencionado anteriormente que las interacciones hidrofóbicas facilitan la captura de hidrocarburos policíclicos, por lo tanto, un disolvente hidrofóbico, es de esperar que no promueva la formación de NFm. Las mezclas seleccionadas para las pruebas fueron: EtOH/H₂O (1:3) y MeOH/H₂O (1:3).

Los resultados más relevantes se obtuvieron con los hidrocarburos policíclicos de mayor tamaño: Criseno, BKF, BAP y DB(ah)A. El resumen de las pruebas realizadas se presenta a continuación en la **Tabla 3.1**.

	Disolvente [†]	Tiempo*	Concentración PAH	Concentración FeNP-S3	NFm
Naftaleno	H ₂ O	1 semana	1,5 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	EtOH/H ₂ O	2 semanas	1,5 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	MeOH/H ₂ O	2 semanas	1,5 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	H ₂ O	2 semanas	-	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
Pireno	H ₂ O	1 semana	2,3 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	EtOH/H ₂ O	2 semanas	2,3 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	MeOH/H ₂ O	2 semanas	2,3 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	H ₂ O	2 semanas	-	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
Criseno	H ₂ O	1 semana	3,2 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Positivo
	EtOH/H ₂ O	2 semanas	3,2 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	MeOH/H ₂ O	2 semanas	3,2 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	H ₂ O	2 semanas	-	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
BAP	H ₂ O	1 semana	1,3 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Positivo
	EtOH/H ₂ O	2 semanas	1,3 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	MeOH/H ₂ O	2 semanas	1,3 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	H ₂ O	2 semanas	-	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
BKF	H ₂ O	1 semana	5,5 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Positivo

⁸⁴ El pH indicado se refiere a las muestras de H₂O puras, en el caso de las mezclas de disolventes el valor se refiere a un pH aparente.

3. Formación de nanofibras magnéticas

	EtOH/H ₂ O	2 semanas	5,5 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	MeOH/H ₂ O	2 semanas	5,5 x 10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	H ₂ O	2 semanas	-	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
DB(ah)A	H ₂ O	1 semana	2,4 x10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Positivo
	EtOH/H ₂ O	2 semanas	2,4 x10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	MeOH/H ₂ O	2 semanas	2,4 x10 ⁻⁵ M	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo
	H ₂ O	2 semanas	-	1,7 x 10 ⁻⁵ M	Negativo

* Los tiempos reportados en las muestras de H₂O corresponden al tiempo de aparición de NFm

† El volumen final de cada muestra es de 5 mL.

Tabla 3.1. Resumen de pruebas para formación de NFm a partir de FeNP-S3.

En las muestras preparadas en H₂O, con BKF o BAP, o DB(ah)A; se observaron pequeñas fibras a partir de los 3 días, que paulatinamente van creciendo y forman nuevas fibras. Las muestras en las mezclas de disolventes no presentaron resultados positivos en 2 semanas de observación. Las muestras se conservaron durante 2 semanas adicionales más, y en ninguno de los casos se observaron resultados positivos.

Posteriormente, y una vez determinado el tiempo mínimo de formación de NFm en el disolvente adecuado, se realizaron pruebas con 3 diferentes concentraciones de FeNP-S3, en el rango comprendido entre 10⁻⁴ – 10⁻⁶ M, manteniendo constante el volumen de la muestra y la concentración del policíclico en cuestión. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 3.2.**

	Concentración FeNP-S3	Tiempo	NFm
Criseno	8,5 x10 ⁻⁶ M	1 semana	Positivo
	1,7 x10 ⁻⁵ M	1 semana	Positivo
	1,1 x10 ⁻⁴ M	1 semana	Negativo
BAP	8,5 x10 ⁻⁶ M	1 semana	Positivo
	1,7 x10 ⁻⁵ M	1 semana	Positivo
	1,1 x10 ⁻⁴ M	1 semana	Negativo
BKF	8,5 x10 ⁻⁶ M	1 semana	Positivo
	1,7 x10 ⁻⁵ M	1 semana	Positivo
	1,1 x10 ⁻⁴ M	1 semana	Negativo

3. Formación de nanofibras magnéticas

DB(ah)A	8,5 x10 ⁻⁶ M	1 semana	Positivo
	1,7 x10 ⁻⁵ M	1 semana	Positivo
	1,1 x10 ⁻⁴ M	1 semana	Negativo

Tabla 3.2. Resumen de resultados para diferentes concentraciones de FeNP-S3.

Tal y como se puede apreciar en los resultados, no fue posible generar NFm en concentraciones superiores a 10⁻⁵ M. Adicionalmente, se realizaron pruebas con FeNP sin funcionalizar (como control negativo) y FeNP-S1 y FeNP-S2 para buscar la formación de NFm. Las concentraciones de cada hidrocarburo policíclico fueron iguales a las pruebas anteriores y se mantuvieron constantes. En ninguno de los casos se obtuvieron NFm a partir de FeNP sin funcionalizar. Los resultados de las pruebas con FeNP-S1 y S2 se presentan en la **Tabla 3.3**.

	Nanopartícula	Tiempo	Concentración FeNP	NFm
Pireno	FeNP-S1	2 semanas	8,1 x10 ⁻⁶ M	Negativo
		2 semanas	4,0 x10 ⁻⁵ M	Negativo
		2 semanas	6,4 x10 ⁻⁵ M	Negativo
	FeNP-S2	2 semanas	6,3 x10 ⁻⁶ M	Negativo
		2 semanas	1,3 x10 ⁻⁵ M	Positivo
		2 semanas	3,1 x10 ⁻⁵ M	Positivo
Criseno	FeNP-S1	2 semanas	8,1 x10 ⁻⁶ M	Negativo
		2 semanas	4,0 x10 ⁻⁵ M	Negativo
		2 semanas	6,4 x10 ⁻⁵ M	Positivo
	FeNP-S2	2 semanas	6,3 x10 ⁻⁶ M	Negativo
		2 semanas	1,3 x10 ⁻⁵ M	Positivo
		2 semanas	3,1 x10 ⁻⁵ M	Positivo
BAP	FeNP-S1	2 semanas	8,1 x10 ⁻⁶ M	Negativo
		2 semanas	4,0 x10 ⁻⁵ M	Negativo
		2 semanas	6,4 x10 ⁻⁵ M	Positivo
	FeNP-S2	2 semanas	6,3 x10 ⁻⁶ M	Negativo
		2 semanas	1,3 x10 ⁻⁵ M	Positivo
		2 semanas	3,1 x10 ⁻⁵ M	Positivo

3. Formación de nanofibras magnéticas

BKF	FeNP-S1	2 semanas	$8,1 \times 10^{-6}$ M	Negativo
		2 semanas	$4,0 \times 10^{-5}$ M	Positivo
		2 semanas	$6,4 \times 10^{-5}$ M	Negativo
	FeNP-S2	2 semanas	$6,3 \times 10^{-6}$ M	Negativo
		2 semanas	$1,3 \times 10^{-5}$ M	Positivo
		2 semanas	$3,1 \times 10^{-5}$ M	Negativo
DB(ah)A	FeNP-S1	1 semana	$8,1 \times 10^{-6}$ M	Positivo
		1 semana	$4,0 \times 10^{-5}$ M	Positivo
		1 semana	$6,4 \times 10^{-5}$ M	Positivo
	FeNP-S2	1 semana	$6,3 \times 10^{-6}$ M	Positivo
		1 semana	$1,3 \times 10^{-5}$ M	Positivo
		1 semana	$3,1 \times 10^{-5}$ M	Positivo

Tabla 3.3. Resumen de resultados para las FeNP S1 y S2.

Nuevamente se encontraron resultados positivos para ciertas FeNP, es importante mencionar que son muy escasos los informes de fibras formadas a partir de diimidazoles piromelíticas, sin embargo en las condiciones establecidas se han encontrado casos de éxito, tal y como se analizará en el apartado de caracterización.

Como último punto de análisis, se evaluó la estabilidad de las NFm intentando romperlas a través de un generador ultrasónico. Se realizaron varios intentos en H₂O, en EtOH y en n-heptano (se utilizó n-heptano como disolvente, ya que la IUPAC reporta que todos los PAHs utilizados en este estudio son solubles en este disolvente),⁸⁵ sin conseguir resultados positivos. En conclusión, se puede decir que las NFm tienen una buena estabilidad y durabilidad en el tiempo.

De manera alterna, se realizaron pruebas utilizando únicamente los ligandos S1-S3 por si solos, para evaluar su capacidad de autoensamblaje, y los resultados obtenidos no mostraron tal capacidad de agregación apreciable en las condiciones antes establecidas.

Conforme a lo reportado en la bibliografía, los agregados que pueden llegar a formar los derivados de PDI prefieren las conformaciones de tipo J, especialmente cuando los sustituyentes son voluminosos y se encuentran en los extremos, tal y como

⁸⁵ Lorimer, W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Binary Non-Aqueous Systems Part I: Solutes A-E. *Int. Union Pure Appl. Chem.* **1995**, *58*. 1-338.

ocurre con el espaciador S3. Los efectos estéricos de los sustituyentes periféricos determinan en gran parte el tipo de ensamblaje.^{86,87}

En la **Fig. 3.4** se presenta el modelo propuesto para el ensamblaje de las NFm, a partir de las FeNP funcionalizadas y los hidrocarburos policíclicos. En el modelo se utilizan FeNP-S3 y DB(ah)A para simular la formación de NFm.

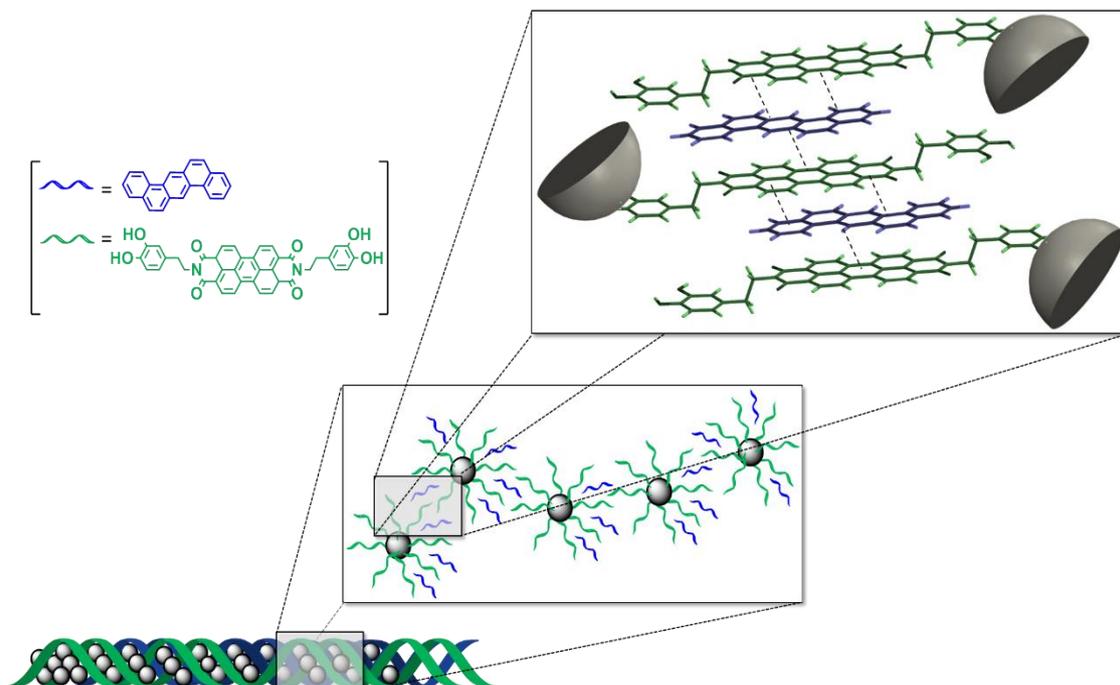


Fig. 3.4. Modelo propuesto de formación de NFm.

En general la formación de estas nanofibras magnéticas está regida por una suma de fuerzas, por una parte las interacciones dipolo-dipolo entre las FeNP, las interacciones π - π entre los PAHs y espaciadores, y por último, las interacciones hidrofóbicas que inducen la entrada de los policíclicos dentro de las FeNP.

⁸⁶ Draper, E. R.; J., G. B.; Michael, B.; Ralf, S.; Zwijnenburg, M. A.; Adams, D. J. pH-Directed Aggregation to Control Photoconductivity in Self-Assembled Perylene Bisimides. *Chem* **2017**, *2*, 716–731.

⁸⁷ Ghosh, S.; Li, X.-Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Control of H- and J-Type π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 11343–11357.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOFIBRAS MAGNÉTICAS

Caracterizar estos nuevos materiales híbridos no resulta un trabajo trivial, al estar formados por diferentes subunidades, y principalmente por la baja concentración de sus componentes, especialmente los compuesto orgánicos - se vuelve complejo, y las herramientas de caracterización habituales se encuentran en el límite de la detección. La caracterización se basó en diferentes técnicas, por SEM utilizando micrografías, por fluorescencia y por espectrometría de masas de alta resolución.

Los ensayos de fluorescencia para comprobar la presencia de los PAHs dentro de las fibras, así como la fluorescencia de las FeNP funcionalizadas, fueron descritos previamente en el capítulo 2 de esta memoria.

3.4.1. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA SEM, CONFOCAL Y ÓPTICA.

La caracterización a través de las distintas técnicas de microscopía ha sido esencial en la descripción de estos nuevos materiales, ya que a partir de ellas se determinó la morfología de los mismos. Inicialmente se realizaron micrografías de SEM a una muestra de NFm(S3+BKF) (**Fig. 3.5**), en la cuales se puede observar perfectamente una red de fibras tubulares, que conforme se realizan acercamientos progresivos a la muestra, se aprecia que cada una de las fibras está conformada, a su vez, por esferas de FeNP. En la última micrografía de la serie (**Fig. 3.5 e**), de 47.000 aumentos y a una escala máxima de 1 μm , pueden apreciarse las esferas de FeNP con un diámetro aproximado de 40 nm. Las muestras de NFm, previamente fueron recubiertas con oro por electrodeposición, para mejorar la transmisión electrónica de la muestra analizada.

Un examen más detallado de las micrografías de NFm sugiere que las nanopartículas maximizan las interacciones no covalentes *host-guest* entre espaciadores y PAHs gracias a la preorganización de los mismos sobre la superficie, y a su vez potenciando las interacciones intermoleculares entre las NP aledañas.

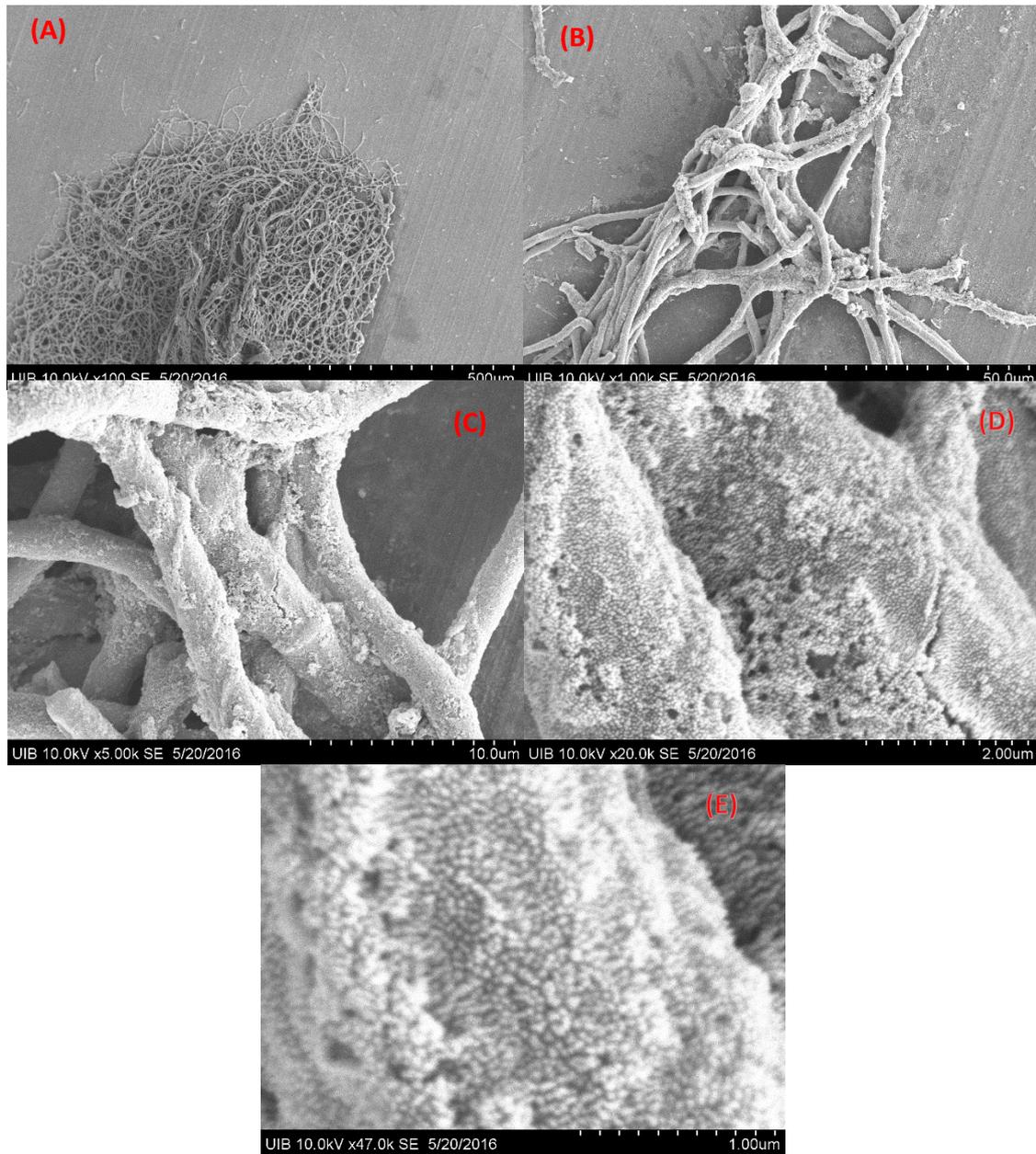


Fig. 3.5. Micrografías de SEM de NFm(S3+BKF). Los aumentos van desde 500 μm (a) en la primer micrografía y hasta 1 μm en la última (e).

Por otro lado, se registraron micrografías para muestras de microfibras con otros hidrocarburos policíclicos y otros espaciadores. Por ejemplo, en la **Fig. 3.6** se muestra una fibra de gran tamaño formada por FeNP-S2 y BKF. La fibra muestra un aspecto más plano y de menor longitud que la anteriormente descrita: la NFm(S3+BKF). Las fibras derivadas del espaciador S2 presentan conformaciones planares características de las NDI tal y como se podrá observar en micrografías posteriores.

3. Formación de nanofibras magnéticas

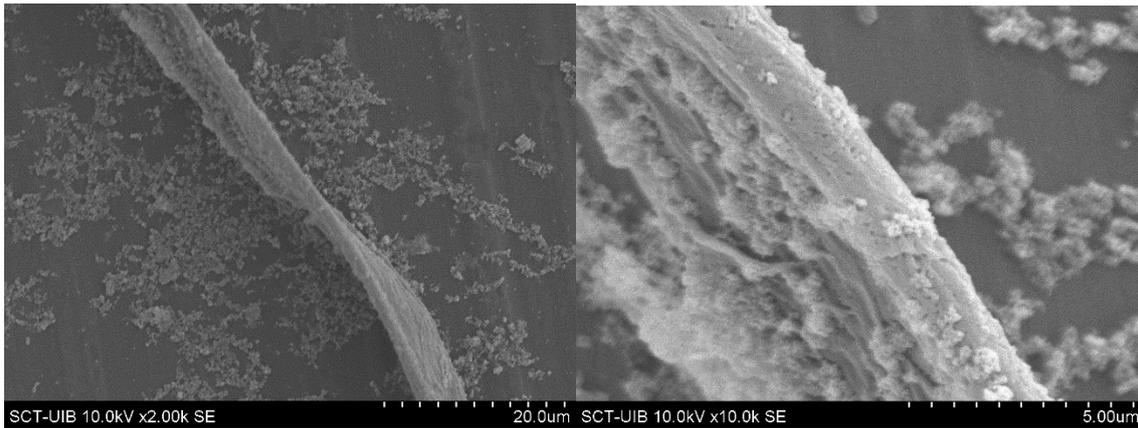


Fig. 3.6. Micrografías de SEM de NFm-S2+BKF.

A diferencia de las microfibras anteriores, las NFm formadas con policíclicos más grandes, como el DB(ah)A, desarrollan fibras largas y tubulares, esta característica es más común en los derivados de PDI (**Fig. 3.7**).

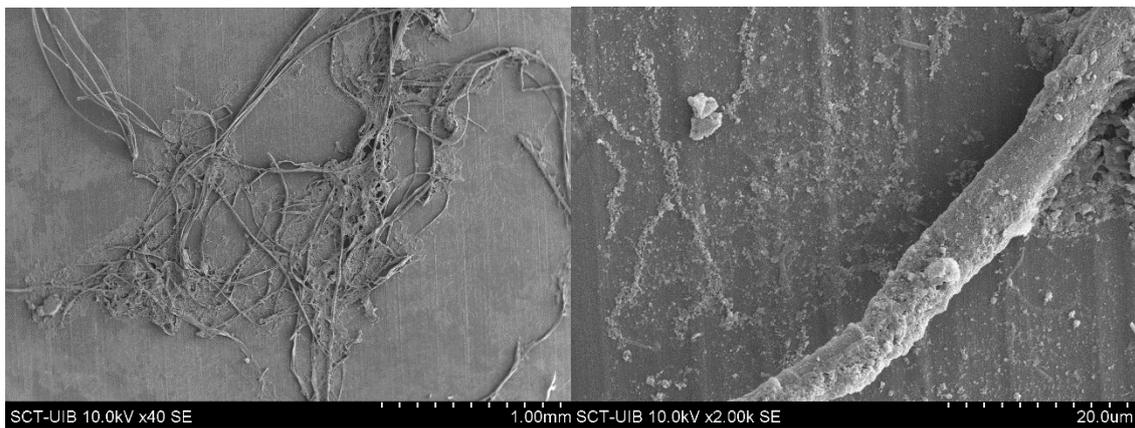


Fig. 3.7. Micrografías de SEM de NFm-S3+DB(ah)A.

Adicionalmente se realizaron micrografías con un microscopio óptico de la misma muestra NFm(S3+BKF) (**Fig. 3.8**). En estas imágenes se pueden observar fibras delgadas y largas, de un color rojizo característico del espaciador S3. En las micrografías se puede observar la formación de las fibras cilíndricas perfectamente definidas. Las micrografías se obtuvieron con un objetivo de 200x aumentos.



Fig. 3.8. Micrografías ópticas de NFM(S3+BKF).

A su vez, se realizaron micrografías ópticas de una muestra de NFM(S2+DB(ah)A), en estas micrografías, que se muestran en la **Fig. 3.9** se aprecian fibras más planas que las anteriores, de un color marrón característico del espaciador S2, también aparece alguna fibra más gruesa de color azulado por la presencia de DB(ah)A.

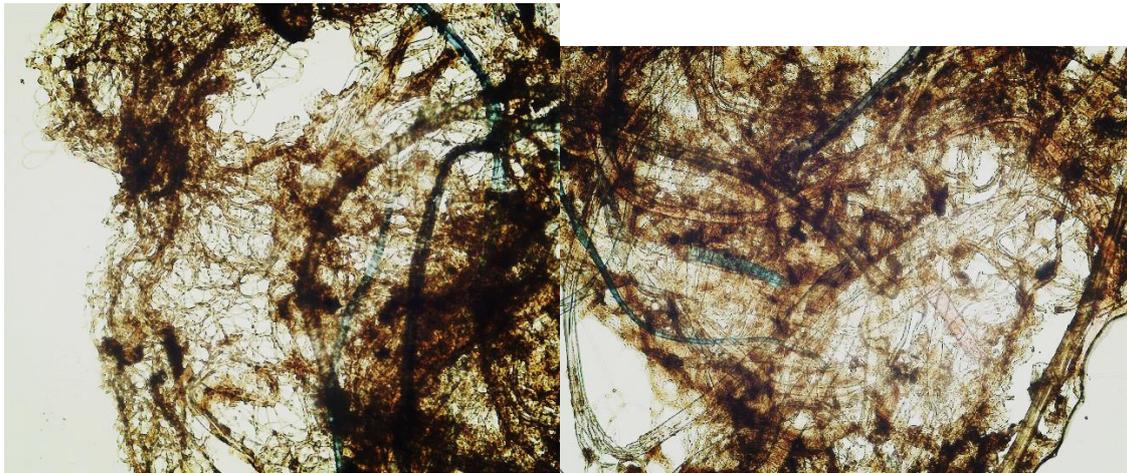


Fig. 3.9. Micrografías ópticas de NFM(S2+DB(ah)A).

La caracterización de las fibras magnéticas fue completada utilizando un microscopio confocal. Los microscopios confocales trabajan según el principio de la excitación puntual en la muestra (punto de difracción limitado) y la detección puntual de la señal fluorescente resultante. Un orificio en el detector proporciona una barrera física que bloquea la fluorescencia fuera de foco, registrando únicamente el punto enfocado: el nombre de “confocal” proviene de esta configuración.

3. Formación de nanofibras magnéticas

Las micrografías se obtuvieron utilizando principalmente dos láseres de $\lambda = 405$ nm (azul) y $\lambda = 488$ nm (verde) y en todos los casos se utilizó un objetivo de 100x de magnificación. En la **Fig.3.10** se encuentran las micrografías obtenidas para NFm-(S1+DB(ah)A), la primera imagen (a) es una imagen general de la muestra sin fluorescencia, la segunda imagen (b) excitada a $\lambda_{\text{ext}} = 488$ nm y $\lambda_{\text{em}} = 517$ nm, permite observar la fluorescencia de las FeNP-S1 en color verde. La tercera imagen (c) $\lambda_{\text{ext}} = 405$ nm y $\lambda_{\text{em}} = 454$ nm, muestra la fluorescencia emitida por las moléculas de DB(ah)A presentes en las fibras, por último la imagen (d) es un promedio de las tres micrografías anteriores superpuestas, esta micrografía es fundamental para apreciar que las zonas brillantes de las dos micrografías fluorescentes corresponden a zonas distintas de la fibra, confirmando la presencia de los dos componentes fundamentales de cada NFm.

Las fibras derivadas de las FeNP-S1, son las menos comunes de la serie, resultan ser finas y tubulares, y se forman principalmente en presencia de policíclicos de gran tamaño como DB(ah)A.

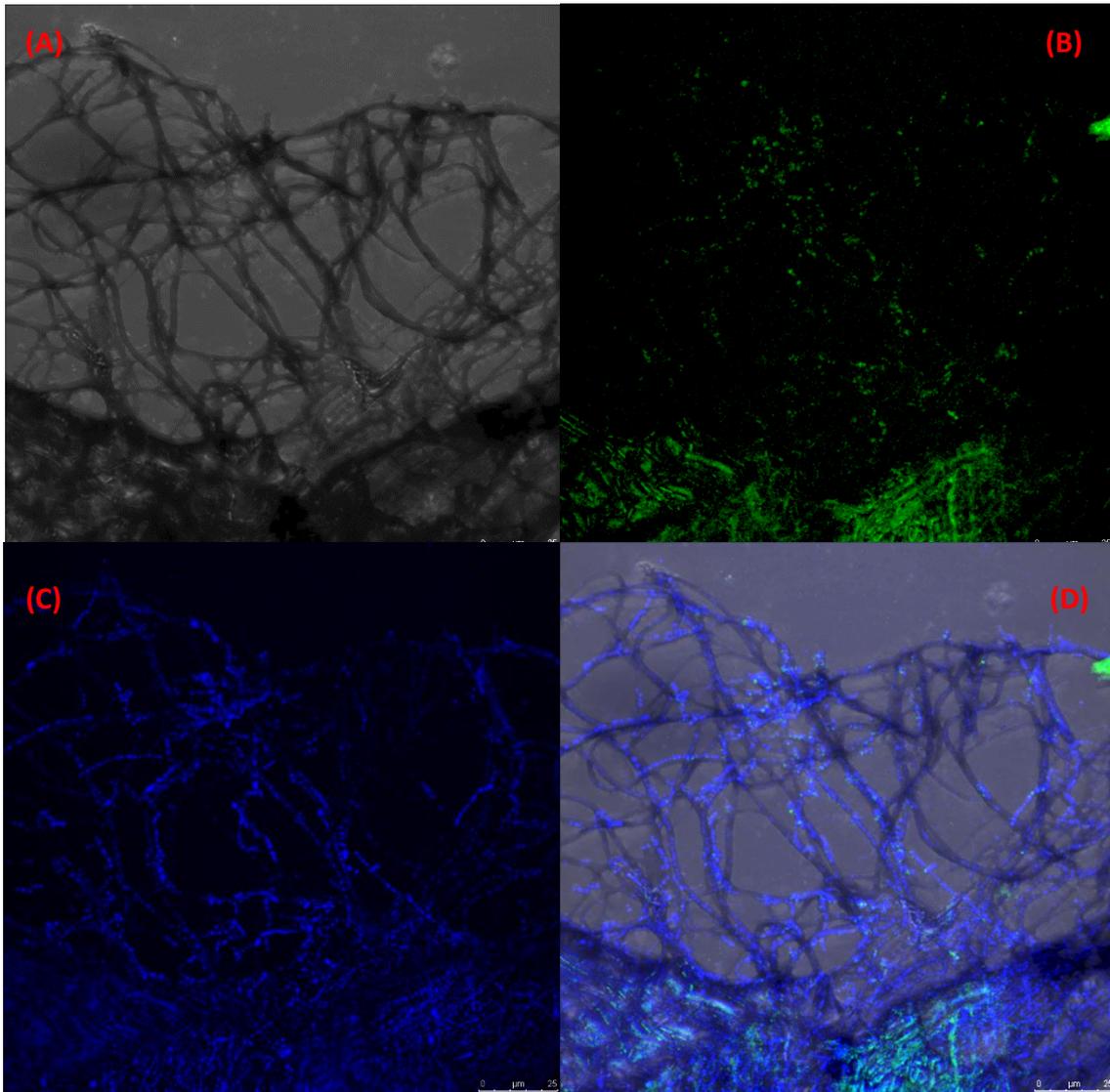


Fig. 3.10. Micrografías fluorescente de NFM(S1+DB(ah)A). (a) Micrografía de luz transmitida. (b) Micrografía $\lambda_{\text{ext}} = 488 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 517 \text{ nm}$. (c) Micrografía $\lambda_{\text{ext}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 454 \text{ nm}$. (d) Micrografía composición de las anteriores.

En la **Fig. 3.11**, se presentan las imágenes correspondientes a las fibras formadas con las FeNP-S2 en presencia de DB(ah)A. Las micrografías se obtuvieron en las mismas condiciones que las anteriores. La imagen (a) permite observar la morfología plana de las fibras, tal y como se había señalado anteriormente, la imagen (b) muestra la fluorescencia de las FeNP-S, la imagen (c) muestra la fluorescencia del DB(ah)A, y la micrografía (d) muestra la superposición promedio de las tres fotografías anteriores.

3. Formación de nanofibras magnéticas

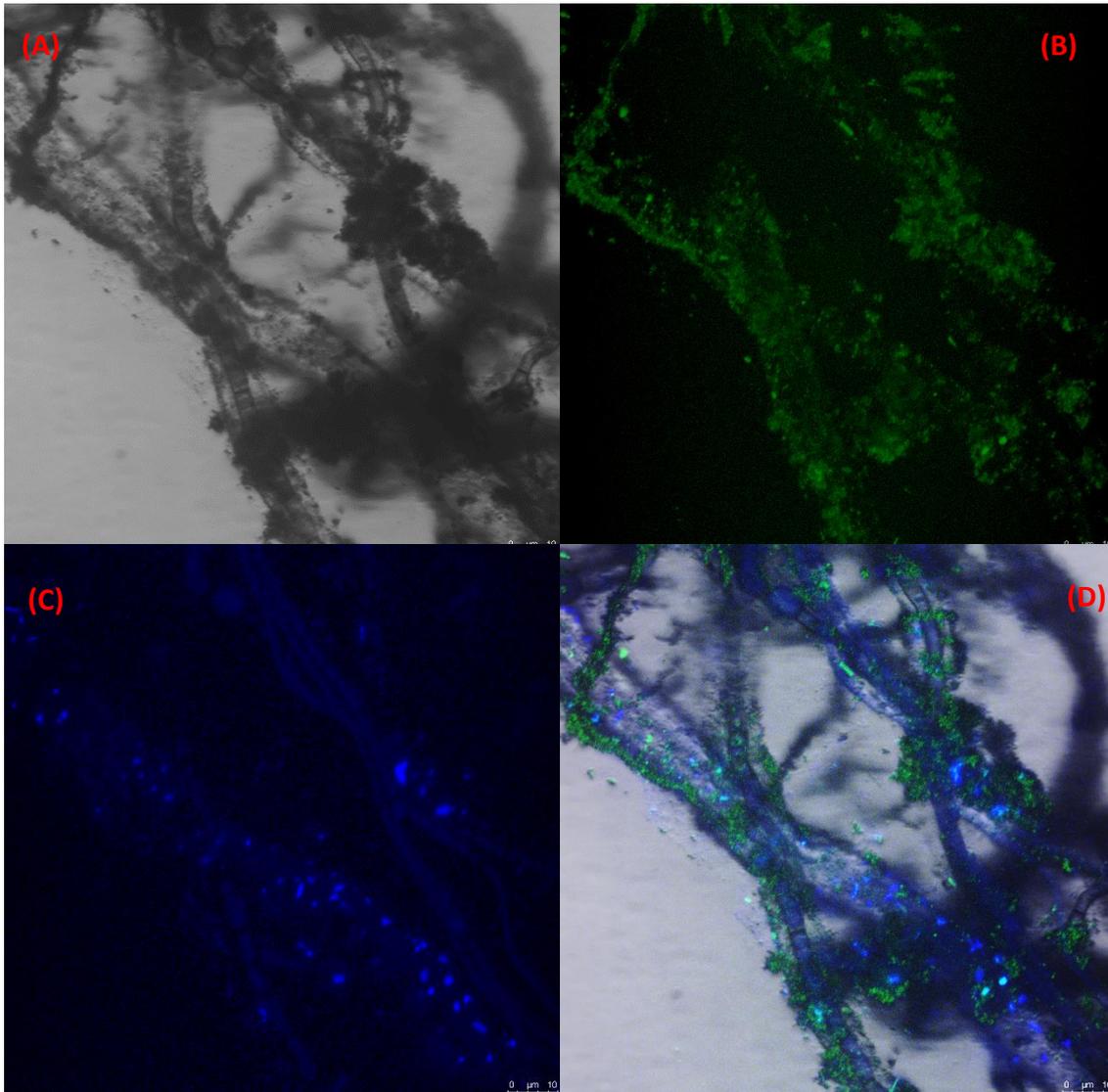


Fig. 3.11. Micrografías fluorescentes de NFM(S2+DB(ah)A). (a) Micrografía de luz transmitida. (b) Micrografía $\lambda_{\text{ext}} = 488 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 517 \text{ nm}$. (c) Micrografía $\lambda_{\text{ext}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 454 \text{ nm}$. (d) Micrografía composición de las tres anteriores.

Por último, en la **Fig. 3.12** se presentan 4 imágenes correspondientes a NFM(S3+DB(ah)A) registradas en las mismas condiciones que las anteriores. En estas imágenes se pueden apreciar fibras de gran longitud (las más alargadas de la serie), bien definidas y tubulares en su mayoría, tal y como se ha mencionado anteriormente. En la última imagen (d) se pueden distinguir perfectamente las diferentes zonas fluorescentes conformadas en parte por FeNP-S3 (verde) y por el DB(ah)A (azul).

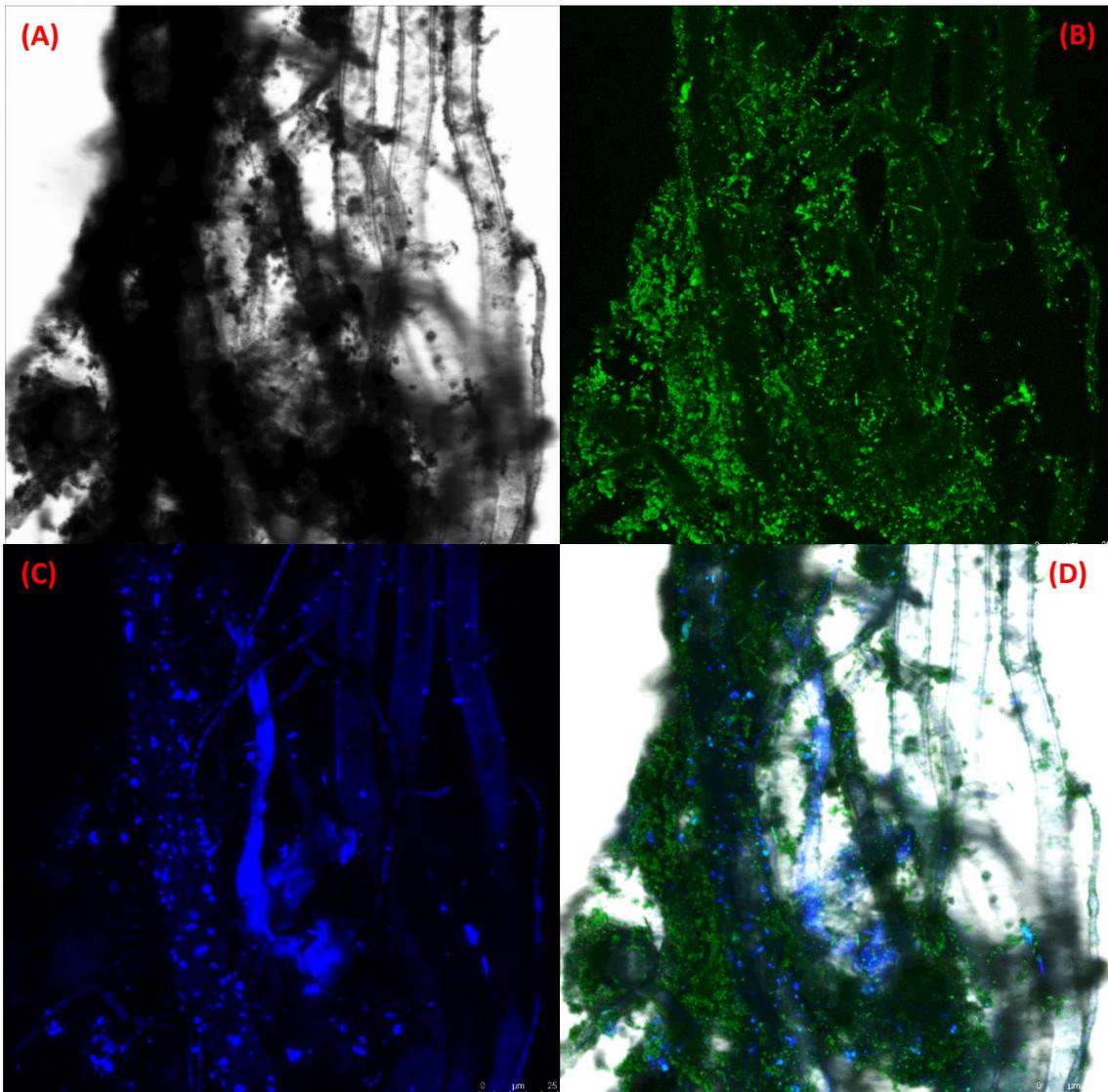


Fig. 3.12. Micrografías fluorescentes de NFm(S3+DB(ah)A). (a) Micrografía de luz transmitida. (b) Micrografía $\lambda_{\text{ext}} = 488 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 517 \text{ nm}$. (c) Micrografía $\lambda_{\text{ext}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 454 \text{ nm}$. (d) Micrografía composición de las anteriores.

Se registraron también micrografías fluorescentes para otras fibras, formadas con otros hidrocarburos policíclicos, como el criseno y el benzo[a]pireno, sin embargo no en todos los casos se pudieron obtener imágenes con los dos tipos de láseres utilizados, ya que algunas muestras son susceptibles a la degradación fotoquímica de los fluoróforos por la acción del láser (fotoblanqueo). Dichas fotografías se presentan en la colección de espectros anexa a este trabajo.

3.4.2. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

La detección de la presencia inequívoca de algunos de los PAHs dentro de una muestra de NFm no es un trabajo trivial ya que las concentraciones en las que se forman son muy bajas y la cantidad total de muestra es muy escasa. A través de la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS), se ha conseguido demostrar dicha presencia gracias a la alta sensibilidad de la técnica.

Para realizar tal determinación, es necesario recurrir a un tratamiento previo que permita disolver o romper las nanopartículas magnéticas, ya que la técnica, HRMS, no es adecuada para analizar nanopartículas. Previamente, la muestra de NFm se hace reaccionar con HCl concentrado (al 37%) a 45°C durante 30 min. A partir del residuo se extrae la parte orgánica con n-heptano y se concentra para su posterior análisis.

Es muy relevante mencionar que después de la digestión química, la mezcla obtenida en sí, no permite tener la pureza deseada de los componentes a analizar, ya que es probable que con la digestión ácida se generen subproductos. Por otra parte, considerando que la fibra está compuesta por una elevada proporción de los óxidos de hierro, inherente a las nanopartículas, la concentración relativa del policíclico a determinar, así como de cada espaciador utilizado, en la mezcla, es muy baja.

En la imágenes de la **Fig. 3.13** se presenta el espectro de masas del DB(ah)A derivado de la digestión ácida de la fibra NFm(S3+DB(ah)A), así como el patrón isotópico de la misma. La masa encontrada de 279,1167 corresponde al [Dibenzo[a,h]antraceno + H]⁺, y tiene un error de precisión con respecto a la masa teórica de 0,35 ppm.

3. Formación de nanofibras magnéticas

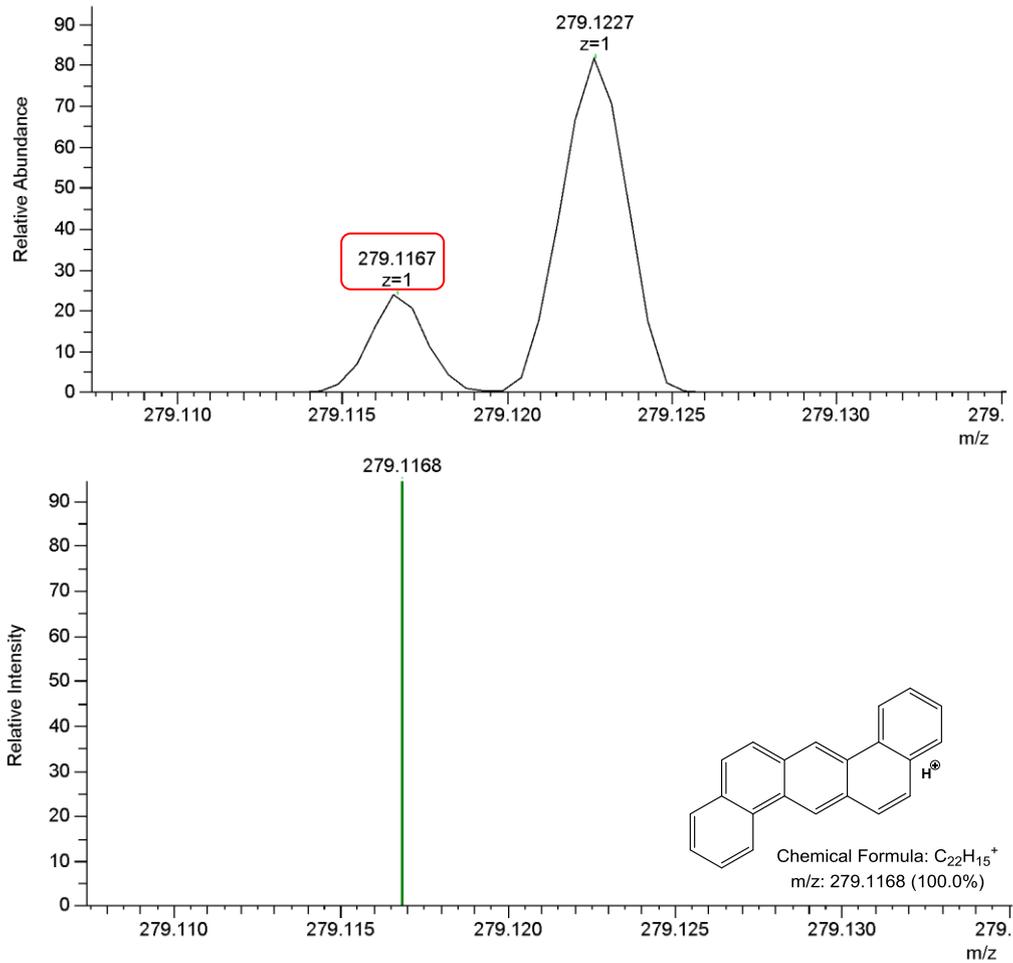


Fig. 3.13. Espectro de masas registrado para el DB(ah)A presente en la fibra formada por FeNP-S3 + DB(ah)A.

Los espectros de la **Fig. 3.14** corresponden a la masa encontrada de 279,1167 para el [benzo[a]pireno + H]⁺, en una muestra de NFm(S2+BAP), con su correspondiente patrón isotópico. El error de precisión con respecto a la masa teórica es de -2,76 ppm.

3. Formación de nanofibras magnéticas

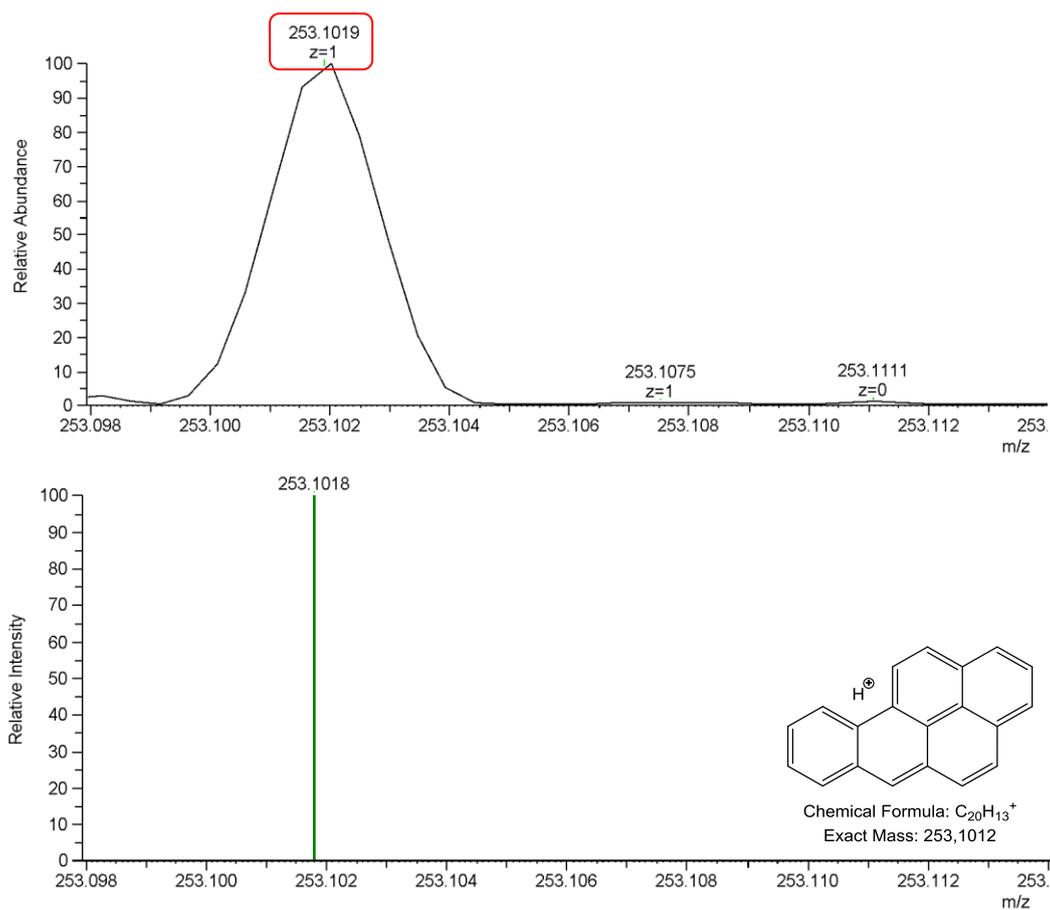


Fig. 3.14. Espectro de masas registrado para el BAP presente en la fibra formada por FeNP(S2+BAP).

Los espectros de la **Fig. 3.15** corresponden a la masa encontrada de 253,1019 para el [benzo[k]fluoranteno + 1H]⁺, en una muestra de NFm(S3+BKF), y en la parte inferior, se muestra el patrón isotópico de la misma. El error de precisión con respecto a la masa teórica es de 1,18 ppm.

3. Formación de nanofibras magnéticas

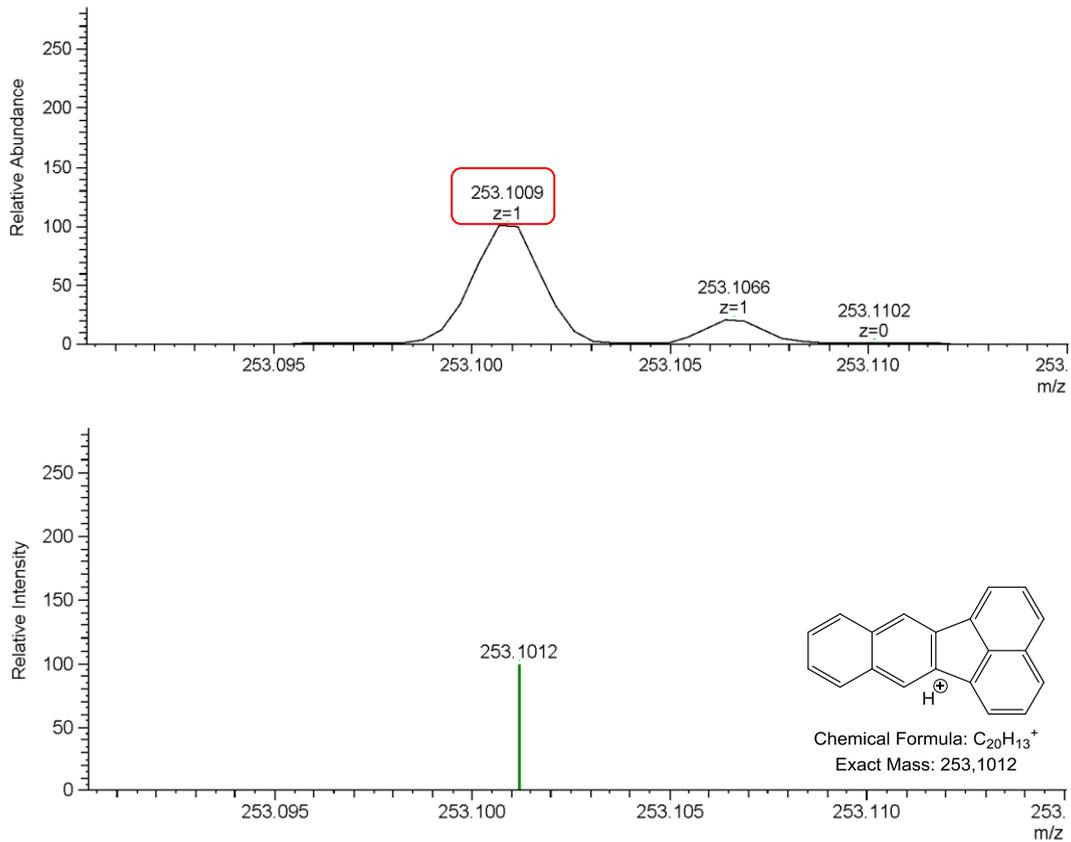


Fig. 3.15. Espectro de masas registrado para el BKF presente en la fibra formada por FeNP(S3+BKF).

Finalmente, se presentan los espectros de la **Fig. 3.16** correspondientes a la masa encontrada de 229,1013 para el [criseno + H]⁺, en una muestra de NFm(S2+Criseno), y en la parte inferior, el patrón isotópico de la misma. El error de precisión con respecto a la masa teórica es de -0,43 ppm.

3. Formación de nanofibras magnéticas

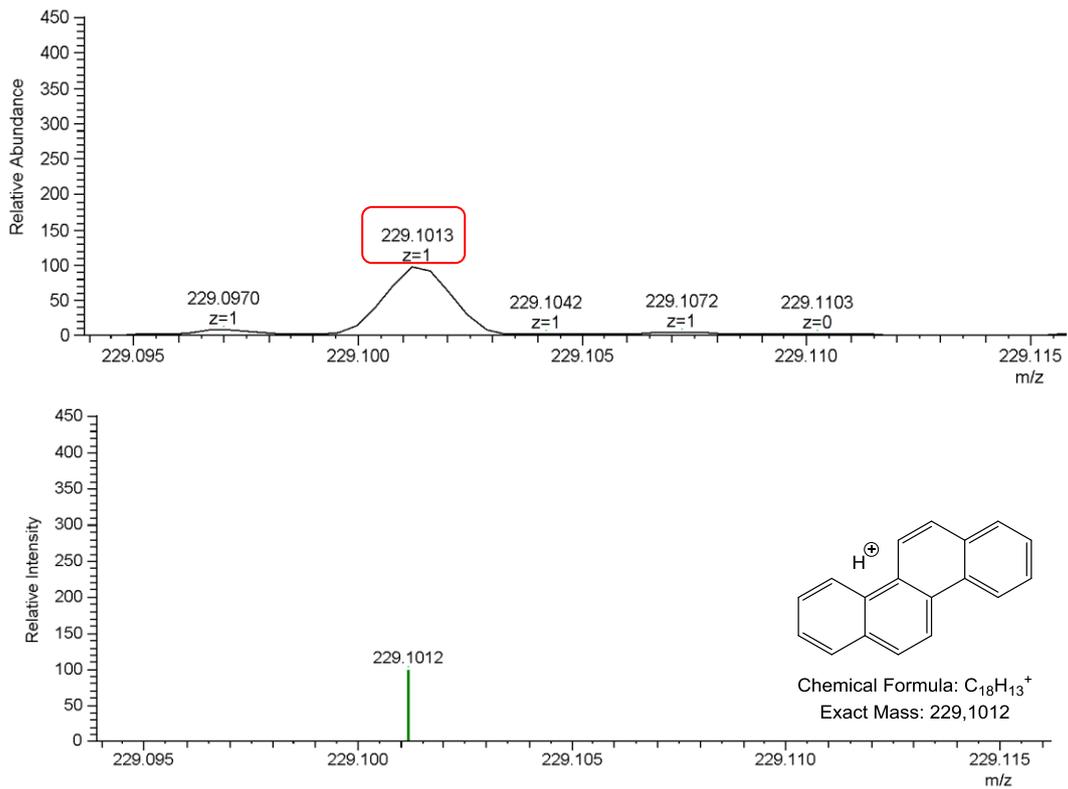


Fig. 3.16. Espectro de masas registrado para el Criseno presente en la fibra formada por FeNP(S2+Criseno).

Es importante apuntar, que si bien la abundancia relativa de cada uno de los hidrocarburos policíclicos en las muestras examinadas es baja, ha sido suficiente para confirmar la presencia de los mismos en el interior de las fibras.

3.5. CONCLUSIONES

A modo de resumen del trabajo presentado en este capítulo, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

1. Se ha conseguido preparar nuevas nanofibras magnéticas a partir de la formación de un complejo supramolecular entre las FeNP funcionalizadas con espaciadores semirrígidos con sistemas π extendidos, y compuestos PAHs en disolución acuosa. Se ha encontrado evidencia de formación de las NFm principalmente con policíclicos de 4 o más anillos de benceno, tales como crisenó, BAP, BKF y DB(ah)A.
2. Las condiciones de formación de las NFm se ha establecido sabiendo que estas se forman a bajas concentraciones (10^{-5} M), en medio acuoso neutro, en un tiempo aproximado de 1 a 2 semanas. No se observa la formación de fibras a concentraciones más elevadas (10^{-4} M). En general, el ensamblaje y formación de NFm es un proceso espontáneo, gobernado esencialmente por procesos termodinámicos.
3. Se apreciaron nanofibras y microfibras en todos los tipos de nanopartículas utilizadas (FeNP-S1, S2 y S3), y se observó que cuanto más grande y alargada sea la molécula del policíclico capturado, mayor será la probabilidad de formación de nanofibras, ya que la superficie alargada de estas moléculas permitiría también establecer interacciones entre nanopartículas vecinas.
4. Se ha logrado caracterizar adecuadamente las microfibras y nanofibras formadas, a través de distintas técnicas por microscopía, tales como: SEM, óptica y confocal. Adicionalmente se registraron espectros de masas de alta resolución de los policíclicos presentes en las fibras, las cuales previamente fueron tratadas en medio ácido para digerir el núcleo metálico.

3.6. PARTE EXPERIMENTAL

3.6.1. METODOS GENERALES

Todos los disolventes fueron adquiridos en Scharlau. Los compuestos policíclicos aromáticos BAP, BKF, Pireno, Naftaleno, Criseno y DB(ah)A; fueron suministrados por Sigma-Aldrich. El agua utilizada para preparar las diferentes disoluciones se purificó por electroósmosis con un equipo ELIX10 (Millipore) y, posteriormente, por tratamiento a través de un equipo MilliQ (Millipore) hasta alcanzar una resistividad máxima de 18,2 MΩ. Los imanes utilizados en la decantación magnética, son imanes de NdFeB, con un grado magnético N52.

Las micrografías de **SEM** fueron realizadas en un equipo *HITACHI S-3400N* 15 kV. Las **micrografías ópticas** se realizaron en un microscopio óptico mixto de transmisión-reflexión, campo claro y campo oscuro y con luz polarizada en modo de transmisión y un sistema de adquisición de imágenes digital; un *Olympus BX60*, con un objetivo de 200x aumentos y acoplado a una cámara *Moticam 3*. Las **micrografías fluorescentes** fueron realizadas con un *Leica Microsystems TCS SPE confocal microscope*, utilizando láseres de 405 y 488 nm. Los espectros de masas de alta resolución (**HMRS**) fueron realizados en un equipo *Micromass Autospec 3000*, equipado con una fuente ionización por electrospray (ESI) positivo y negativo, y con otra fuente de ionización química a presión atmosférica (APCI). Las separaciones se realizan mediante un cromatógrafo de gases *Agilent 6890*.

3.6.2. DEGRADACIÓN ÁCIDA DE FIBRAS PARA SU ANALISIS POR HMRS

Para realizar los análisis de masas y determinar la presencia de los PAHs dentro de las fibras, se siguieron los siguientes procedimientos.

A partir de una muestra de fibras a concentración de 10^{-4} M, estas se decantan magnéticamente y se elimina el agua de la muestra. Una vez secas, se añaden 2 mL de HCl al 37% para digerir el núcleo de Fe_3O_4 de las nanopartículas, la reacción se lleva a cabo bajo agitación constante durante 30 minutos a 45 °C. Al término de la reacción, el ácido se evapora a sequedad y el residuo sólido es suspendido nuevamente en 2 mL de H_2O para posteriormente realizar una extracción líquido-líquido con n-heptano (3 x 2 mL). Finalmente, el volumen de la fracción orgánica

3. Formación de nanofibras magnéticas

obtenida se reduce, en condiciones suaves hasta alcanzar un volumen cercano a 1 mL, para llevar a cabo su análisis.

La precisión de masa, que se refiere al error que existe entre la masa obtenida experimentalmente en los espectros y la masa teórica esperada; fue calculada a partir de la **Ecuación 3.1**, el resultado final se expresa en ppm y se permite una tolerancia máxima de ± 5 ppm.

$$Error = \frac{masa\ exacta - masa\ experimental}{masa\ exacta} \times 10^6 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

3. *Formación de nanofibras magnéticas*

4. NANODIAMANTES
FUNCIONALIZADOS CON MONO Y
BISDIESCUARAMIDAS Y SUS
APLICACIONES COMO RECEPTORES
DE IONES METÁLICOS

4. FUNCIONALIZADOS CON MONO Y BIS-DIESCUARAMIDAS Y SUS APLICACIONES COMO RECEPTORES DE IONES METÁLICOS

4.1. INTRODUCCIÓN

4.1.1. MONO Y BIS-DIESCUARAMIDAS COMO RECEPTORES EN QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Las escuaramidas como elementos de reconocimiento supramolecular resultan especialmente útiles para iones en disolución. Las escuaramidas son una agrupación molecular derivada del ácido escuárico; que están constituidos por un anillo de ciclobutadieno con dos grupos carbonilos contiguos y dos grupos amina en los carbonos 3 y 4 (**Fig. 4.1**). La estructura plana de las escuaramidas, les permite formar enlaces de hidrógeno a través de los grupos donadores (-NH-) y los grupos aceptores (C=O). Además, el par de electrones no enlazantes de los nitrógenos de las amidas puede deslocalizarse hasta los oxígenos carbonílicos a través del sistema π . La forma zwitteriónica de las escuaramidas, fortalece la capacidad para formar enlaces de hidrógeno, y por consiguiente, hace que el enlace C-N sea más corto de lo habitual, e imposibilita la libre rotación del enlace C-N escuaramídico.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

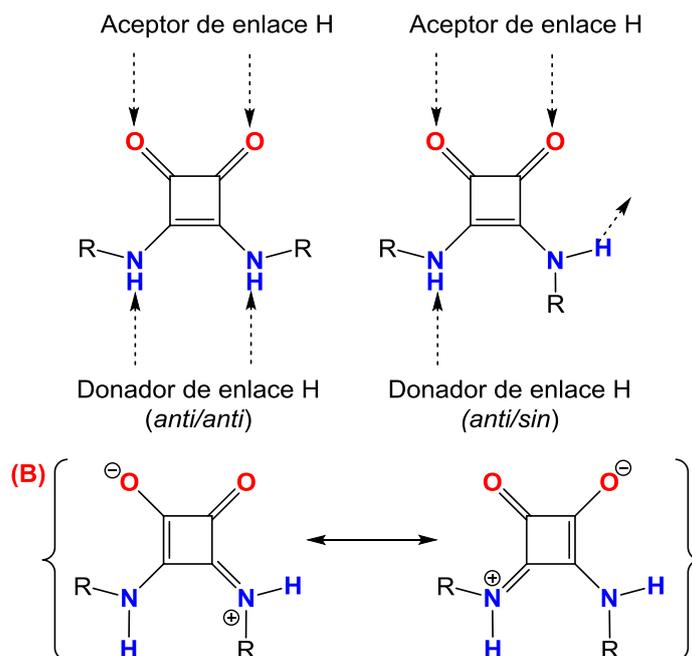


Fig. 4.1. Estructura de escuaramida y los posibles enlaces de hidrógeno que puede formar. (b) formas zwitteriónicas de las escuaramidas.

En comparación con las ureas, que son sus análogos más cercanos en lo que a reconocimiento molecular se refiere, la aromaticidad que confiere el ciclobutadieno a las escuaramidas favorece la capacidad de las escuaramidas para complejarse tanto con aniones y cationes. Además, la presencia de dos grupos carbonilos en las escuaramidas les permite formar interacciones más fuertes en un rango más amplio que las ureas.

Las interacciones más representativas de las escuaramidas ocurren por medio del anillo aromático, que al ser electrónicamente deficiente puede dar lugar a realizar interacciones con iones de tipo: catión- π y anión- π . Hablando concretamente de las características de la interacción catión- π , los cationes más pequeños y con mayor carga conducen a interacciones electrostáticas más fuertes con las escuaramidas, específicamente con los electrones deslocalizados en la molécula de escuaramida, los sustituyentes del anillo también tienen influencia en la interacción catión- π . Por otra parte, mientras que grupos atractores de electrones, como el grupo ciano, debilitan el enlace, los grupos donadores de electrones, como las aminas, favorecen la interacción. Con respecto a la influencia de los solventes, es importante notar que cualquier molécula de solvente atenuará el efecto, ya que la energía ganada por la interacción catión- π se compensa parcialmente por la pérdida de energía de solvatación. Las interacciones

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

cación- π están fuertemente regidas por la polaridad de los mismos, la interacción decrecerá a medida que aumenta la polaridad del disolvente.⁸⁸

La disposición espacial y la preorganización de los receptores son cruciales para el reconocimiento supramolecular. Generalmente, cuando los sitios de unión están lejos el uno del otro, los eventos de complejación de catión y anión son independientes, sin embargo a medida que los sitios de unión se aproximan, los cationes y aniones pueden formar pares de enlaces separados por ligandos o estar separados por el disolvente. Estas características se han utilizado para diseñar receptores iónicos con restos escuaramídicos, tal y como el receptor heteroditópico descrito por Piątek⁸⁹ (**Fig. 4.2a.**) cuya estructura permite la interacción mediante dos puntos de unión a aniones y la complejación con un catión. En la misma línea, Gale⁹⁰ ha sintetizado una serie de receptores basados en escuaramidas con restos fluorescentes capaces de identificar y transportar cloruros en células vivas con mejores resultados que sus análogos con tioureas, el receptor mostrado en la **Fig. 4.2b.** presenta una constante K_a de 520 M^{-1} con Cl^- en $\text{DMSO-}d_6$ (utilizando sales de amonio para la determinación por $^1\text{H-RMN}$).

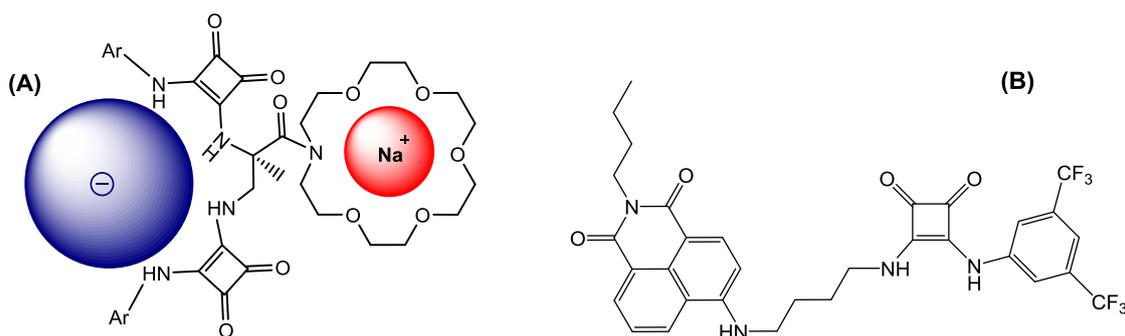


Fig. 4.2. Receptores para iones con restos escuaramídicos.

Para el reconocimiento de cationes metálicos divalentes tales como: Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} y trivalentes: Al^{3+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} , se han utilizado en su mayoría, las escuaraínas, otro de los derivados del ácido escuárico. Por ejemplo, Das⁹¹ reportó en 2013 un receptor escuaraínico asimétrico selectivo para Hg^{2+} en metanol

⁸⁸ Gallivan, J. P.; Dougherty, D. A. A Computational Study of Cation- π Interactions vs Salt Bridges in Aqueous Media: Implications for Protein Engineering. *JACS* **2000**, *122*, 870–874.

⁸⁹ Załubiniak, D.; Zakrzewski, M.; Piątek, P. Highly Effective Ion-Pair Receptors Based on 2,2-Bis(aminomethyl)-Propionic Acid. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 15557-15564.

⁹⁰ Bao, X.; Wu, X.; Berry, S. N.; Howe, E. N. W.; Chang, Y.-T.; Gale, P. A. Fluorescent Squaramides as Anion Receptors and Transmembrane Anion Transporters. *Chem. Commun. Chem. Commun* **2018**, *54*, 1363–1366.

⁹¹ Shafeekh, K. M.; Rahim, M. K. A.; Basheer, M. C.; Suresh, C. H.; Das, S. Highly Selective and Sensitive Colourimetric Detection of Hg^{2+} Ions by Unsymmetrical Squaraine Dyes. *Dye. Pigment.* **2013**, *96*, 714–721.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

(utilizando ClO_4^- como contra ion). La interacción ocurre a través de los dos grupos carbonilos del anillo escuárico.

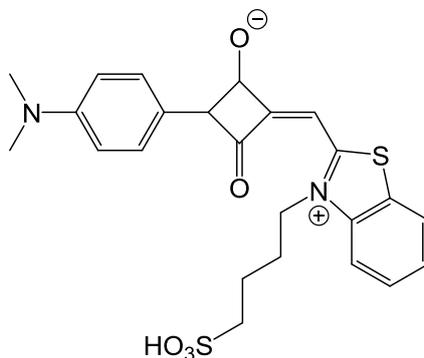


Fig. 4.3. Receptor selectivo para Hg^{2+} basado en escuarainas.

Los estudios realizados hasta ahora sobre derivados de escuaramidas, sugieren que la selectividad en el reconocimiento tanto de cationes como de aniones está íntimamente relacionada con la preorganización del receptor. El uso de materiales de soporte puede mejorar la cantidad de receptores en el medio y como consecuencia promover mejor el reconocimiento de iones.

4.1.2. MODIFICACION DE LA SUPERFICIE DE NANODIAMANTES CON MONO Y BIS-DIESCUARAMIDAS

La modificación de la superficie de los nanodiamantes (ND), utilizando receptores supramoleculares se lleva a cabo mediante la formación de nuevos enlaces covalentes, por lo tanto, todo ello, dependerá directamente del tipo y cantidad de grupos funcionales disponibles en la superficie. Los ND sintetizados por detonación presentan en su superficie principalmente restos de ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$), carboxilatos ($-\text{COO}^-$), hidroxilos ($-\text{OH}$), y en una mínima proporción aminas primarias ($-\text{NH}_2$).²⁵ De estos grupos, los más abundantes son los ácidos carboxílicos y carboxilatos, que además presentan una excelente reactividad química, por lo que se prefiere interactuar con ellos para la formación de nuevos enlaces.

Para enlazar escuaramidas a través de ácidos carboxílicos, sin modificar la estructura central del receptor, es necesario sustituirlas con restos de moléculas que hagan las veces de *linkers* y que contengan grupos funcionales capaces de formar enlaces, tales como aminas y alcoholes para generar las correspondientes amidas y ésteres.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

Gogtsi y Mochalin,⁹² han logrado funcionalizar los ND con octadecilamina por medio de una reacción de formación de amidas en dos pasos (**Fig. 4.4**). En primer lugar los ácidos sobre los ND reaccionan con cloruro de tionilo (SOCl_2) para formar el cloruro de ácido, el cuál en un segundo paso reaccionará con la amina terminal de la octadecilamina, dando lugar a la formación de la correspondiente amida.

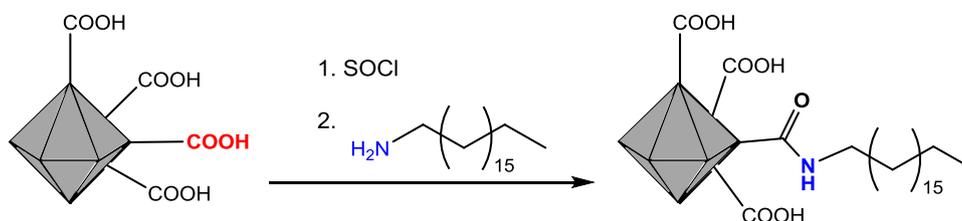


Fig. 4.4. Modificación de ND con octadecilamina.

Khashab,⁹³ reporta una exitosa estrategia de modificación de la superficie de los ND con la fluoresceína, enlazando a través de un grupo hidroxilo de la fluoresceína con los ácidos carboxílicos superficiales de los ND mediante una reacción de esterificación en condiciones de reacción suaves (**Fig. 4.5**). Esta estrategia de funcionalización puede ser aplicada a otros fenoles, como por ejemplo, la dopamina.

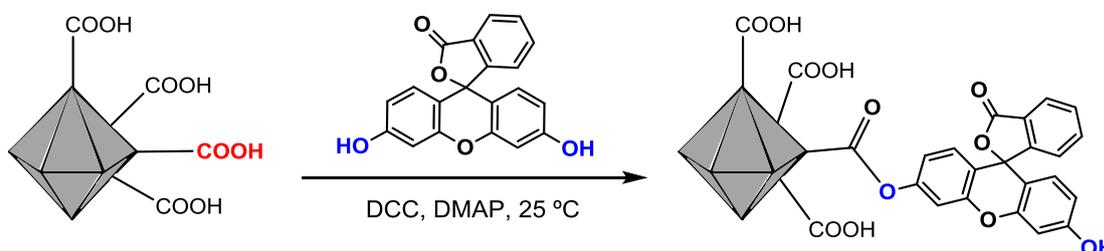


Fig. 4.5. Modificación de ND con fluoresceína.

Existen varias estrategias de acoplamiento covalente para este tipo de nanomateriales, sin embargo aquellas que requieran de uno solo paso sintético tendrán preferencia, pues evitan la formación de subproductos y no disminuyen el rendimiento final.

⁹² Mochalin, V. N.; Gogtsi, Y. Wet Chemistry Route to Hydrophobic Blue Fluorescent Nanodiamond. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4594–4595.

⁹³ Yan, J.; Guo, Y.; Altawashi, A.; Moosa, B.; Lecommandoux, S.; Khashab, N. M. Experimental and Theoretical Evaluation of Nanodiamonds as pH Triggered Drug Carriers. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1479–1484.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

4.2. OBJETIVOS

A partir de las características fisicoquímicas de los nanodiamantes y los ligandos derivados de escuaramidas, este capítulo está dedicado al estudio de la capacidad en conjunto que adquieren estos materiales, como receptores de iones metálicos en disolución acuosa. Así pues, se definieron los objetivos específicos que se detallan a continuación.

- a. Sintetizar y caracterizar nuevas bis-diescuaramidas simétricas. Los nuevos compuestos serán acoplados a los nanodiamantes a través de moléculas de dopamina como *linkers*.
- b. Funcionalizar y caracterizar los nanodiamantes con las bis-diescuaramidas previamente sintetizadas.
- c. Evaluar la capacidad de los nanodiamantes modificados para reconocer y retirar iones de metales pesados en disolución.
- d. Estudiar la selectividad en el reconocimiento de diferentes iones metálicos que tienen cada uno de los nanodiamantes modificados con bis-diescuaramidas simétricas.

4.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONO Y BIS-DIESCUARAMIDAS

4.3.1. SÍNTESIS DE MONO Y BIS-DIESCUARAMIDAS

La síntesis de bis-diescuaramidas simétricas, es un proceso relativamente sencillo y las rutas sintéticas utilizadas están ampliamente descritas en la bibliografía.

La metodología general se basa en la condensación del escurato de dietilo, como producto de partida, con diaminas primarias para formación de diescuaramidas.⁹⁴ Aunque la síntesis en condiciones suaves permite obtener selectivamente monoescuaramidas y diescuaramidas, al sintetizar productos simétricos, se simplifica la obtención de productos con alta pureza, así como la purificación de los mismos. Se sintetizaron dos nuevas moléculas utilizando para el primer producto hexametildiamina, y dodecametilendiamina para el segundo. La reacción se lleva a cabo utilizando éter dietílico como disolvente. El esquema de la **Fig. 4.6** describe de manera general el proceso de síntesis de estos productos.

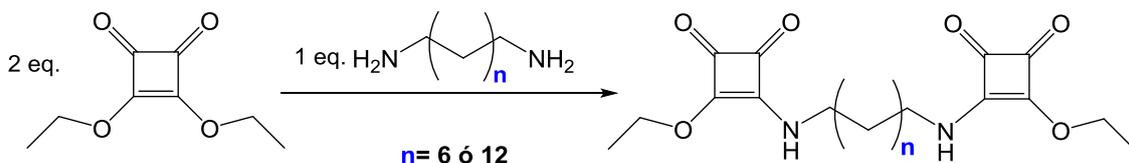


Fig. 4.6. Resumen sintético de la formación de diescuaramidas simétricas.

A partir de las diescuaramidas simétricas, se continúa con las síntesis de bis-diescuaramidas simétricas utilizando específicamente 2 equivalentes de dopamina como *linker* para su posterior esterificación sobre la superficie de los NDs (**Fig. 4.7**). La reacción se lleva a cabo utilizando etanol como disolvente logrando rendimientos superiores al 80%. Los productos obtenidos para cada una de las diaminas se denominaron como B2 (n=6) y B3 (n=12).

⁹⁴ López, K. A.; Piña, M. N.; Quiñero, D.; Ballester, P.; Morey, J. Highly Efficient Coordination of Hg²⁺ and Pb²⁺ Metals in Water with Squaramide-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 8796-8803.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

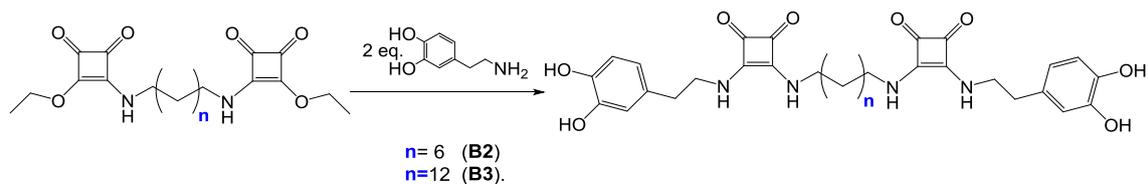


Fig. 4.7. Resumen sintético de la formación de bis-diescuaramidas simétricas.

Adicionalmente se sintetizó una bis-diescuaramida asimétrica que ha sido utilizada anteriormente con mucho éxito en la identificación de sales de metales pesados como el Hg y Pb, soportada sobre la superficie de FeNP, esta molécula es capaz de formar enlaces covalentes con el catión Hg^{2+} por este motivo, esta bis-diescuaramida se utilizó como modelo de referencia para la captura de dichos metales entre otros. El producto resultante se denominó como B1, y el resumen de su síntesis de este producto se muestra en la **Fig. 4.8**.

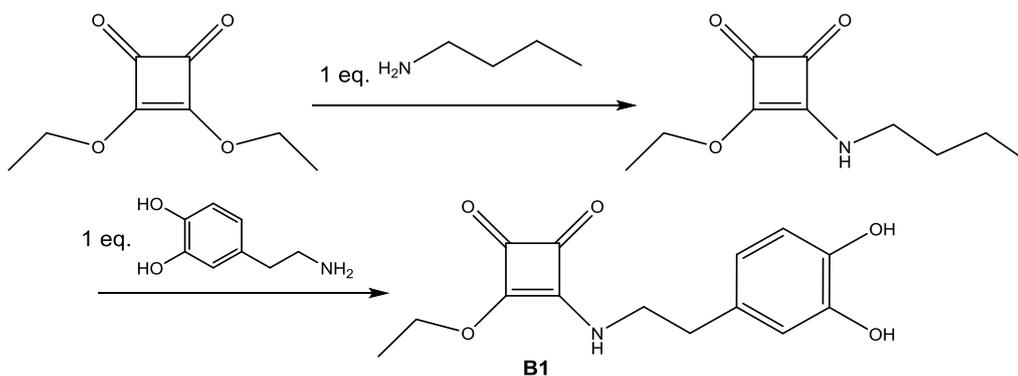


Fig. 4.8. Esquema sintético de bis-diescuaramida B1.

Todos las bis-diescuaramidas simétricas y asimétricas sintetizadas dentro de este apartado, se lograron a partir de una condensación molecular, bajo condiciones suaves de reacción con rendimientos altos en cada etapa de síntesis y elevada pureza. Los espectros generados de sus correspondientes caracterizaciones se presentan en la colección de espectros anexa.

4.3.2. CARACTERIZACIÓN DE MONO Y BIS-DIESCUARAMIDAS

La caracterización de las bis-diescuaramidas fue realizada por diferentes técnicas, tales como FTIR, RMN de 1H , ^{13}C , espectrometría de masas y análisis elemental. En esta sección se analizan especialmente los espectros de IR, pues a través de ellos se puede caracterizar la conjunción ND-Bis-diescuaramida.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

La **Fig. 4.9** se muestra el espectro de IR de B1, donde se observa en primer lugar la banda de vibración H-O a 3442 cm^{-1} de la dopamina. Después se observa la banda de tensión C=O a 1799 cm^{-1} , correspondiente a los carbonilos presentes en el anillo de escuarato. Se observa también la presencia de una banda intensa a 1648 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión C=O de las amidas. A continuación, aparece con una banda intensa a 1582 cm^{-1} asociada a la vibración de deformación del enlace N-H de las amidas.

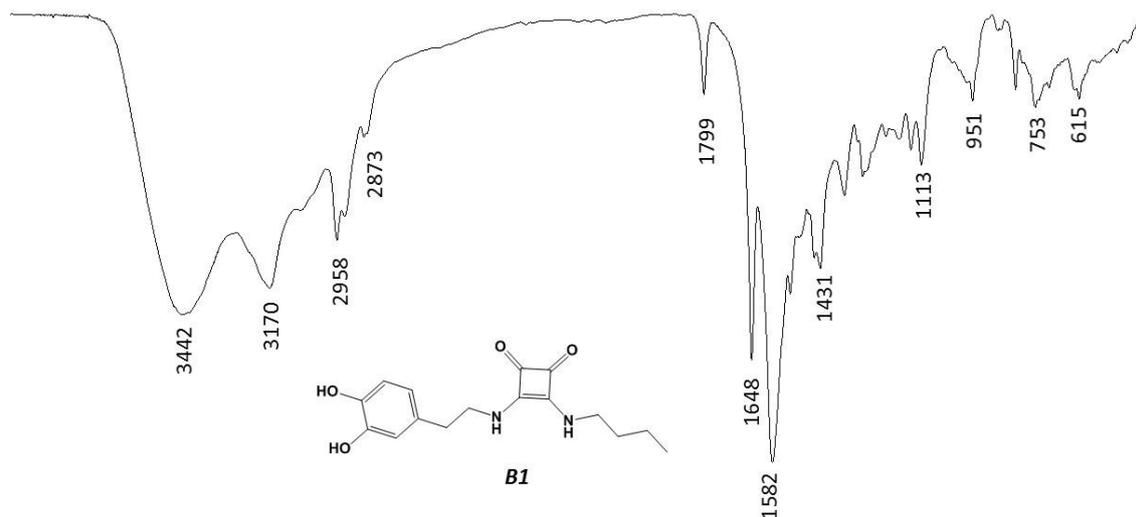


Fig. 4.9. Espectro de IR de bis-diescuaramida B1.

En el caso de la bis-diescuaramida B2, tenemos un espectro (**Fig. 4.10**) donde se aprecia en primer lugar una intensa banda de vibración de H-O en 3452 cm^{-1} correspondiente a los grupos hidroxilos en la dopamina, posteriormente se encuentran un par de bandas de absorción a 2924 y 2850 cm^{-1} las cuales se asocian a la vibración de $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ en la cadena alifática de 6 carbonos presente en la molécula. La vibración de C=O del escuarato aparece en 1800 cm^{-1} , mientras que la banda de tensión asociada a enlaces C=O de la amida aparece con gran intensidad en 1644 cm^{-1} . Por último, la banda asociada a la vibración de deformación de N-H, aparece en 1585 cm^{-1} .

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

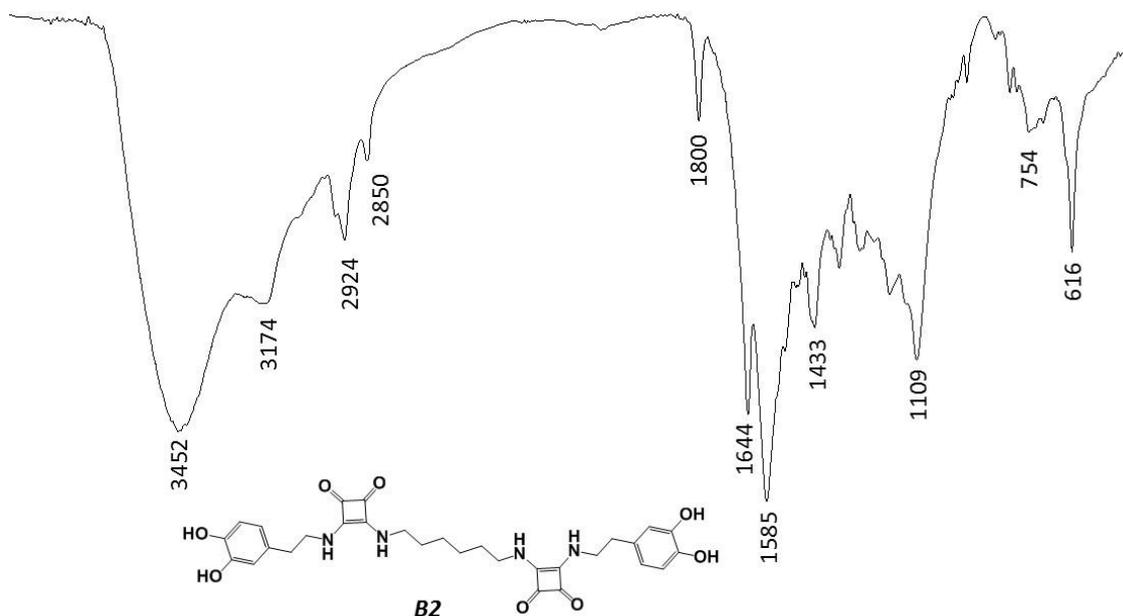
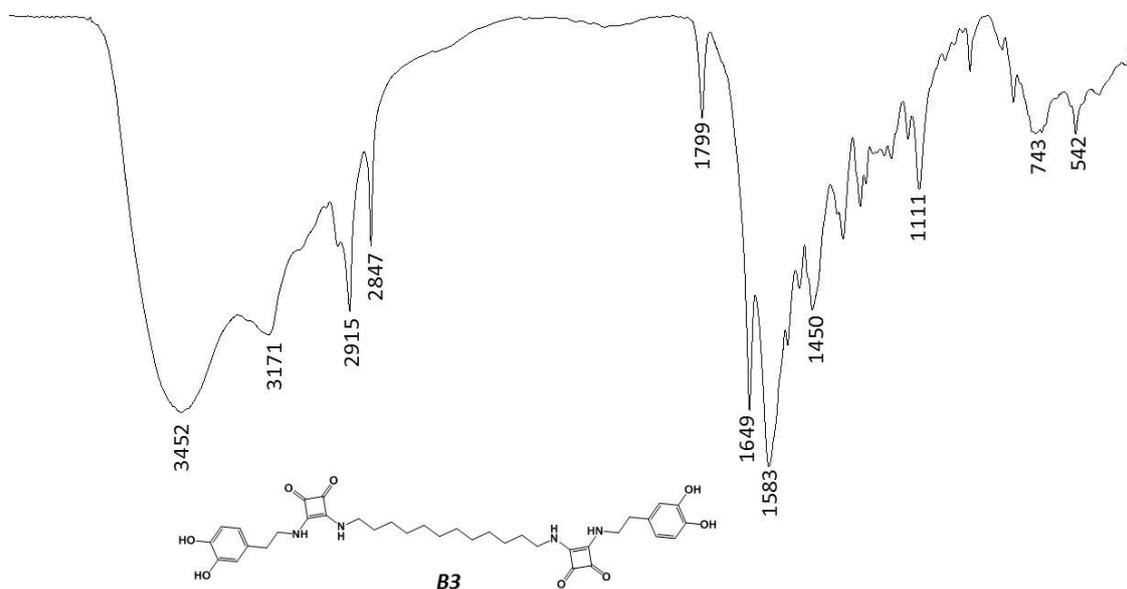


Fig. 4.10. Espectro de IR de bis-diescuaramida B2.

Por último, tenemos el espectro de la molécula más grande de esta serie (**Fig. 4.11**), la bis-diescuaramida B3, cuyo espectro es muy similar al anterior. En primer lugar aparece la banda de vibración H-O a 3452 cm^{-1} . Se puede apreciar también la presencia de dos intensas bandas de absorción a 2915 y 2847 cm^{-1} de $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ pertenecientes a la cadena alifática de 12 carbonos en la molécula. La presencia de los carbonilos de los anillos de escuarato se confirma con la banda vibracional C=O que aparece en 1799 cm^{-1} . La presencia de una banda intensa en 1649 cm^{-1} se asocia a la vibración de tensión de C=O de la amida. Finalmente la banda más intensa que aparece a 1583 cm^{-1} está asociada a la vibración de deformación típica de las N-H de las amidas.



4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

Fig. 4.11. Espectro de IR de bis-diescuaramida B3.

Conociendo las principales bandas de absorción de las escuaramidas se puede seguir de manera eficaz la correcta funcionalización de la superficie de los nanodiamantes.

4.3.3. FUNCIONALIZACIÓN DE NANODIAMANTES CON MONO Y BIS-DIESCUARAMIDAS

La funcionalización de nanodiamantes (ND), se lleva a cabo a partir de ND sintetizados por el método de detonación, y que tienen principalmente ácidos carboxílicos en la superficie.⁵ En la superficie de los ND también se pueden encontrar en menor proporción carboxilatos e hidroxilos (**Fig. 4.12**). Sin embargo y debido a la naturaleza intrínseca del diamante, los enlaces disponibles en su superficie son limitados. Por lo anterior, y con el fin de aumentar los grupos –COOH disponibles, los ND fueron calcinados previamente a 450 °C durante 4 horas, este tratamiento permite también eliminar residuos de impurezas como restos de grafito originados durante la síntesis. Una vez calcinados los ND, se realizará la funcionalización.

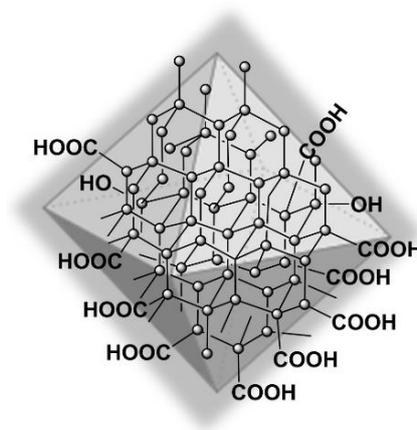


Fig. 4.12. Representación gráfica de la estructura y superficie de un ND sintetizado por detonación.

Directamente sobre la superficie de los ND, se realiza una reacción de esterificación por el método de Steglich, haciendo reaccionar los ácidos carboxílicos con las aminas terminales de las bis-diescuaramidas previamente sintetizadas.^{92,95} Esta ruta sintética ha

⁹⁵ Takimoto, T.; Chano, T.; Shimizu, S.; Okabe, H.; Ito, M.; Morita, M.; Kimura, T.; Inubushi, T.; Komatsu, N. Preparation of Fluorescent Diamond Nanoparticles Stably Dispersed under a Physiological Environment through Multistep Organic Transformations. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3462–3471.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

demostrado ser muy efectiva, alcanzando elevados rendimientos, tal y como se podrá observar posteriormente en la caracterización realizada a los productos. La **Fig. 4.13** muestra detalladamente la reacción de esterificación realizada en este trabajo.

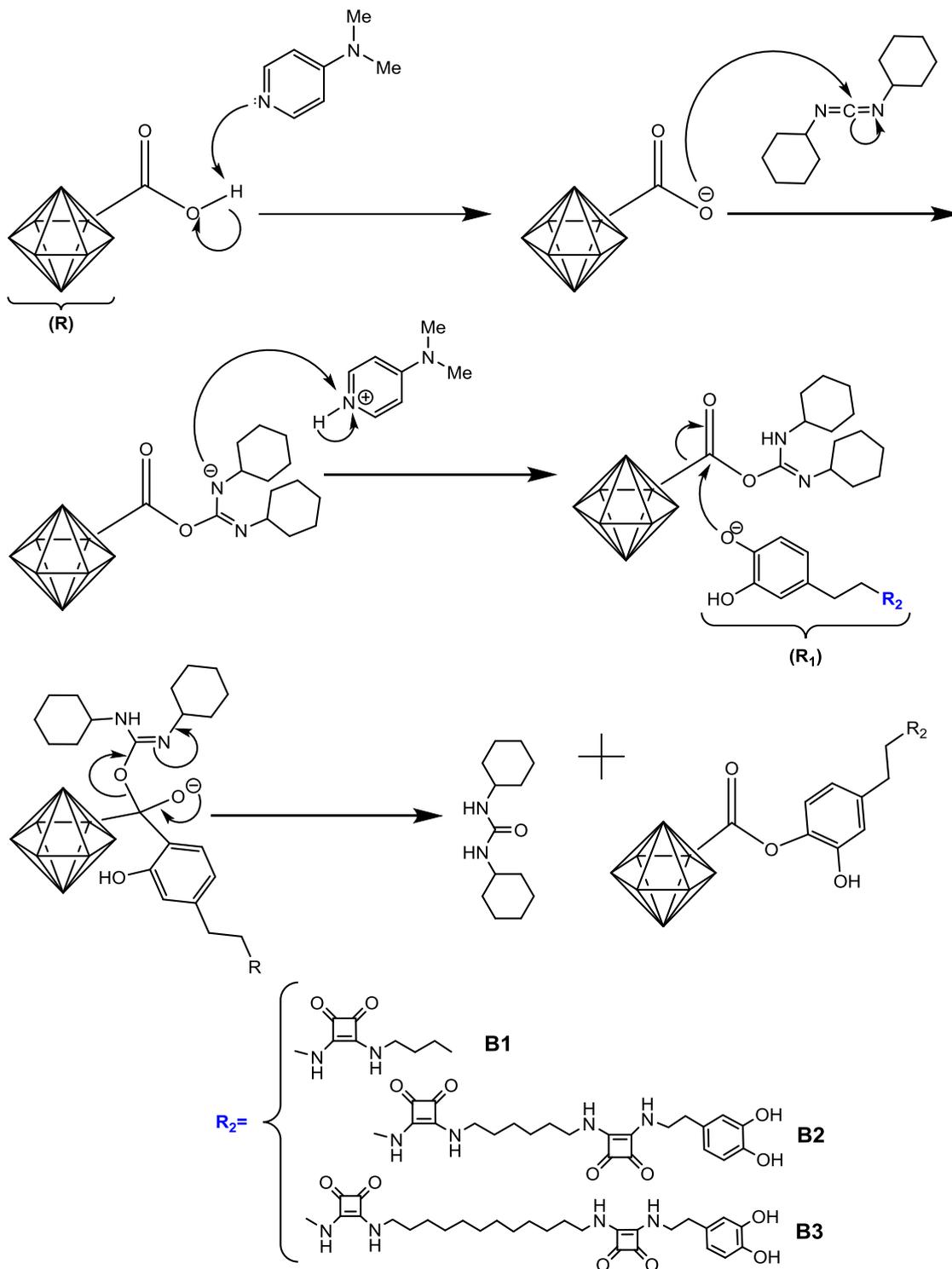


Fig. 4.13. Esquema general de la esterificación de ND con bis-diescuaramidas.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

En todos los casos, la reacción se lleva a cabo en un solo paso, utilizando DMF como disolvente y añadiendo en el inicio de la reacción DMAP como catalizador, y DCC como agente de acoplamiento. Los ND se suspenden en el DMF anhidro y posteriormente se agregan los aditivos y la bis-diescuaramida en cuestión, así bajo atmósfera de Ar, la reacción se lleva a ebullición y se deja en agitación durante toda la noche. Al término de la reacción, los ND funcionalizados se centrifugan para precipitarlos y se lavan con H₂O Milli-Q, tres veces, repitiendo el centrifugado para eliminar las impurezas de la reacción. Al utilizar ND de 10 nm de diámetro (o menor), el filtrado del producto final por métodos convencionales es complicado, por esta razón se ha preferido la técnica de lavado y centrifugación para conseguir productos con alto grado de pureza. Para finalizar, los ND funcionalizados se secan al vacío y se conservan para sus futuras aplicaciones.

La funcionalización de los ND se logró con éxito en todos los casos, tal y como se puede comprobar mediante la caracterización realizada que se presenta en el siguiente apartado.

4.3.4. **CARACTERIZACIÓN DE NANODIAMANTES FUNCIONALIZADOS CON MONO Y BIS-DIESCUARAMIDAS**

La caracterización de los (ND) se basó en diferentes técnicas, especialmente IR pues resulta la técnica más sencilla y rápida. Complementariamente se realizaron estudios de potencial Z, DLS, micrografías de TEM, superficie específica BET y RMN de ¹³C en sólido, la cual será discutida en un apartado posterior.

El espectro de los ND sin funcionalizar, previamente calcinados (**Fig. 4.14**), resulta bastante simple y presenta pocas bandas. En 3442 cm⁻¹ se puede apreciar una intensa banda de estiramiento de O-H, posteriormente y siendo la más importante de todas, la banda vibracional C=O se observa a 1634 cm⁻¹ de los ácidos carboxílicos, y por último, una banda de estiramiento C-O que aparece típicamente en los ND a 1106 cm⁻¹.⁹⁶

⁹⁶ Yu Dolmatov, V.; Kulakova, I. I.; Myllymäki, V.; Vehanen, A.; Panova, A. N.; Voznyakovskii, A. A. IR Spectra of Detonation Nanodiamonds Modified During the Synthesis. *ISSN J. Superhard Mater.* **2014**, 106334576, 344–357.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

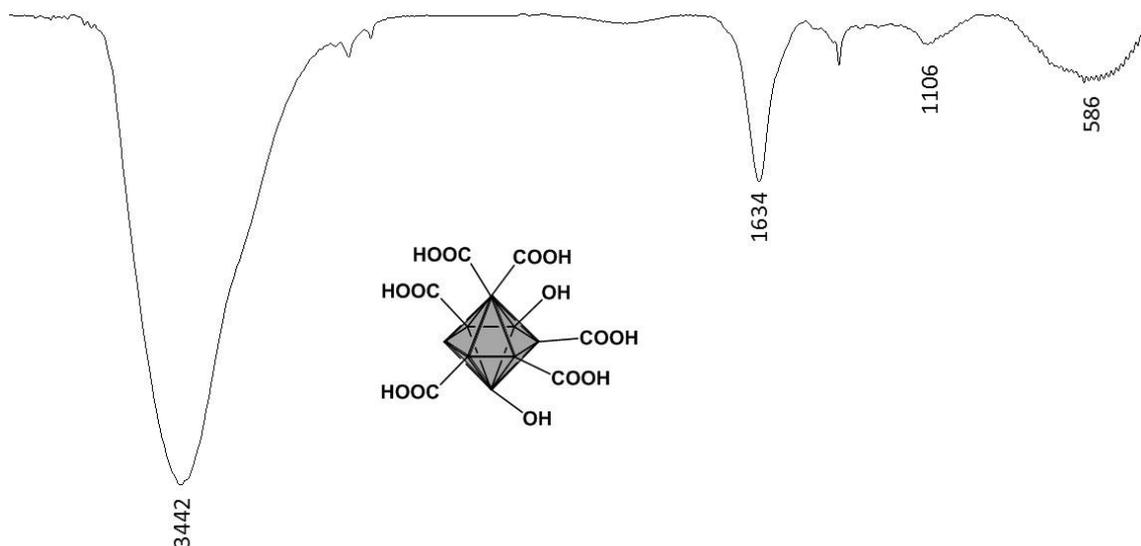


Fig. 4.14. Espectro de IR de ND calcinados a 425 °C.

Como se ha mencionado anteriormente, en los espectros de IR de los ND funcionalizados, buscaremos la presencia de las bandas características de cada una de las moléculas utilizadas. Analizando el espectro de ND-B1 (**Fig. 4.15**), observamos la banda de tensión C=O del escuarato en 1764 cm^{-1} ; en 1649 cm^{-1} aparece la banda de tensión C=O de amidas, y a 1542 cm^{-1} la banda de deformación del enlace N-H de las amidas. Finalmente, se aprecia una banda en 1389 cm^{-1} que corresponde a la tensión C-O de los ésteres formados.

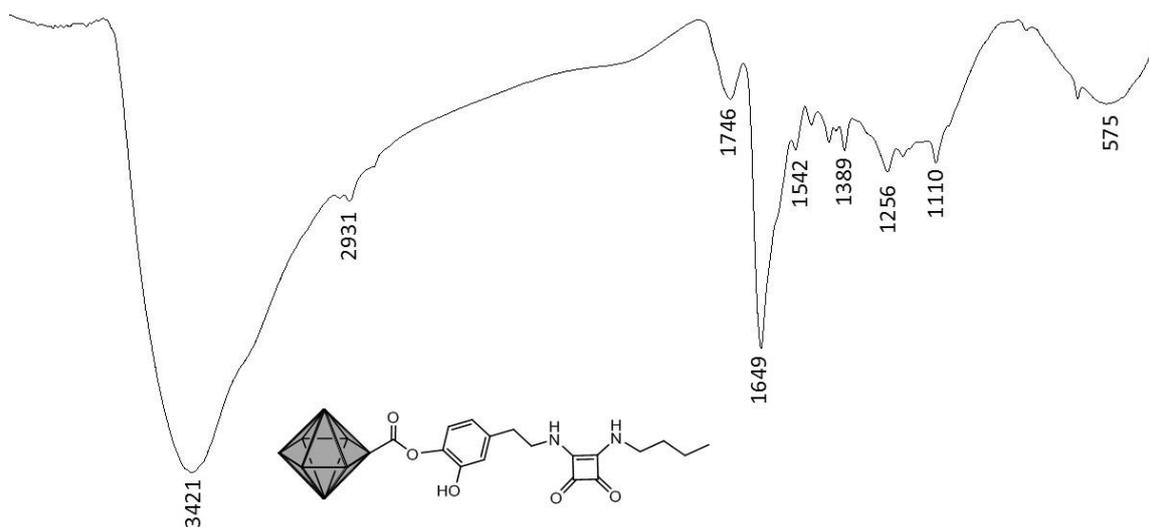


Fig. 4.15. Espectro de Ir de ND-B1.

El espectro de IR del producto ND-B2 (**Fig. 4.16**) muestra el par de bandas a 2920 y 2851 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ de la cadena alifática,

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

posteriormente se presentan la banda de tensión C=O a 1800 cm^{-1} del escuarato, la banda de tensión C=O de las amidas en 1632 cm^{-1} , y la banda de deformación N-H a 1546 cm^{-1} . La banda de tensión C-O de los ésteres, aparece a 1383 cm^{-1} .

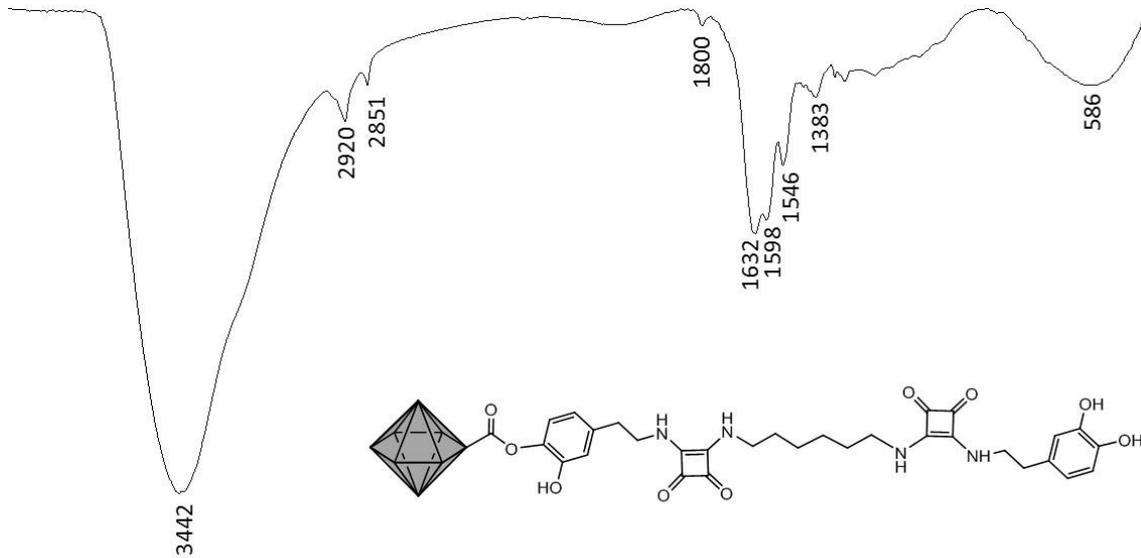


Fig. 4.16. Espectro de IR de ND-B2.

Finalmente, el espectro de IR de los ND-B3 (**Fig. 4.17.**) muestra el par de bandas a 2921 y 2850 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ de la cadena alifática, seguidas por la banda de tensión C=O a 1798 cm^{-1} del escuarato, la banda de tensión C=O de las amidas a 1629 cm^{-1} , y la banda de deformación N-H a 1543 cm^{-1} . La banda de tensión C-O de los ésteres, aparece a 1384 cm^{-1} .

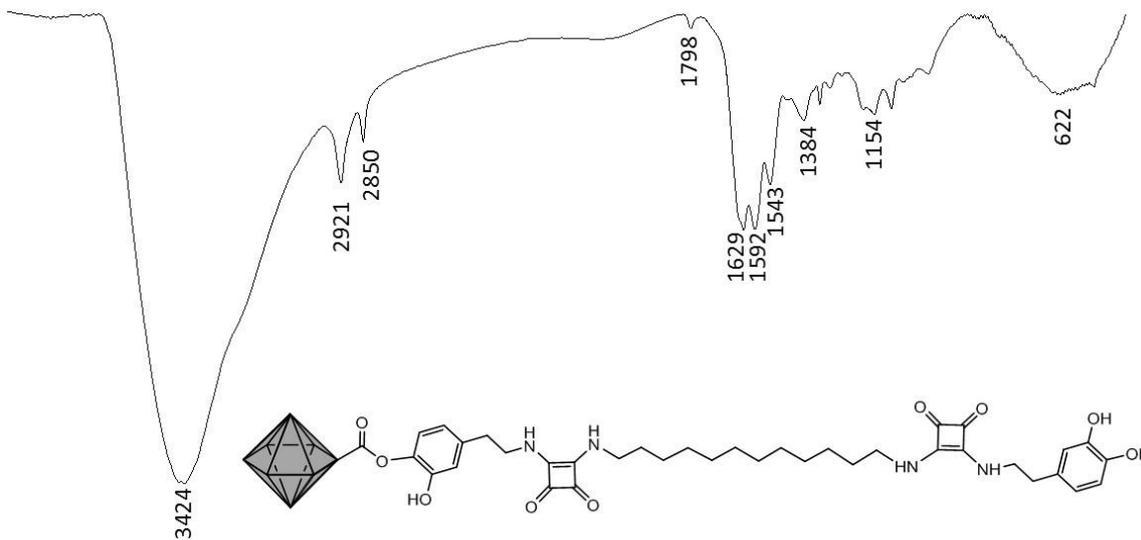


Fig. 4.17. Espectro de IR de ND-B3.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

Aun cuando los espectros de IR nos ofrecen mucha información a bajo coste, no se pueden considerar concluyentes para caracterizar debidamente un nuevo material, es por eso que se realizaron diferentes estudios para completar el cometido.

Los ND fueron adquiridos de una casa comercial cuya ficha técnica reporta el nanomaterial como esférico y con tamaño menor a 10 nm, a pesar de esto, se consideró necesario realizar una pertinente caracterización del material de partida para tener un mejor control y conocimiento del material que se pretende funcionalizar.⁹⁷ Las micrografías electrónicas de TEM son especialmente útiles para determinar el tamaño promedio y forma de los ND, y en la **Fig. 4.18** se pueden apreciar esferas monodispersas y uniformes con un diámetro promedio de 10 nm. La resolución del microscopio electrónico de transmisión no permitió observar los ND con mayor detalle, aun así las micrografías obtenidas fueron suficientes para determinar el diámetro promedio.

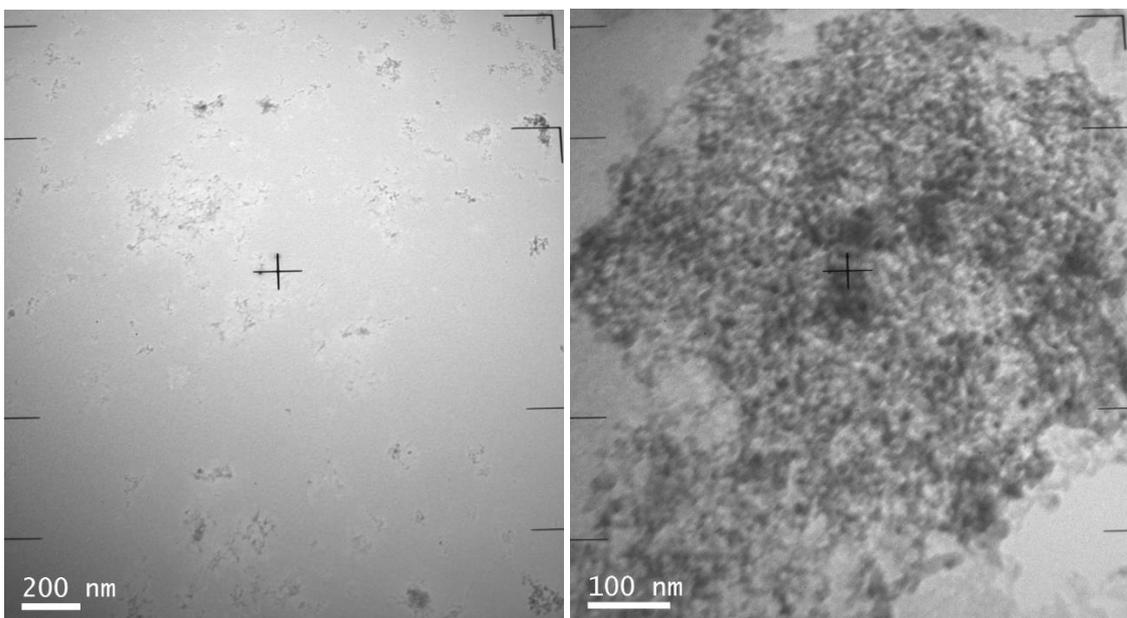


Fig. 4.18. Micrografías de TEM de ND sin funcionalizar.

Otra técnica de caracterización esencial en este tipo de materiales, es la difracción de rayos X (XRD), puesto que se está hablando de nanomateriales cristalinos. El espectro de los ND sin funcionalizar (**Fig. 4.19**), confirma la cristalinidad del nanomaterial a partir de la coincidencia de los picos sobre los del patrón del plano

⁹⁷ Sigma-Aldrich. Especificaciones de producto. CAS: 7782-40-3.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

reticular del diamante (111) (220) (311).⁹⁸ El espectro se obtuvo con un ángulo $2\theta = 30^\circ - 120^\circ$.

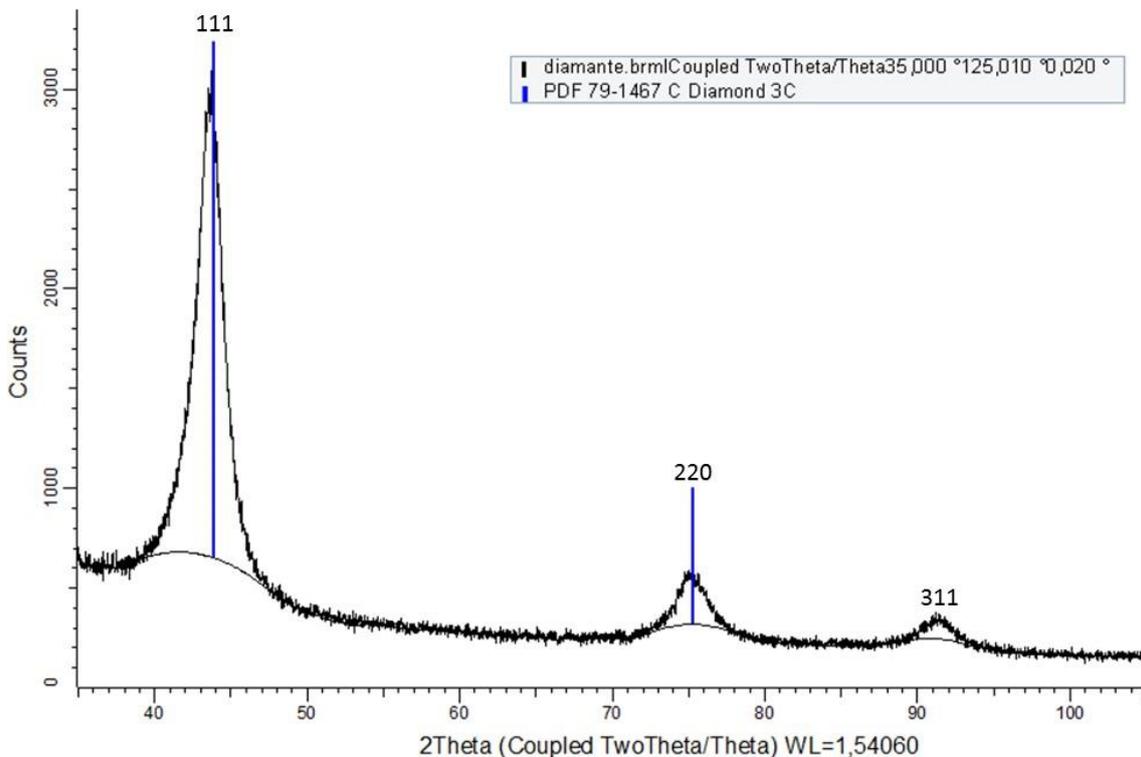


Fig. 4.19. Espectro de XRD de ND sin funcionalizar.

Con respecto a las pruebas por ATG de estos nanomateriales, estas se realizaron bajo atmósfera de N_2 utilizando una rampa de calentamiento de $5^\circ C/min$, desde temperatura ambiente hasta llegar a $650^\circ C$, a partir de esta temperatura se observó una intensa caída en la curva de disminución del peso de la muestra ocasionada por la descomposición o recocido (*annealing*) de los ND cuando reaccionan con el O_2 , convirtiéndose en CO_2 hasta desaparecer del todo.⁹⁹ Aun cuando las pruebas se realizan bajo atmósfera de N_2 , el equipo tiene pequeñas entradas de O_2 pues no está herméticamente aislado, y este O_2 es suficiente para reaccionar a altas temperaturas con los ND. Para realizar el cálculo de moléculas enganchadas a la superficie, la masa perdida después de los $550^\circ C$ fue despreciada de los cálculos en todos los casos.

En todos los análisis realizados a ND funcionalizados y sin funcionalizar, se aprecia una sola caída de peso, la cual no es muy pronunciada pues no hay muchos sitios de

⁹⁸ Yur'ev, G. S.; Dolmatov, V. Y. X-Ray Diffraction Study of Detonation Nanodiamonds. *J. Superhard Mater.* **2010**, *32*, 311–328.

⁹⁹ Panich, A. M. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Nanodiamond Surface Modification. *Diam. Relat. Mater.* **2017**, *79*, 21–31.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

anclaje en los ND sin funcionalizar, aun así la pérdida de masa aumenta en comparación al material de inicio. Las curvas de ATG obtenidas para cada uno de los productos se muestran en la **Fig. 4.20**.

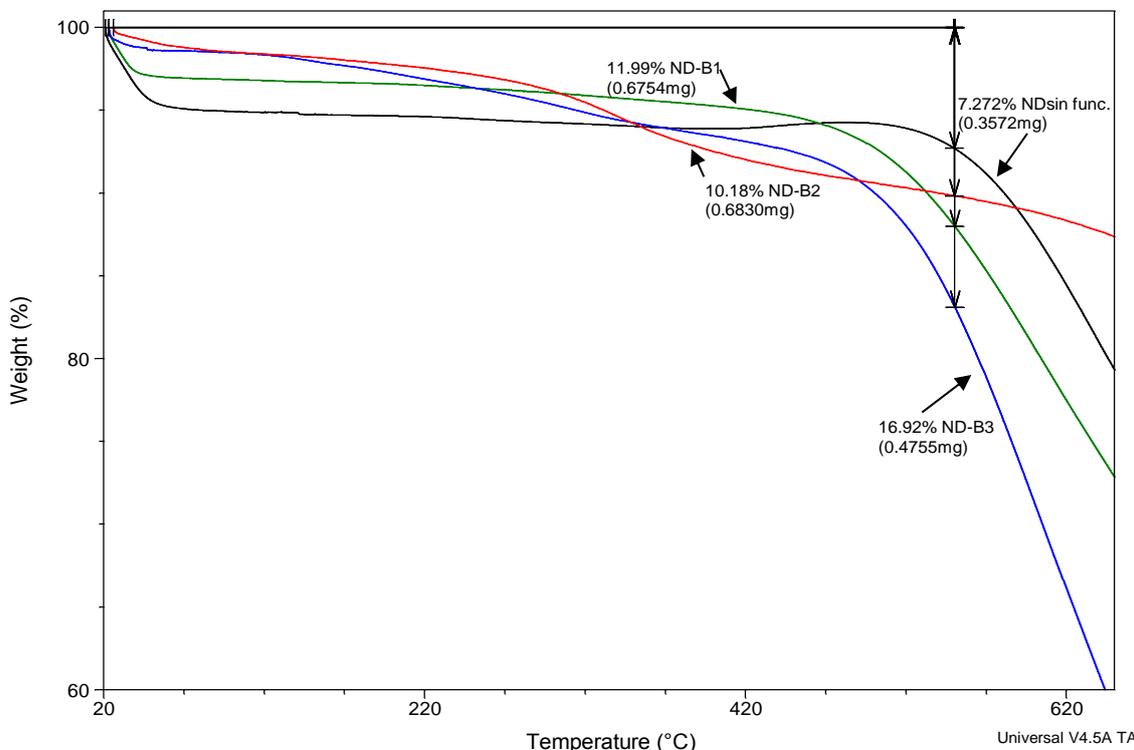


Fig. 4.20. Análisis termogravimétricos de ND sin funcionalizar y ND funcionalizados.

Al igual que con las FeNP, se utilizaron los datos aportados por las curvas de ATG para hacer el cálculo de las moléculas ancladas sobre la superficie de los ND, así como el coeficiente de inserción en la superficie (ξ). Los resultados del promedio de estos cálculos se presentan en la **Tabla 4.1**, mientras que los cálculos necesarios para realizar las estimaciones se presentan en el **apartado 4.6.8** de este capítulo.

	Moles perdidos	Moléculas en la superficie	Moles de ND restantes	Número de ND	ξ
ND-B1	$2,843 \times 10^{-6}$	$1,713 \times 10^{18}$	$2,804 \times 10^{-4}$	$1,820 \times 10^{15}$	3,0
ND-B2	$1,595 \times 10^{-6}$	$9,607 \times 10^{17}$	$2,333 \times 10^{-4}$	$1,515 \times 10^{15}$	2,0
ND-B3	$7,174 \times 10^{-7}$	$4,321 \times 10^{17}$	$1,495 \times 10^{-4}$	$1,003 \times 10^{15}$	2,1

Tabla 4.1. Determinación de moléculas y ξ para cada uno de los ND funcionalizados.

El número de moléculas sobre la superficie de cada ND es mucho menor al que se consigue en las FeNP, debido a que el número de enlaces $-\text{COOH}$ es limitado y la fisorción no es un proceso favorecido en estos nanomateriales.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

A partir de los análisis de potencial Z se puede realizar una discusión muy importante. Cuando una superficie sólida entra en contacto con una solución acuosa, se crea una carga superficial en la superficie sólida. Esta carga se origina a partir de reacciones ácido-base entre los grupos funcionales de la superficie y la solución acuosa, o la adsorción de iones de agua. Por esta razón, la mayoría de estas interacciones dan como resultado una carga neta negativa global debido a la desprotonación de óxidos superficiales, carboxilos, hidroxilos, etc., que prevalecen en la mayoría de las superficies sólidas. En cambio, un potencial Z positivo, generalmente se debe a la protonación de los grupos de superficie de amina, o en el caso de superficies hidrofóbicas, la organización de las moléculas de agua en la interfaz.¹⁰⁰ Existen estudios que demuestran que un potencial Z positivo en ND es causado por la presencia de carbonos sp^2 (grafito), los cuales son comunes especialmente en ND sintetizados por detonación. Para confirmar la información anterior, se midieron los potenciales Z de los ND antes y después de ser calcinados, observándose una diferencia importante. Mientras los ND sin calcinar presentan una carga de 31,7 mV (**Fig. 4.21a**), después del tratamiento en la mufla el potencial Z cambia drásticamente hasta -27,7 mV (**Fig. 4.21b**). De esta forma se confirma el éxito del tratamiento.

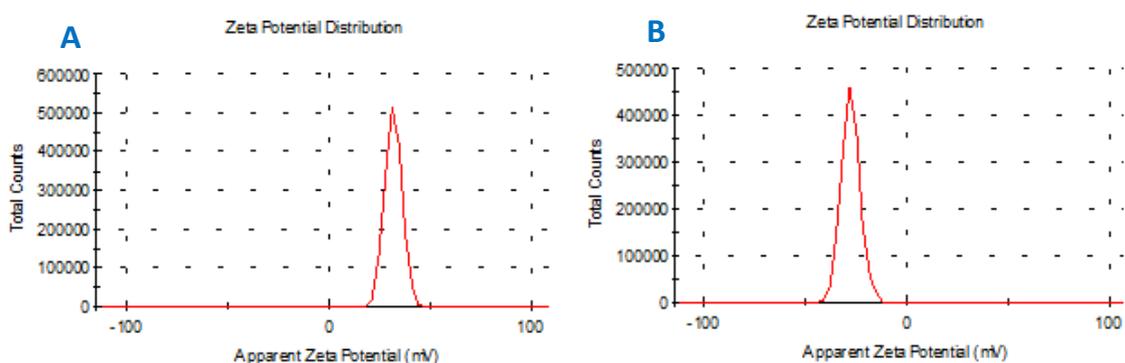


Fig. 4.21. Diagramas de potencial Z para (a) ND sin calcinar y (b) calcinados.

De igual modo se midieron los potenciales de los ND funcionalizados confirmándose la correcta esterificación a través de los cambios de potencial observados con respecto a los ND calcinados. Los potenciales reportados para esta serie de ND-B1 a B3 son: -40,4; -18,1 y -45,6 mV respectivamente (**Fig. 4.22**). El cambio de potencial, aunque se aprecia bien, no resulta tan drástico pues ya se ha demostrado anteriormente que el número de moléculas que se pueden anclar al material es limitado.

¹⁰⁰ Ginés, L.; Mandal, S.; Ashek-I-Ahmed, A.-I.-A.; Cheng, C.-L.; Sow, M.; Williams, O. A. Positive Zeta Potential of Nanodiamonds. *Nanoscale* **2017**, *9*, 12549–12555.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

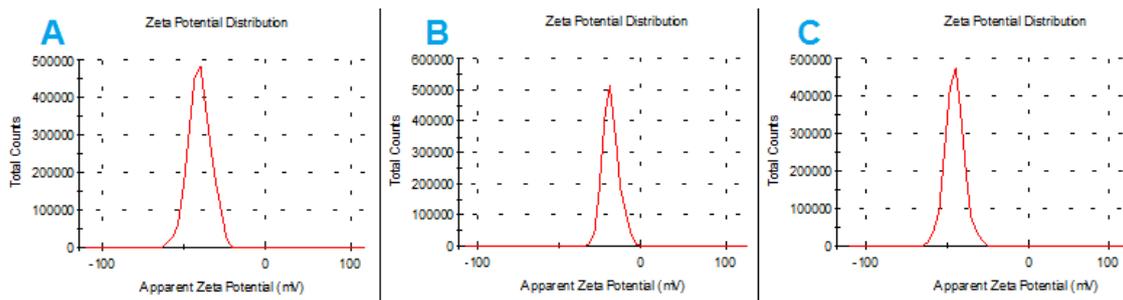


Fig. 4.22. Diagramas de potencial Z para (a) ND-B1, (b) ND-B2 y (c) ND-B3.

Con respecto a las mediciones de DLS para los ND y sus derivados, es necesario hacer un paréntesis acerca de la dispersión de la luz sobre estos materiales. Los principios sobre el funcionamiento de la técnica de “dispersión dinámica de la luz” están sustentados en el índice de refracción de las dispersiones acuosas, y es precisamente esta propiedad la que provoca que las mediciones en dispersiones de los ND tengan un comportamiento especial.

En suspensiones acuosas de partículas de ND suficientemente grandes (> 5 nm), el paso de la luz a través de la celda llena de una suspensión es causada principalmente por la constante de extinción de la suspensión y su dependencia de la polarización del haz de luz, y no por alteración del índice de refracción (aunque ambos efectos son causados por la orientación de las partículas, es importante distinguir la causa raíz del efecto observado.^{101,102} En otras palabras, para longitudes de onda de luz visibles, la contribución principal al incremento del índice de refracción de suspensiones acuosas de diamante se realiza mediante partículas con tamaños inferiores a 30 nm. El tamaño registrado para los ND en suspensión, se ve afectado por la anisotropía en el índice de refracción de la dispersión de partículas pequeñas, por lo tanto, los resultados obtenidos no son representativos, y esta técnica de caracterización queda descartada en este apartado.

La caracterización más importante que se ha conseguido en este apartado fue realizada por Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos. La RMN de sólidos es una técnica útil que puede dar una idea de la calidad cristalina de una estructura definida, como son los ND, sin embargo, los estudios de este tipo en estos materiales son

¹⁰¹ Voitylov, A. V.; Veso, O. S.; Petrov, M. P.; Rolich, V. I.; Trusov, A. A.; Vojtylov, V. V. Light Refraction in Aqueous Suspensions of Diamond Particles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *538*, 417–422.

¹⁰² Koniakhin, S. V.; Eliseev, I. E.; Terterov, I. N.; Shvidchenko, A. V.; Eidelman, E. D.; Dubina, M. V. Molecular Dynamics-Based Refinement of Nanodiamond Size Measurements Obtained with Dynamic Light Scattering. *Microfluid. Nanofluidics* **2015**, *18*, 1189–1194.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

escasos debido a una serie de inconvenientes. En primer lugar, el diamante tiene un amplio rango de tiempo de relajación de spin y muchos de estos son muy largos, lo que provoca experimentos muy largos. Estos tiempos tan largos se deben a la baja abundancia del isótopo ^{13}C , esta característica se refuerza por la baja concentración de “impurezas” o sustituyentes en la superficie.^{103,104,105} La técnica de ^{13}C -RMN en estado sólido tiene la habilidad de detectar y cuantificar pequeñas cantidades de carbonos sp^2 por lo cual es trascendente en este estudio.

La caracterización por RMN en disolución tanto para ^1H como ^{13}C , no fue de utilidad para identificar las moléculas presentes en los ND funcionalizados y sin funcionalizar, por tal motivo se recurrió a la técnica de RMN de sólidos. Los espectros de tipo CPMAS se obtuvieron en un equipo de 600 MHz a 25 °C utilizando pulsos de 60 s de relajación y aplicando un desacoplamiento de protones (*proton decoupling*) SPINAL-64 con $U_{1,\text{dec}}(^1\text{H}) = 100$ kHz, durante los periodos de adquisición; utilizando un rotor de óxido de zirconio de 7 mm de diámetro (100 mg aprox.) y una secuencia de 2400 adquisiciones (18 horas aproximadamente) para cada muestra.

Los espectros obtenidos para ND funcionalizados y sin funcionalizar, se presentan en la **Fig. 4.23**. En orden ascendente, el primer espectro (**Fig. 4.23a**) corresponde a los ND sin funcionalizar puede observarse con mucha intensidad un par de picos en $\delta = 27,89$ y $32,25$ ppm que se atribuyen a los C sp^3 de la red cristalina del diamante. El pico en menor proporción en $\delta = 65,34$ ppm corresponde a los C de los grupos $-\text{COOH}$ formados sobre la superficie.

Siguiendo con los espectros de ND funcionalizados, el producto a ND-B1 presenta un espectro (**Fig. 4.23b**) con picos de baja intensidad, en comparación con el pico del diamante, pero suficientes para realizar la caracterización. En $\delta = 154,31$ ppm un pico asignado a los -C- del anillo escuaramídico, en $\delta = 118,66$ ppm aparece un pico que corresponde a los C del anillo de dopamina y en $\delta = 21,15$ ppm $-\text{CH}_2-$ alifáticos.

El producto ND-B2 (**Fig. 4.23c**) presenta las siguientes señales, $\delta = 177,47$ ppm asignado a los C=O de los anillos de escuaramida, $\delta = 164,12$ ppm $-\text{C}=\text{C}-$ en el anillo de

¹⁰³ Cui, J. F.; Fang, X. W.; Schmidt-Rohr, K. Quantification of C=C and C=O Surface Carbons in Detonation Nanodiamond by NMR. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9621–9627.

¹⁰⁴ Donnet, J.-B.; Fousson, E.; Delmotte, L.; Samirant, M.; Baras, C.; Wang, T. K.; Eckhardt, A. ^{13}C NMR Characterization of Nanodiamonds. *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.* **2000**, *3*, 831–838.

¹⁰⁵ Presti, C.; Thankamony, A. S. L.; Alauzun, J. G.; Mutin, P. H.; Carnevale, D.; Lion, C.; Vezin, H.; Laurencin, D.; Lafon, O. NMR and EPR Characterization of Functionalized Nanodiamonds. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12408–12422.

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

la escuaramida; $\delta = 139,79$ ppm $-C=C-$ del anillo de dopamina y $\delta = 20,52$ ppm para $-CH_2-CH_2-$ alifáticos. El producto ND-B3 (**Fig. 4.23d.**) presenta un espectro más intenso pero muy similar a los anteriores con señales en $\delta = 178,89$ ppm para los $C=O$ de los anillos de escuaramida, $\delta = 164,97$ ppm para los $-C=C-$ en el anillo de la escuaramida, $\delta = 152,37$ ppm para $-C=C-$ de los anillos de dopamina vecinos a los grupos $-OH$, en 112,88 y 103,04 ppm aparecen las señales correspondientes a los $C=C$ que restan de la dopamina. Las señales de gran intensidad en 21,83 y 21,08 ppm se asignan a $-CH_2-CH_2-$ de la larga cadena alifática del producto. Ya que la señal del diamante es muy ancha, los carbonos correspondientes a los $-CH_2-CH_2-$ de la dopamina, no se logran apreciar con claridad en ninguno de los espectros.

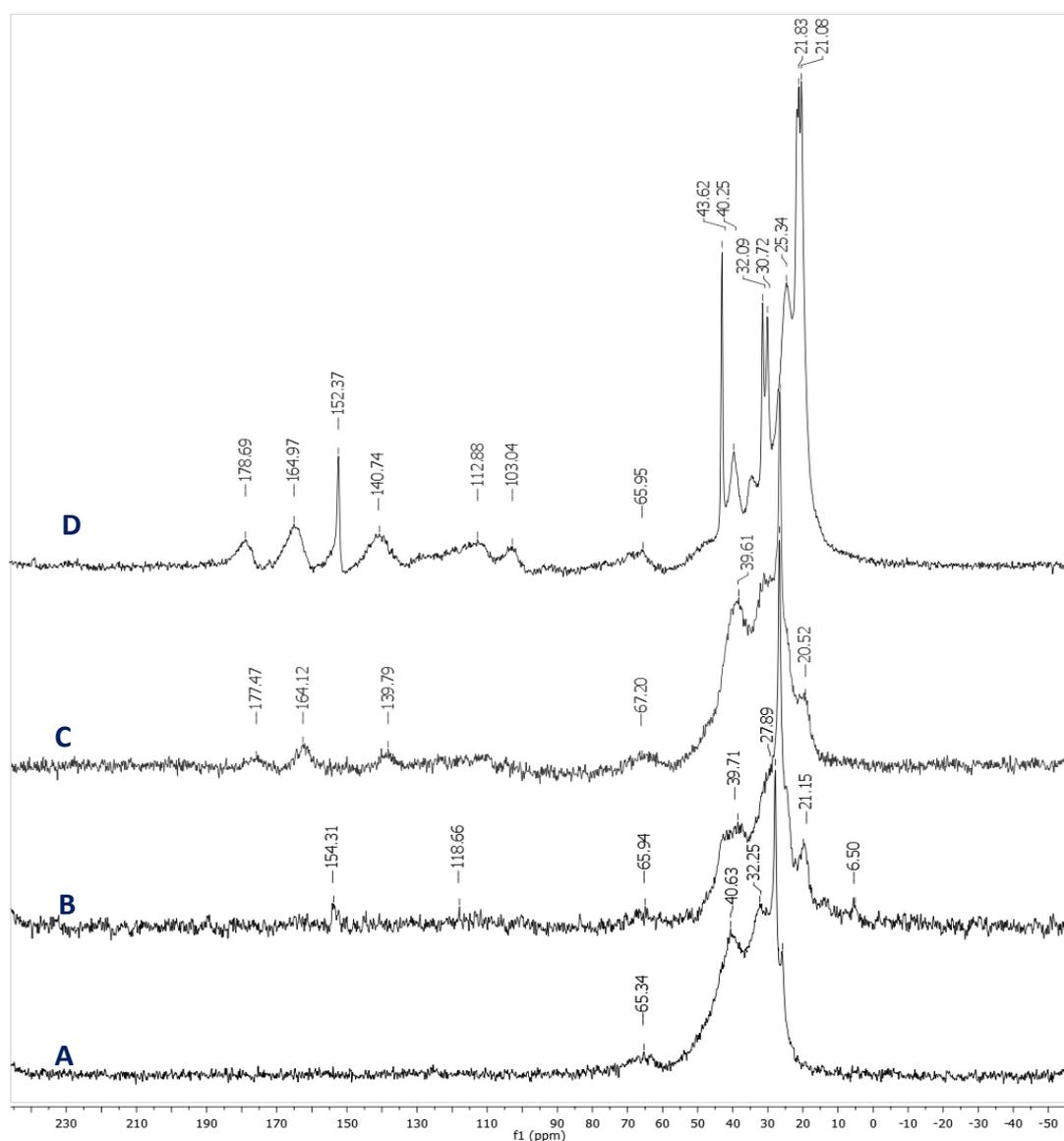


Fig. 4.23. Espectro de ^{13}C en estado sólido de los ND sin funcionalizar (A), ND-B1 (B); ND-B2 (C) y ND-B3 (D).

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

Como recurso complementario de caracterización, se realizaron mediciones de superficie específica BET a los ND calcinados sin funcionalizar obteniéndose los siguientes valores. Superficie BET: 262,67 m²/g; Absorción máxima: 788,0 cmm³/g y diámetro de poro: 18,2 nm. A partir de estos estudios, se puede concluir que se tiene un material sumamente poroso con una gran capacidad de adsorción.

Como resumen de este apartado, a partir de los estudios de caracterización realizados, se puede asegurar la correcta funcionalización del material de partida a través de reacciones de esterificación directamente sobre la superficie de los ND. Aun cuando no se cuenta con una gran cantidad de ácido carboxílicos en la superficie, es posible funcionalizarlos para posteriormente poder realizar estudios de reconocimiento supramolecular.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

4.4. ESTUDIO DE NANODIAMANTES FUNCIONALIZADOS CON MONO Y BIS-DIESCUARAMIDAS PARA EL RECONOCIMIENTO DE IONES METÁLICOS

En el interés por aplicar la ciencia a favor de la biorremediación de ecosistemas especialmente acuáticos, ha enfocado esta investigación hacia la identificación y captura de metales pesados tales como el Hg, Cd, Cr y Pb en agua, pues estos resultan sumamente dañinos en este tipo de entornos. Además de estos efectos, también afectan la salud humana por medio de la bioacumulación y biomagnificación en la cadena alimenticia. Siguiendo este contexto, se han desarrollado diversas tecnologías para eliminar sales de iones metálicos en solución, incluyendo la adsorción, floculación, filtración por membranas y precipitación química; entre todas estas tecnologías, la adsorción resulta la más prometedora debido a su facilidad de operación y rentabilidad. Ahora bien, el desafío actualmente se encuentra en el desarrollo de materiales adsorbentes con alto rendimiento y de fácil separación.^{106, 107} Por otra parte, la recuperación de metales preciosos o semipreciosos como oro, plata y cobre en disolución a través de procesos de adsorción, podría representar una técnica eficiente y de bajo costo con altos beneficios.

El fin de utilizar los ND como soporte de escuaramidas y otros compuestos para la captura e identificación de metales en disolución, es principalmente facilitar la separación de los complejos formados en el medio. Los ND al estar constituidos de carbono inorgánico pueden considerarse prácticamente inertes y biocompatibles, no generan bioacumulación y aunque tienen una buena dispersión en agua, pueden separarse fácilmente por centrifugación.

Estudios previos han demostrado la gran capacidad de los derivados escuaramídicos para interactuar con ciertos cationes metálicos. Estos receptores son capaces de formar fuertes interacciones con constantes de asociación del orden de 10^3 o superiores, interactuando con los cationes metálicos (especialmente Hg y Pb) a través de los grupos carbonilos del anillo escuaramídico, en algunos casos incluso se

¹⁰⁶ Kong, L.; Li, Z.; Huang, X.; Huang, S.; Sun, H.; Liu, M.; Li, L. Efficient Removal of Pb(II) from Water Using Magnetic Fe₃S₄ /reduced Graphene Oxide Composites. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 19333-19342.

¹⁰⁷ Kong, L.; Yan, L.; Qu, Z.; Yan, N.; Li, L. B-Cyclodextrin Stabilized Magnetic Fe₃S₄ Nanoparticles for Efficient Removal of Pb(II). *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1575515763.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

llegan a formar enlaces covalentes.⁸ En este apartado se evaluará dicha capacidad de reconocimiento de los nuevos receptores sintetizados, con una serie de mono, di y tricationes metálicos.

Para evaluar la capacidad de coordinación de los nuevos nanomateriales sintetizados, se realizaron ensayos utilizando disoluciones de Ag^+ , Au^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , en HNO_3 al 2% v/v. Los ensayos individuales de cada metal se realizaron, utilizando 0,5 mL de cada disolución en una concentración de 100 ppm, añadiendo aproximadamente 1 mg de cada uno de los tres ND híbridos sintetizados anteriormente, y aforando las muestras con 9,5 mL de HNO_3 2% v/v, consiguiendo así muestras con una concentración de 5 ppm. No fue necesario ajustar el pH de las muestras puesto que los ND no son sensibles al pH ácido. Las muestras estuvieron en agitación constante durante 3 horas, posteriormente se filtraron y la concentración remanente de cada metal se cuantificó por ICP. El mismo ensayo se repitió pero utilizando esta vez ND sin funcionalizar como control, para determinar si la funcionalización con escuaramidas sobre los ND ofrecía ventajas en la coordinación y eliminación de dichos metales.

Los resultados obtenidos (**Fig. 4.24**) representados en función de los ppm de metal retenido / mg de ND, mostraron buena retención para Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} y Pb^{2+} , siendo el Au^{3+} el mejor de todos con una retención cercana al 100% (≈ 5 ppm) en los tres casos, en el caso de los ND sin funcionalizar se observa también una absorción de Au^{3+} , sin embargo la funcionalización incrementa considerablemente la captura del metal. El segundo caso con mayor éxito es el del catión Ag^+ , el cual tiene una retención máxima 4,32 ppm por cada mg de ND-B2; 4,11 ppm para ND-B1 y 3,47 ppm para ND-B3. El Cr^{3+} tiene una retención máxima de 2,87 ppm por mg de ND-B3; 2,34 y 1,97 ppm para ND-B2 y B1 respectivamente, en este caso el control, ND sin funcionalizar, presenta un nivel de retención muy bajo. El último caso positivo que se observó es el del Pb^{2+} , donde los niveles de retención observados son cercanos a los del control. El mejor resultado se obtuvo con los ND-B2 capaces de retener hasta 1,90 ppm por cada mg de ND, seguido por ND-B3, con una retención de 1,72 ppm/mg de ND y finalmente ND-B1 con 1,42 ppm/mg de ND.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

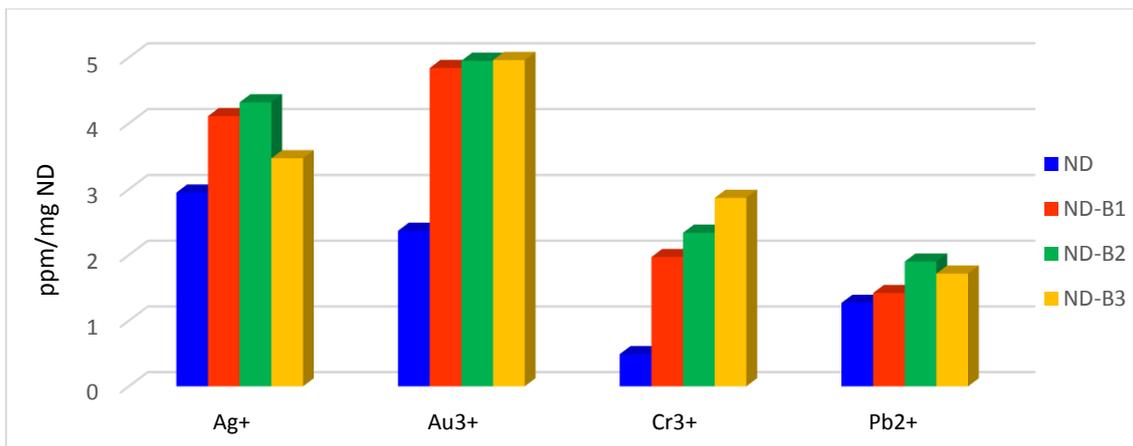


Fig. 4.24. Retención de cationes metálicos por los ND sin funcionalizar, ND-B1, ND-B2 y ND-B3.

Los cationes Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , no presentaron retención en ninguno de los casos incluyendo el control de ND sin funcionalizar. No fue posible determinar la cantidad de Hg^{2+} retenido por los ND debido a problemas de interferencia espectral con la matriz del medio provocando que los valores de las muestras problema se saliesen de rango. Para descartar una contaminación por Hg^{2+} en el medio, el HNO_3 al 2% v/v utilizado durante el proceso fue sometido a análisis por ICP y los resultados fueron negativos en todos los caso, por lo cual quedó descartada tal posibilidad.

Además de calcular la cantidad de metales retenida por cada ND se calculó para cada metal, el coeficiente de distribución o partición K_d . El porcentaje de retención representa la cantidad total de analito retirada de la disolución, el valor de K_d es una medida directa de la afinidad del material adsorbente por el analito en las condiciones del ensayo.¹⁰⁸ El coeficiente se calcula a partir de la **Ecuación 4.1**, en donde C_0 se refiere a la concentración inicial del analito, C_f se refiere a la concentración final del analito, V es el volumen de la disolución expresado en mL y M es la masa del material adsorbente, en este caso los ND, expresada en gramos.

$$K_d = \frac{C_0 - C_f}{C_f} \times \frac{V}{M} \quad \text{Ec. 4.1}$$

¹⁰⁸ Fryxell, Glen E. Lin; Lin, Yuehe; Fiskum, Sandy; Birnbauam, Jerome C.; Wu, H. Actinide Sequestration Using Self-Assembled Monolayers on Mesoporous Supports. *Environmental Sci. Technol.* **2005**, 39, 1324–1331.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

Mientras mayor sea el valor de K_d , mayor será la capacidad de interacción y por consiguiente de interacción, entre el analito y el material adsorbente. Un coeficiente con valores superiores a 10^3 mL/g puede considerarse razonablemente bueno.

La **Tabla 4.2.** resume los valores de K_d calculados para la interacción entre los cationes Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} y Pb^{2+} , y cada uno de los ND funcionalizados, además de los ND sin funcionalizar. Los valores de K_d para el Au^{3+} superan el orden de 10^5 mL/g, la Ag^+ alcanza valores del orden de 10^4 mL/g, el Cr^{3+} tiene valores del orden de 10^3 mL/g, mientras que el Pb^{2+} alcanza valores entre $10^2 - 10^3$ mL/g. Los valores de K_d muestran que ND-B2 es el receptor con mejores resultados presentando valores no menores a 10^3 en todos los casos.

	Ag(I)	Au(III)	Cr(III)	Pb(II)
ND ₀	$2,56 \times 10^4$	$1,28 \times 10^4$	$1,11 \times 10^3$	$9,23 \times 10^2$
ND-B1	$5,06 \times 10^4$	$3,26 \times 10^5$	$7,52 \times 10^3$	$7,15 \times 10^2$
ND-B2	$4,56 \times 10^4$	$4,65 \times 10^5$	$1,03 \times 10^4$	$1,23 \times 10^3$
ND-B3	$3,71 \times 10^4$	$4,09 \times 10^5$	$1,18 \times 10^4$	$1,01 \times 10^3$

Tabla 4.2. Retención de metales con ND-B1, ND-B2, ND-B3 y ND sin funcionalizar expresado como K_d .

Simultáneamente se realizó un estudio de competencia entre cationes dentro de una mezcla, para esto se preparó una mezcla con todos los cationes antes mencionados, en igual concentración (≈ 1 ppm) disueltos en HNO_3 2% v/v, para hacerlos interaccionar con aproximadamente 1 mg de cada uno de los tres ND híbridos y los ND sin funcionalizar como control negativo de la prueba. Las mezclas se mantuvieron en agitación durante 3 horas, posteriormente se filtraron y la concentración remanente de cada metal se cuantificó por ICP.

Los resultados obtenidos concuerdan con los de las pruebas individuales. La especial afinidad por Au^{3+} y Ag^+ prevalece sobre los demás cationes saturando casi por completo los ND, tal y como se puede observar en la **Fig. 4.25.** La retención de Cr^{3+} y Pb^{2+} disminuye drásticamente pues se ven desplazados por la adsorción de Ag^+ y Au^{3+} . Una vez más, ND-B2 demuestra ser el mejor receptor alcanzando un 83,22% de retención para Ag^+ y un 99,73% por cada mg de ND-B2; el Cr^{3+} y el Pb^{2+} tienen niveles muy similares de retención y alcanzan únicamente en 9,27% y 9,25% por cada mg de ND-B2.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

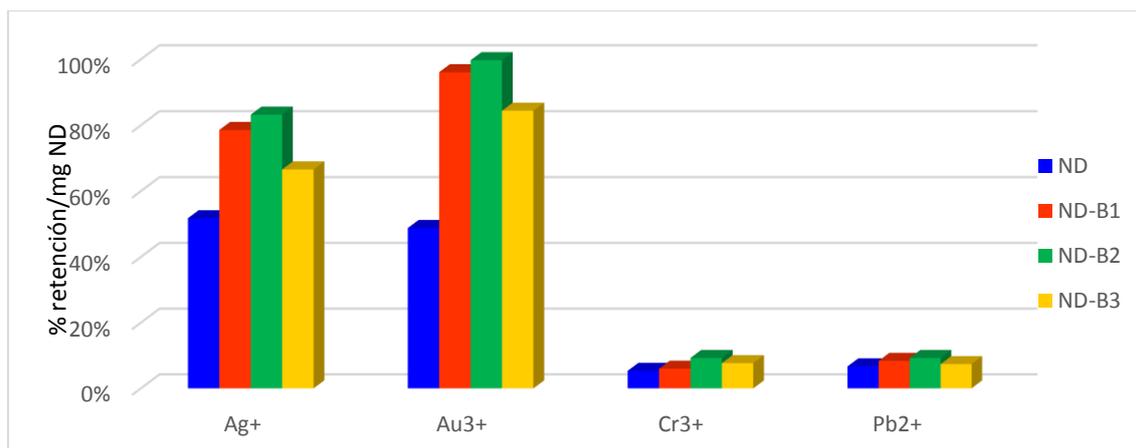


Fig. 4.25. Retención selectiva de cationes metálicos en una mezcla con la misma concentración de cada metal.

La presencia de diescuaramidas sobre la superficie de los ND aumenta considerablemente la retención de iones metálicos en disolución, sin embargo la gran capacidad de adsorción de los ND por si solos permite adsorber ciertos materiales, tal y como lo reportan los estudios realizados.

4.5. CONCLUSIONES

A modo de resumen del trabajo presentado en este capítulo, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

1. Se han sintetizado y caracterizado escuaramidas y bis-diescuaramidas con grupos catecol a través de reacciones de condensación en condiciones de reacción suaves. La purificación de los productos se ha conseguido a través de exhaustivos lavados con disolventes orgánicos, y la pureza de los mismos se confirmó obteniendo la masa exacta, y a través de la caracterización realizada por medio de diferentes técnicas espectroscópicas.
2. Se ha conseguido esterificar correctamente la superficie de ND con bis-diescuaramidas simétricas y escuaramidas asimétricas. La superficie de los ND ha sido previamente modificada a través de un tratamiento térmico para aumentar los sitios activos en la superficie. La funcionalización se llevó a cabo por medio de reacciones de esterificación en condiciones suaves de síntesis. La purificación de los productos se realizó mediante la centrifugación y el lavado exhaustivo con disolventes orgánicos y agua. Se logró caracterizar los ND-funcionalizados por ^{13}C -RMN de sólidos comprobando así la presencia de las escuaramidas ancladas correctamente en la superficie.
3. Se ha evaluado la capacidad de reconocimiento y retención de cationes metálicos pesados y preciosos, en medio acuoso, por parte de los distintos ND-funcionalizados, obteniéndose resultados positivos para los ensayos unitarios de los iones metálicos Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} y Pb^{2+} , para los cuales se han calculado los coeficientes de distribución que alcanzan valores desde 1×10^2 mL/g hasta 1×10^4 mL/g. No fue posible determinar la cantidad de Hg^{2+} retenido, debido a dificultades con la sensibilidad del equipo. La funcionalización sobre la superficie de los ND aumenta la retención de cationes metálicos, sin embargo se ha comprobado que los ND por si solos, sin funcionalizar, presentan una mediana capacidad de adsorber ciertos metales. La cuantificación de la retención de los cationes se ha realizado por medio de ICP.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

4. Se ha evaluado también la selectividad en el proceso de reconocimiento de la serie de cationes estudiada con cada uno de los ND-funcionalizados. A partir de una disolución con igual concentración de cada uno de los iones, se determinó en todos los casos la preferencia que tienen los ND híbridos para reconocer específicamente Ag^+ y Au^{3+} .

4.6. PARTE EXPERIMENTAL

4.6.1. MÉTODOS GENERALES

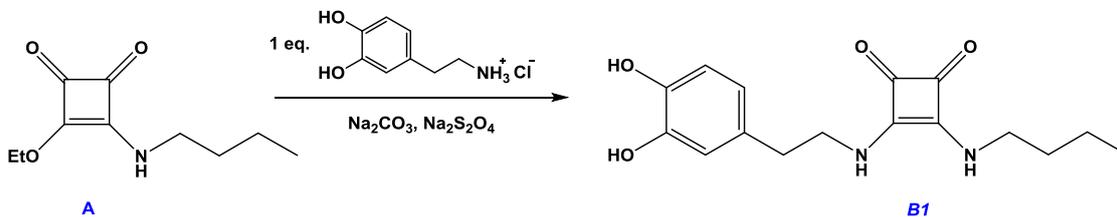
Todos los disolventes utilizados fueron adquiridos en Scharlau. Los reactivos comerciales como clorhidrato de dopamina, butilamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,6-hexanodiamina, DMAP, DCC y los nanodiamantes sin funcionalizar; fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Las sales de sodio como ditionito de sodio y carbonato de sodio se adquirieron de Acros Organics. Las disoluciones patrón (en medio ácido) de cationes como Ag^{3+} , Au^+ , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , se adquirieron en Sigma-Aldrich. El agua utilizada para preparar las diferentes disoluciones se purificó por electroósmosis con un equipo ELIX10 (Millipore) y, posteriormente, por tratamiento a través de un equipo Milli-Q (Millipore) hasta alcanzar una resistividad máxima de 18,2M Ω . Los disolventes deuterados utilizados para los experimentos de resonancia, se compraron con calidad espectroscópica RMN con una riqueza del 99,98%.

Los espectros de **RMN 1D** (^1H y ^{13}C) se registraron en un instrumento *Bruker AVANCE-300* a 25 °C. Los desplazamientos químicos están expresados en ppm y referenciados a la señal residual del disolvente utilizado. Los espectros de **RMN 1D ^{13}C en estado sólido** se registraron en un equipo *Bruker AVANCE III-600* a 25 °C. Los desplazamientos químicos están expresados en ppm. Los espectros de **FT-IR** se registraron con un espectrofotómetro *Bruker Tensor 27* mediante pastillas de KBr. Los espectros de masas (**MALDI**), se realizaron en un *Autoflex III MALDI-TOF/TOF* (Bruker Daltonics). Las micrografías de **TEM** fueron realizadas en un *Philips JEOL JEM 2100F* o *HITACHI H-600 ABS*. Los espectros de **XRD** se llevaron a cabo en difractómetro *Siemens 6000* recolectando datos de $2\theta = 30^\circ - 1200^\circ$, con una velocidad de escaneo de 0.02 $^\circ$ por paso y 5 s por punto. Las medidas de **Potencial Zeta** fueron determinadas directamente en un *Malvern Zetasizer Nano ZS* (Malvern Instruments), todas las medidas fueron realizadas a 25 °C. Las pruebas para determinar la Superficie específica **BET** se realizaron en un equipo *Micromeritics Tristar II Surface Area and Porosity Analyzer*, utilizando N_2 como gas de adsorción, utilizando un método basado en isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77K. Los ensayos por **ATG** se realizaron mediante un analizador *SDT Q600 TA*, bajo atmósfera de N_2 . Los ensayos de **ICP-OES** se realizaron en un instrumento *PERKIN ELMER Optima 5300 DV*. Los puntos de fusión no están corregidos.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

4.6.2. SÍNTESIS DE DIESCUARAMIDA B1

3-(butilamino)-4-((3,4-dihidroxifenetil)amino)ciclobutano-1,2-diona.

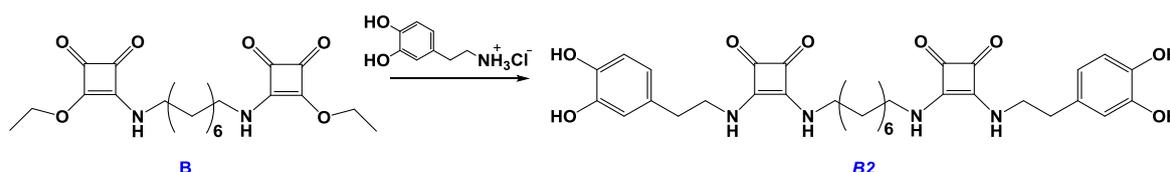


En un matraz redondo de 100 mL se disuelven 5 mmol de clorhidrato de dopamina en 25 mL de metanol anhidro posteriormente se añaden 400 mg de Na₂CO₃ y 200 mg de Na₂S₂O₄, el pH de la mezcla se ajusta con 2 con gotas de NaOH 1M hasta llegar aproximadamente a 8. Una vez disuelta la dopamina, se agregan gota a gota con ayuda de un embudo de adición, 5 mmol de **A**⁸ previamente disuelto en 15 mL de metanol anhidro. La reacción se deja con agitación constante durante 12 horas, bajo atmósfera inerte y protegida de la luz. Transcurrido el tiempo, se evapora el disolvente a sequedad y el polvo blanco se lava con una mezcla 5:1 de Et₂O/CH₂Cl₂ (5 x 15 mL). El producto final se seca con ayuda de una bomba de vacío. Como resultado se obtiene un polvo blanco fino con un rendimiento del 65 %.

Peso molecular: 306,36 g/mol. **Punto de fusión:** 213 °C. **¹H-RMN:** (DMSO-d₆) δ: 8,77 (br, 2H); 7,50 (br, 2H); 6,63 (m, 2H); 6,47 (m, 1H); 3,64 (t, 2H); 3,48 (t, 2H); 2,67 (t, 2H); 1,48 (m, 2H); 1,31 (m, 2H) y 0,91 (t, 3H) ppm. **¹³C** (DMSO-d₆) δ: 182,67; 168,24; 145,44; 144,14; 129,83; 119,94; 116,71; 116,03; 45,53; 43,50; 36,94; 33,30; 19,51 y 14,05 ppm. **FTIR** (KBr): 3442, 3170, 2985, 2873, 1799, 1648, 1582, 1431. 1355, 1297, 1145, 1113, 951, 815, 753 y 615 cm⁻¹.

4.6.3. SÍNTESIS DE BIS-DIESCUARAMIDA B2

4,4'- (hexano-1,6-diilbis (azanediil)) bis (3 - ((3,4-dihidroxifenetil) amino) ciclobut-3-eno-1,2-diona).



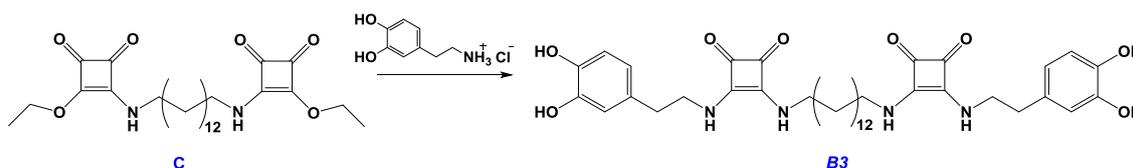
4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

En un matraz redondo de 100 mL se disuelven 2 mmol de clorhidrato de dopamina en 25 mL de metanol anhidro, posteriormente se añaden 50 mg de Na₂CO₃ y 50 mg de Na₂S₂O₄, el pH de la mezcla se ajusta con 2 con gotas de NaOH 1M hasta llegar aproximadamente a 8, y se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. Disuelta la dopamina, se agregan gota a gota con ayuda de un embudo de adición, 1 mmol de **B**¹⁰⁹ previamente disuelto en 25 mL de metanol anhidro. La reacción se deja con agitación constante durante 12 horas, bajo atmósfera inerte y protegida de la luz. Transcurrido el tiempo, el producto se filtra para eliminar las sales de sodio, y posteriormente se evapora el disolvente a sequedad. El producto se recristaliza en acetonitrilo, se filtra y se seca con ayuda de una bomba de vacío. Como resultado se obtiene un polvo blanco fino con un rendimiento del 66 %.

Peso molecular: 578,622 g/mol. **Punto de fusión:** >200 °C. **¹H-RMN:** (DMSO-d₆) δ: 7,78 (br, 4H), 6,64 (m, 4H), 6,47 (m, 4H), 3,63, (t, 4H), 2,85 (t, 2H), 2,64 (t, 4H), 1,50 (m, 4H), 1,31 (m, 4H) y 1,11 (m, 2H) ppm. **¹³C** (DMSO-d₆) δ: 182,53; 182,42; 167,97; 145,32; 143,89; 129,40; 119,58; 116,31; 115,70; 48,81; 45,12; 43,38; 40,35; 40,08; 38,96; 38,68; 36,62; 30,84 y 25,62 ppm. **FTIR** (KBr): 3452, 3174, 2924, 2850, 1800, 1644, 1585, 1433, 1355, 1196, 1109, 754 y 617 cm⁻¹. **EM** (MALDI-TOF-MS) m/z (%) calculada para C₃₀H₃₄N₄O₈Na [M]⁺: 601,2274; encontrada: 601,2269.

4.6.4. SÍNTESIS DE BIS-DIESCUARAMIDA B3

4,4' - (dodecano-1,12-diilbis (azanediil)) bis (3 - ((3,4-dihidroxifenetil) amino) ciclobut-3-eno-1,2-diona).



En un matraz redondo de 100 mL se disuelven 2 mmol de clorhidrato de dopamina en 25 mL de metanol anhidro, posteriormente se añaden 50 mg de Na₂CO₃ y 50 mg de Na₂S₂O₄, el pH de la mezcla se ajusta con 2 con gotas de NaOH 1M hasta llegar aproximadamente 8, y se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. Disuelta la dopamina, se agregan gota a gota con ayuda de un embudo de adición, 1 mmol de **C** previamente disuelto en 25 mL de metanol anhidro.¹⁰⁸ La reacción se deja con agitación

¹⁰⁹ López, K. A.; Piña, M. N.; Morey, J. Synthesis of Unsymmetrical Mono- and Bissquaramides with (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) or Dopamine Moieties. *Synlett* **2012**, 23, 2830–2834.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

constante durante 12 horas, bajo atmósfera inerte y protegida de la luz. Transcurrido el tiempo, el producto se filtra para eliminar las sales de sodio y posteriormente se evapora el disolvente a sequedad. El producto se recristaliza en acetonitrilo, se filtra y se seca con ayuda de una bomba de vacío. Como resultado se obtiene un polvo blanco fino con un rendimiento del 76 %.

Peso molecular: 662,784 g/mol. **Punto de fusión:** >200 °C. **¹H-RMN:** (DMSO-d₆) δ: 8,80 (s, 2H), 8,72 (s, 2H), 7,34 (br, 4H), 6,60 (m, 4H), 6,44 (m, 2H), 3,36 (t, 4H), 2,64 (t, 4H), 1,48 (t, 4H) y 1,24 (m, 20H) ppm. **¹³C** (DMSO-d₆) δ: 182,32; 167,79; 167,11; 145,15; 143,72; 129,20; 119,35; 116,12; 115,50; 70,82; 44,91; 43,22; 40,35; 40,07; 38,97; 38,69; 37,62; 36,52; 30,73; 28,97; 28,60 y 25,82 ppm. **FTIR** (KBr): 3452, 3171, 2913, 2847, 1799, 1650, 1491, 1450, 1352, 1298, 1200, 1147, 1111, 951, 813, 616 y 542 cm⁻¹. **EM** (MALDI-TOF-MS) m/z (%) calculada para C₃₆H₄₆N₄O₈ [M]: 662,3316 encontrada: 663,3388.

4.6.5. CALCINACIÓN DE NANODIAMANTES

En un crisol de porcelana de 25 mL se colocan 5 gramos de nanodiamantes sin funcionalizar y se calientan en una mufla con flujo constante de aire, a 450 °C durante 4 horas. Al finalizar el proceso los ND se lavan con agua Milli-Q (2 x 100 mL) con ayuda de ultrasonidos, y finalmente se secan perfectamente con una bomba de vacío.

4.6.6. FUNCIONALIZACIÓN DE NANODIAMANTES CON DIESCUARAMIDA

B1

En un matraz redondo de 25 mL se suspenden en DMF anhidro 8,3 mmol de ND calcinados y 4 x 10⁻⁴ mol de DMAP, esta mezcla se agita durante 30 min a 45 °C, en seguida se añaden 3,5 x 10⁻⁴ mol de **B1** y 5 x 10⁻⁴ mol de DCC a la mezcla. Todo el conjunto se lleva a ebullición, bajo atmósfera inerte y con agitación constante durante toda una noche, 12 h. Transcurrido este tiempo, los diamantes funcionalizados se centrifugan a 5000 rpm, se decantan y se lavan una vez más con DMF, y 2 veces con agua Milli-Q para eliminar las impurezas de la reacción. Los **ND-B1** se secan al vacío y se conservan de esta forma, para su uso posterior.

FTIR (KBr): 3421, 2931, 1746, 1649, 1542, 1493, 1438, 1389, 1256, 1105 y 575 cm⁻¹.

4. *Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.*

4.6.7. FUNCIONALIZACIÓN DE NANODIAMANTES CON BIS-DIESCUARAMIDA B2

En un matraz redondo de 25 mL se suspenden en DMF anhidro 8,3 mmol de ND calcinados y 4×10^{-4} mol de DMAP, esta mezcla se agita durante 30 min a 45 °C, en seguida se añaden $3,5 \times 10^{-4}$ mol de **B2** y 5×10^{-4} mol de DCC a la mezcla. Todo el conjunto se lleva a ebullición, bajo atmósfera inerte y agitación constante durante toda una noche, 12h. Transcurrido este tiempo, los diamantes se centrifugan a 5000 rpm, se decantan y se lavan una vez más con DMF, y 2 veces con agua Milli-Q para eliminar las impurezas de la reacción. Los **ND-B2** se secan mediante vacío y se conservan, de esta forma, para su uso posterior.

FTIR (KBr): 3442, 2920, 2851, 1800, 1632, 1598, 1545, 1442, 1383, 1352, 1258, 1119 y 586 cm^{-1} .

4.6.8. FUNCIONALIZACIÓN DE NANODIAMANTES CON BIS-DIESCUARAMIDA B3

En un matraz redondo de 25 mL se suspenden en DMF anhidro 8,3 mmol de ND calcinados y 4×10^{-4} mol de DMAP, esta mezcla se agita durante 30 min a 45 °C, en seguida se añaden $3,5 \times 10^{-4}$ mol de **B3** y 5×10^{-4} mol de DCC a la mezcla. Todo el conjunto se lleva a ebullición, bajo atmósfera inerte y agitación constante durante toda una noche. Transcurrido este tiempo, los diamantes se centrifugan a 5000 rpm, se decantan y se lavan una vez más con DMF, y 2 veces con agua MilliQ para eliminar las impurezas de la reacción. Los **ND-B3** se secan mediante vacío y se conservan, de esta manera, para su uso posterior.

FTIR (KBr): 3424, 2921, 2850, 1797, 1629, 1592, 1543, 1435, 1384, 1352, 1244, 1209, 1154, 1035 y 622 cm^{-1} .

4.6.9. ESTIMACIÓN DEL NÚMERO DE MOLÉCULAS SOBRE LA SUPERFICIE DE NANODIAMANTES

Para estimar el número de moléculas enganchadas a la superficie de cada ND se siguió la misma técnica utilizada para las FeNP, sin embargo se realizaron las siguientes modificaciones. En la **Ecuación 2.3**, el diámetro promedio de los ND expresado en cm

4. Nanodiamantes funcionalizados con mono y bis-diescuaramidas y sus aplicaciones como receptores de iones metálicos.

($1,0 \times 10^{-7}$ cm); ρ es la densidad del diamante ($3,55 \text{ g/cm}^3$) y PM es el peso molecular del diamante ($12,01 \text{ g/mol}$). Por lo tanto, se han determinado que cada mol de ND contiene $6,50 \times 10^{18}$ nanodiamantes. Con respecto a la superficie de cada ND, esta ha sido determinada en $314,15 \text{ nm}^2$. A partir de estos cálculos, se pueden realizar las determinaciones del número de sustituyentes sobre cada ND.

Para los ND utilizados en este trabajo, se ha estimado un aproximado de $6,5 \times 10^{18}$ ND/mol.

4.6.10. ENSAYOS PARA LA DETERMINACIÓN DE CATIONES METÁLICOS POR ICP-OES

Para determinar la capacidad de identificación de cationes metálicos a través de bis-diescuaramidas soportadas en nanodiamantes, se experimentó el siguiente método de análisis.

Los ND utilizados en estas pruebas fueron sintetizados siguiendo los protocolos establecidos anteriormente. A partir de patrones comerciales con concentraciones de 1000 ppm (aproximadamente), se prepararon disoluciones de los cationes Ag^+ , Au^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , de 100 ppm utilizando HNO_3 al 2% v/v. Utilizando directamente tubos de ensayo totalmente nuevos especiales para ICP, se prepararon las muestras problema utilizando mL de cada metal en disolución, mg de cada tipo de ND: ND-calcinados (como patrón de referencia) ND-B1, ND-B2 y ND-B3 y aforando la muestra a 10 mL con HNO_3 al 2% para obtener una concentración final de 5 ppm de cada metal, por cada muestra. Las muestras fueron sonicadas durante 15 min y posteriormente permanecieron en agitación constante durante 3 horas. Terminado el tiempo de interacción, las muestras fueron filtradas con filtros de PVDF de $0,22 \mu\text{m}$ y el líquido resultante fue analizado por ICP utilizando un sistema de detección óptico, para conocer la concentración restante de cada uno de los metales.

5. CONCLUSIONES GENERALES

5. CONCLUSIONES GENERALES

A modo de resumen del trabajo desarrollado a lo largo de esta Tesis, se presentan las siguientes conclusiones generales.

1. Se han sintetizado y caracterizado diversas nanopartículas de óxidos de hierro y posteriormente se han funcionalizado. Por otra parte, se han sintetizados y caracterizado espaciadores semirrígidos con sistemas π -extendidos y linkers como dopamina y APTES para funcionalizar las nanopartículas.
2. Se ha evaluado la capacidad de las nanopartículas funcionalizadas para reconocer y secuestrar moléculas aromáticas policíclicas en un medio acuoso. Se ha comprobado la gran afinidad de tres diferentes nanopartículas funcionalizadas hacia diversos hidrocarburos policíclicos de manera aislada y dentro de una mezcla de hidrocarburos policíclicos, estableciendo cierta selectividad hacia algunos de ellos.
3. Se ha conseguido sintetizar nanofibras magnéticas híbridas basadas en las interacciones entre las nanopartículas magnéticas funcionalizadas y los PAHs. La formación de dichas nanofibras está sustentada en una suma de interacciones intermoleculares tales como, interacciones π - π , interacciones hidrofóbicas, y enlaces H-H.
4. Se ha funcionalizado y caracterizado la superficie de nanodiamantes con espaciadores derivados de mono y bis-diescuaramidas, y dopamina como linker. Por otra parte, se ha evaluado la capacidad de dichos materiales híbridos en el reconocimiento y captura de distintos cationes metálicos. Los estudios realizados, demostraron una especial y fuerte afinidad por el reconocimiento de Ag^+ y Au^{3+} entre una mezcla de cationes estudiados.

6. RESUMEN DE BIBLIOGRAFÍA

6. RESUMEN DE BIBLIOGRAFÍA

- (1) Santhanam, V. *Metallic Nanoparticles : Building Blocks for Nanotechnology*. **2011**, 2–14.
- (2) Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzán, L. M. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605.
- (3) Banerjee, S.; Kahn, M. G. C.; Wong, S. S. Rational Chemical Strategies for Carbon Nanotube Functionalization. *Chem.- A Eur. J.* **2003**, *9*, 1898–1908.
- (4) Liberman, A.; Mendez, N.; Trogler, W. C.; Kummel, A. C. Synthesis and Surface Functionalization of Silica Nanoparticles for Nanomedicine. *Surf. Sci. Rep.* **2014**, *69*, 132–158.
- (5) Neouze, M.-A.; Schubert, U. Review Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 183–195.
- (6) Sperling, R. A.; Parak, W. J. Surface Modification, Functionalization and Bioconjugation of Colloidal Inorganic Nanoparticles. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368*, 1333–1383.
- (7) M., M.; Bahadar, S.; Jamal, A.; Faisal, M.; M., A. Iron Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials* **2011**, pp. 43-66.
- (8) Kefeni, K. K.; Msagati, T. A. M.; Mamba, B. B. Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Characterisation and Applications in Electronic Device. *Mater. Sci. Eng. B* **2017**, *215*, 37–55.
- (9) Gu, J.; Li, S.; Wang, E.; Li, Q.; Sun, G.; Xu, R.; Zhang, H. Single-Crystalline α -Fe₂O₃ with Hierarchical Structures: Controllable Synthesis, Formation Mechanism and Photocatalytic Properties. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1265–1272.
- (10) Tadic, M.; Panjan, M.; Damnjanovic, V.; Milosevic, I. Magnetic Properties of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Synthesis Method. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *320*, 183–187.
- (11) Supattarasakda, K.; Petcharoen, K.; Permpool, T.; Sirivat, A.; Lerdwijitjarud, W. Control of Hematite Nanoparticle Size and Shape by the Chemical Precipitation Method. *Powder Technol.* **2013**, *249*, 353–359.
- (12) Shokrollahi, H. A Review of the Magnetic Properties, Synthesis Methods and Applications of Maghemite. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *426*, 74–81.
- (13) Jayanthi, S. A.; Nathan, D. M. G. T.; Jayashainy, J.; Sagayaraj, P. A Novel Hydrothermal Approach for Synthesizing α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ Mesoporous Magnetic Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *162*, 316–325.
- (14) David, B.; Pizúrová, N.; Synek, P.; Kudrle, V.; Jašek, O.; Schneeweiss, O. ϵ -Fe₂O₃ Nanoparticles Synthesized in Atmospheric-Pressure Microwave Torch. *Mater. Lett.* **2014**, *116*, 370–373.

6. Resumen de bibliografía

- (15) Ohkoshi, S.; Namai, A.; Yamaoka, T.; Yoshikiyo, M.; Imoto, K.; Nasu, T.; Anan, S.; Umeta, Y.; Nakagawa, K.; Tokoro, H. Mesoscopic Bar Magnet Based on ϵ - Fe_2O_3 Hard Ferrite. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 27212-27222.
- (16) Levy, D.; Giustetto, R.; Hoser, A. Structure of Magnetite (Fe_3O_4) above the Curie Temperature: A Cation Ordering Study. *Phys. Chem. Miner.* **2012**, *39*, 169–176.
- (17) Petcharoen, K.; Sirivat, A. Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles via the Chemical Co-Precipitation Method. *Mater. Sci. Eng. B*, **2012**, *177*, 421–427.
- (18) Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. Vander; Muller, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064–2110.
- (19) Peters, Kenneth E. Walters, C. C.; Moldowan, J. M. *The Biomarker Guide*; Cambridge University Press, **2005**.
- (20) Landt, L. Electronic Structure and Optical Properties of Pristine and Modified Diamondoids, Universidad técnica de Berlín: Berlin, **2010**. *Tesis doctoral*.
- (21) Richardson, S. L.; Baruah, T.; Mehl, M. J.; Pederson, M. R. Cyclohexamantane ($\text{C}_{26}\text{H}_{30}$): First-Principles DFT Study of a Novel Diamondoid Molecule. *Diam. Relat. Mater.* **2006**, *15*, 707–710.
- (22) Dahl, J. E. P.; Moldowan, J. M.; Peakman, T. M.; Clardy, J. C.; Lobkovsky, E.; Olmstead, M. M.; May, P. W.; Davis, T. J.; Steeds, J. W.; Peters, K. E. Isolation and Structural Proof of the Large Diamond Molecule, Cyclohexamantane ($\text{C}_{26}\text{H}_{30}$). *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 2040–2044.
- (23) States, T. Molecular Structure and Chemistry of Diamondoids. In *Diamondoid Molecules*; **2007**; Vol. 1, 1–37.
- (24) Danilenko, V. V. On the History of the Discovery of Nanodiamond Synthesis. *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 581–584.
- (25) Mochalin, V. N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y. The Properties and Applications of Nanodiamonds. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 11–23.
- (26) Dolmatov, V. Y. Detonation-Synthesis Nanodiamonds: Synthesis, Structure, Properties and Applications. *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 339–360.
- (27) Zousman, B.; Levinson, O. Pure Nanodiamonds Produced by Laser-Assisted Technique. In *Nanodiamond*; Williams, O., Ed.; The Royal Society of Chemistry, **2014**.
- (28) Tan, D.; Zhou, S.; Xu, B.; Chen, P.; Shimotsuma, Y.; Miura, K.; Qiu, J. Simple Synthesis of Ultra-Small Nanodiamonds with Tunable Size and Photoluminescence. *Carbon N. Y.* **2013**, *62*, 374–381.
- (29) Butler, J. E.; Sumant, A. V. The CVD of Nanodiamond Materials. *Chem. Vap. Depos.* **2008**, *14*, 145–160.
- (30) Khachatryan, A. K.; Aloyan, S. G.; May, P. W.; Sargsyan, R.; Khachatryan, V. A.; Baghdasaryan, V. S. Graphite-to-Diamond Transformation Induced by Ultrasound Cavitation. **2008**. *Diam. Relat. Mater.*, 2008, **17**, 931–936.
- (31) Dolmatov, V. Y. Detonation Synthesis Ultradispersed Diamonds: Properties and Applications - Russian Chemical Reviews (RSC Publishing). *Russ. Chem. Rev.* **2001**. 607-626.

- (32) Chow, E. K.; Zhang, X.-Q.; Chen, M.; Lam, R.; Robinson, E.; Huang, H.; Schaffer, D.; Osawa, E.; Goga, A.; Ho, D. Nanodiamond Therapeutic Delivery Agents Mediate Enhanced Chemoresistant Tumor Treatment. *Sci. Transl. Med.* **2011**, *3*, 73ra21.
- (33) Thalhammer, A.; Edgington, R. J.; Cingolani, L. A.; Schoepfer, R.; Jackman, R. B. The Use of Nanodiamond Monolayer Coatings to Promote the Formation of Functional Neuronal Networks. *Biomaterials* **2010**, *31*, 2097–2104.
- (34) Navalon, S.; De Miguel, M.; Martin, R.; Alvaro, M.; Garcia, H. Enhancement of the Catalytic Activity of Supported Gold Nanoparticles for the Fenton Reaction by Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2218–2226.
- (35) Espinosa, J. C.; Navalón, S.; Álvaro, M.; García, H. Copper Nanoparticles Supported on Diamond Nanoparticles as a Cost-Effective and Efficient Catalyst for Natural Sunlight Assisted Fenton Reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 7077–7085.
- (36) Hao, H.; Ma, Q.; He, F.; Yao, P. Doxorubicin and Fe₃O₄ Loaded Albumin Nanoparticles with Folic Acid Modified Dextran Surface for Tumor Diagnosis and Therapy. *J. Mater. Chem. B*, **2014**, *2*, 7978.
- (37) López, K. A.; Piña, M. N.; Morey, J. Squaramide-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles and Their Selective Complexation with Carboxylate Anions in Water. *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, *181*, 267–273.
- (38) Mak, C. A.; Pericas, M. A.; Fagadar-Cosma, E. Functionalization of A3B-Type Porphyrin with Fe₃O₄ MNPs. Supramolecular Assemblies, Gas Sensor and Catalytic Applications. *Catal. Today* **2017**, *306*, 268–275.
- (40) Yu, L.; Sheng, J.; Zhou, J.; Gu, Y.; Zhang, J.; Fei, X.; Zhong, J. Fluorescent Magnetic Nanoparticles Based on Supramolecular Interactions as a Prospective Imaging Biomaterial. *Sci. Adv. Mater.* **2016**, *8*, 1893–1900.
- (42) Pérez, E. M.; Martín, N. π – π Interactions in Carbon Nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6425–6433.
- (43) Karabiyik, H.; Sevinçek, R.; Karabiyik, H. π -Cooperativity Effect on the Base Stacking Interactions in DNA: Is There a Novel Stabilization Factor Coupled with Base Pairing H-Bonds? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15527–15538.
- (44) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. Rethinking the Term “Pi-Stacking.” *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- (46) Andrzej Sygula, F. R. F.; Sygula, R.; Rabideau, P. W.; Olmstead, M. M. A Double Concave Hydrocarbon Buckycatcher. **2007**. *JACS*, 2007, **129**, 3842–3843.
- (47) Pischel, U.; Uzunova, V. D.; Remón, P.; Nau, W. M. Supramolecular Logic with Macrocyclic Input and Competitive Reset. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2635–2637.
- (48) Spenst, P.; Würthner, F. A Perylene Bisimide Cyclophane as a “Turn-On” and “Turn-Off” Fluorescence Probe. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 10165–10168.
- (49) Bhosale, S. V.; Jani, C. H.; Langford, S. J. Chemistry of Naphthalene Diimides. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *37*, 331–342.
- (50) Sun, S.; Zeng, H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *J. Am.*

6. Resumen de bibliografía

- Chem. Soc.* **2002**, 124, 8204–8205.
- (51) Chen, P.-J.; Hu, S.-H.; Hsiao, C.-S.; Chen, Y.-Y.; Liu, D.-M.; Chen, S.-Y. Multifunctional Magnetically Removable Nanogated Lids of Fe₃O₄-capped Mesoporous Silica Nanoparticles for Intracellular Controlled Release and MR Imaging. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 2535-2543.
- (52) Liu, Y.; Liu, P.; Su, Z.; Li, F.; Wen, F. Attapulgitite-Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles via Co-Precipitation Technique. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 2020–2025.
- (53) Hu, J.; Lo, I. M. C.; Chen, G. Comparative Study of Various Magnetic Nanoparticles for Cr(VI) Removal. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 56, 249–256.
- (54) He, K.; Xu, C. Y.; Zhen, L.; Shao, W. Z. Fractal Growth of Single-Crystal α -Fe₂O₃: From Dendritic Micro-Pines to Hexagonal Micro-Snowflakes. *Mater. Lett.* **2008**, 62, 739–742.
- (55) Umar, A.; Ahmad, R.; Hwang, S. W.; Kim, S. H.; Al-Hajry, A.; Hahn, Y. B. Development of Highly Sensitive and Selective Cholesterol Biosensor Based on Cholesterol Oxidase Co-Immobilized with α -Fe₂O₃ micro-Pine Shaped Hierarchical Structures. *Electrochim. Acta*, **2014**, 135, 396–403.
- (56) Chen, D.; Wang, G.-S.; He, S.; Liu, J.; Guo, L.; Cao, M.-S. Controllable Fabrication of Mono-Dispersed RGO-hematite Nanocomposites and Their Enhanced Wave Absorption Properties. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 5996-6003
- (57) Yuen, A. K. L.; Hutton, G. a.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. The Interplay of Catechol Ligands with Nanoparticulate Iron Oxides. *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 2545-2559.
- (58) Nath, J. K.; Baruah, J. B. Cyclic Aromatic Imides as a Potential Class of Molecules for Supramolecular Interactions. *CrystEngComm.* **2015**, 17, 8575–8595.
- (59) Li, Y.; Zhou, Y.; Qi, B.; Gong, T.; Sun, X.; Fu, Y.; Zhang, Z. Brain-Specific Delivery of Dopamine Mediated by N,N-Dimethyl Amino Group for the Treatment of Parkinson's Disease. *Mol. Pharm.* **2014**, 11, 3174–3185.
- (60) Black, S. P.; Stefankiewicz, A. R.; Smulders, M. M. J.; Sattler, D.; Schalley, C. A.; Nitschke, J. R.; Sanders, J. K. M. Generation of a Dynamic System of Three-Dimensional Tetrahedral Polycatenanes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, 52, 5749–5752.
- (61) Würthner, F.; Saha-Möller, C. R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 962–1052.
- (62) Singh, D.; Baruah, J. B. Structural Study on Solvates of Dopamine-Based Cyclic Imide Derivatives. *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 768–777.
- (63) Schneider, M.; Müllen, K. Hybrid Materials Doped with Covalently Bound Perylene Dyes through the Sol-Gel Process. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 352–362.
- (64) Feng, B.; Hong, R. Y.; Wang, L. S.; Guo, L.; Li, H. Z.; Ding, J.; Zheng, Y.; Wei, D. G. Synthesis of Fe₃O₄/APTES/PEG Diacid Functionalized Magnetic Nanoparticles for MR Imaging. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, 328, 52–59.
- (65) Davis, K.; Cole, B.; Ghelardini, M.; Powell, B. A.; Mefford, O. T. Quantitative Measurement of Ligand Exchange with Small-Molecule Ligands on Iron Oxide

- Nanoparticles via Radioanalytical Techniques. *Langmuir*, **2016**, *32*, 13716–13727.
- (66) Pascu, O.; Carenza, E.; Gich, M.; Estradé, S.; Peiró, F.; Herranz, G.; Roig, A. Surface Reactivity of Iron Oxide Nanoparticles by Microwave-Assisted Synthesis; Comparison with the Thermal Decomposition Route. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 15108–15116.
- (67) Monazam, E. R.; Breault, R. W.; Siriwardane, R. Kinetics of Magnetite (Fe₃O₄) Oxidation to Hematite (Fe₂O₃) in Air for Chemical Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 13320–13328.
- (68) López, K. A.; Piña, M. N.; Alemany, R.; Vögler, O.; Barceló, F.; Morey, J. Antifolate-Modified Iron Oxide Nanoparticles for Targeted Cancer Therapy: Inclusion vs. Covalent Union. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 19196–19204.
- (69) Kohler, N.; Sun, C.; Jassy Wang, M. Z. Methotrexate-Modified Superparamagnetic Nanoparticles and Their Intracellular Uptake into Human Cancer Cells. *Langmuir*, **2005**, *21*, 8858–8864.
- (70) De, M.; Ghosh, P. S.; Rotello, V. M. Applications of Nanoparticles in Biology. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4225–4241.
- (71) Márquez, F.; Herrera, G. M.; Campo, T.; Cotto, M.; Ducongé, J.; Sanz, J. M.; Elizalde, E.; Perales, O.; Morant, C. Preparation of Hollow Magnetite Microspheres and Their Applications as Drugs Carriers. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 210–221.
- (72) Gutiérrez, M. S.; Duel, P.; Hierro, F.; Morey, J.; Piña, M. N. A Very Highly Efficient Magnetic Nanomaterial for the Removal of PAHs from Aqueous Media. *Small*, **2017**, *14*, 1702573–1702579.
- (73) Kim, K.-H.; Jahan, S. A.; Kabir, E.; Brown, R. J. C. A Review of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Human Health Effects. *Environmental Int.* **2013**, *60*, 71–80.
- (74) Du, J.; Jing, C. Preparation of Thiol Modified Fe₃O₄@Ag Magnetic SERS Probe for PAHs Detection and Identification. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 17829–17835.
- (75) Srogi, K. Monitoring of Environmental Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2007**, *5*, 169–195.
- (76) Liu, X.; Hu, Y.; Stellacci, F. Mixed-Ligand Nanoparticles as Supramolecular Receptors. *Small*, **2011**, *7*, 1961–1966.
- (77) AENOR. AENOR: Norma UNE-EN ISO 17993:2004. <http://www.aenor.es/>.
- (78) Williamson, K. S.; Petty, J. D.; Huckins, J. N.; Lebo, J. A.; Kaiser, E. M. HPLC-PFD Determination of Priority Pollutant PAHs in Water, Sediment, and Semipermeable Membrane Devices. *Chemosphere* **2002**, *49*, 703–715.
- (79) Fernández, M.; Clavijo, S.; Forteza, R.; Cerdà, V. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Lab on Valve Dispersive Liquid–liquid Microextraction Coupled to High Performance Chromatography. *Talanta* **2015**, *138*, 190–195.
- (80) Bishop, K. J. M.; Wilmer, C. E.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly. *Small*, **2009**, *5*, 1600–1630.
- (81) Kar, H.; Gehrig, D. W.; Allampally, N. K.; Fernández, G.; Laquai, F.; Ghosh, S.

6. Resumen de bibliografía

- Cooperative Supramolecular Polymerization of an Amine-Substituted Naphthalene-Diimide and Its Impact on Excited State Photophysical Properties. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1115–1120.
- (82) Das, A.; Ghosh, S. H-Bonding Directed Programmed Supramolecular Assembly of Naphthalene-Diimide (NDI) Derivatives. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6860–6872.
- (83) Brunetti, F. G.; Isla, H.; Aragón, J.; Ortí, E.; Pérez, E. M.; Martín, N. Exploiting Multivalent Nanoparticles for the Supramolecular Functionalization of Graphene with a Nonplanar Recognition Motif. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 9843–9848.
- (85) Lorimer, W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Binary Non-Aqueous Systems Part I: Solutes A-E. *Int. Union Pure Appl. Chem.* **1995**, *58*, 1-338.
- (86) Draper, E. R.; J., G. B.; Michael, B.; Ralf, S.; Zwijnenburg, M. A.; Adams, D. J. PH-Directed Aggregation to Control Photoconductivity in Self-Assembled Perylene Bisimides. *Chem.* **2017**, *2*, 716–731.
- (87) Ghosh, S.; Li, X.-Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Control of H- and J-Type π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 11343–11357.
- (88) Gallivan, J. P.; Dougherty, D. A. A Computational Study of Cation- π Interactions vs Salt Bridges in Aqueous Media: Implications for Protein Engineering. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 870–874.
- (89) Załubiniak, D.; Zakrzewski, M.; Piątek, P. Highly Effective Ion-Pair Receptors Based on 2,2-Bis(Aminomethyl)-Propionic Acid. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 15557-15564.
- (90) Bao, X.; Wu, X.; Berry, S. N.; Howe, E. N. W.; Chang, Y.-T.; Gale, P. A. Fluorescent Squaramides as Anion Receptors and Transmembrane Anion Transporters. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1363–1366.
- (91) Shafeekh, K. M.; Rahim, M. K. A.; Basheer, M. C.; Suresh, C. H.; Das, S. Highly Selective and Sensitive Colourimetric Detection of Hg²⁺ Ions by Unsymmetrical Squaraine Dyes. *Dye. Pigment.* **2013**, *96*, 714–721.
- (92) Mochalin, V. N.; Gogotsi, Y. Wet Chemistry Route to Hydrophobic Blue Fluorescent Nanodiamond. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4594–4595.
- (93) Yan, J.; Guo, Y.; Altawashi, A.; Moosa, B.; Lecommandoux, S.; Khashab, N. M. Experimental and Theoretical Evaluation of Nanodiamonds as pH Triggered Drug Carriers. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1479-1484.
- (94) López, K. A.; Piña, M. N.; Quiñero, D.; Ballester, P.; Morey, J. Highly Efficient Coordination of Hg²⁺ and Pb²⁺ Metals in Water with Squaramide-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 8796-8803.
- (95) Takimoto, T.; Chano, T.; Shimizu, S.; Okabe, H.; Ito, M.; Morita, M.; Kimura, T.; Inubushi, T.; Komatsu, N. Preparation of Fluorescent Diamond Nanoparticles Stably Dispersed under a Physiological Environment through Multistep Organic Transformations. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3462–3471.
- (96) Yu Dolmatov, V.; Kulakova, I. I.; Myllymäki, V.; Vehanen, A.; Panova, A. N.; Voznyakovskii, A. A. IR Spectra of Detonation Nanodiamonds Modified During the Synthesis. *J. Superhard Mater.* **2014**, *106334576*, 344–357.

- (97) Sigma-Aldrich. *Nanopowder, <10 Nm Particle Size(TEM). Product Specification.*
- (98) Yur'ev, G. S.; Dolmatov, V. Y. X-Ray Diffraction Study of Detonation Nanodiamonds. *J. Superhard Mater.* **2010**, *32*, 311–328.
- (99) Panich, A. M. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Nanodiamond Surface Modification. *Diam. Relat. Mater.* **2017**, *79*, 21–31.
- (100) Ginés, L.; Mandal, S.; Ashek-I-Ahmed, A.-I.-A.; Cheng, C.-L.; Sow, M.; Williams, O. A. Positive Zeta Potential of Nanodiamonds. *Nanoscale*, **2017**, *9*, 12549–12555.
- (101) Voitylov, A. V.; Veso, O. S.; Petrov, M. P.; Rolich, V. I.; Trusov, A. A.; Vojtylov, V. V. Light Refraction in Aqueous Suspensions of Diamond Particles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *538*, 417–422.
- (102) Koniakhin, S. V; Eliseev, I. E.; Terterov, I. N.; Shvidchenko, A. V; Eidelman, E. D.; Dubina, M. V. Molecular Dynamics-Based Refinement of Nanodiamond Size Measurements Obtained with Dynamic Light Scattering. *Microfluid. Nanofluidics* **2015**, *18*, 1189–1194.
- (103) Cui, J. F.; Fang, X. W.; Schmidt-Rohr, K. Quantification of C=C and C=O Surface Carbons in Detonation Nanodiamond by NMR. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 9621–9627.
- (104) Donnet, J.-B.; Fousson, E.; Delmotte, L.; Samirant, M.; Baras, C.; Wang, T. K.; Eckhardt, A. ¹³C NMR Characterization of Nanodiamonds. *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.* **2000**, *3*, 831–838.
- (105) Presti, C.; Thankamony, A. S. L.; Alauzun, J. G.; Mutin, P. H.; Carnevale, D.; Lion, C.; Vezin, H.; Laurencin, D.; Lafon, O. NMR and EPR Characterization of Functionalized Nanodiamonds. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 12408–12422.
- (106) Kong, L.; Li, Z.; Huang, X.; Huang, S.; Sun, H.; Liu, M.; Li, L. Efficient Removal of Pb(II) from Water Using Magnetic Fe₃S₄/Reduced Graphene Oxide Composites. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 19333-19342.
- (107) Kong, L.; Yan, L.; Qu, Z.; Yan, N.; Li, L. B-Cyclodextrin Stabilized Magnetic Fe₃S₄ Nanoparticles for Efficient Removal of Pb(II). *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 15755-15763.
- (108) Fryxell, Glen E. Lin; Lin, Yuehe; Fiskum, Sandy; Birnbauam, Jerome C.; Wu, H. Actinide Sequestration Using Self-Assembled Monolayers on Mesoporous Supports. *Environmental Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1324–1331.
- (109) López, K. A.; Piña, M. N.; Morey, J. Synthesis of Unsymmetrical Mono- and Bissquaramides with (3-Aminopropyl)Triethoxysilane (APTES) or Dopamine Moieties. *Synlett* **2012**, *23*, 2830–2834.

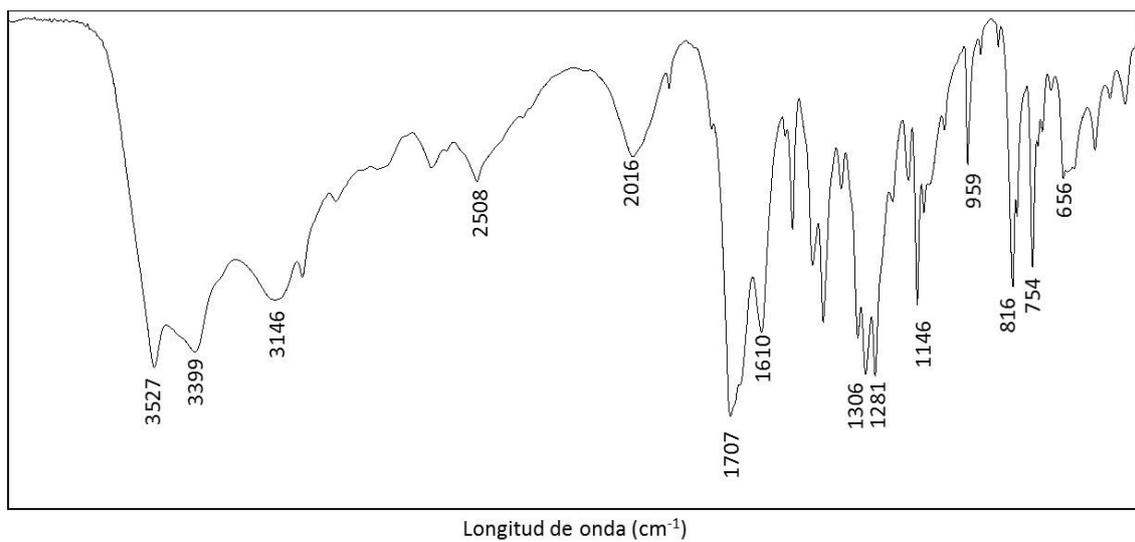
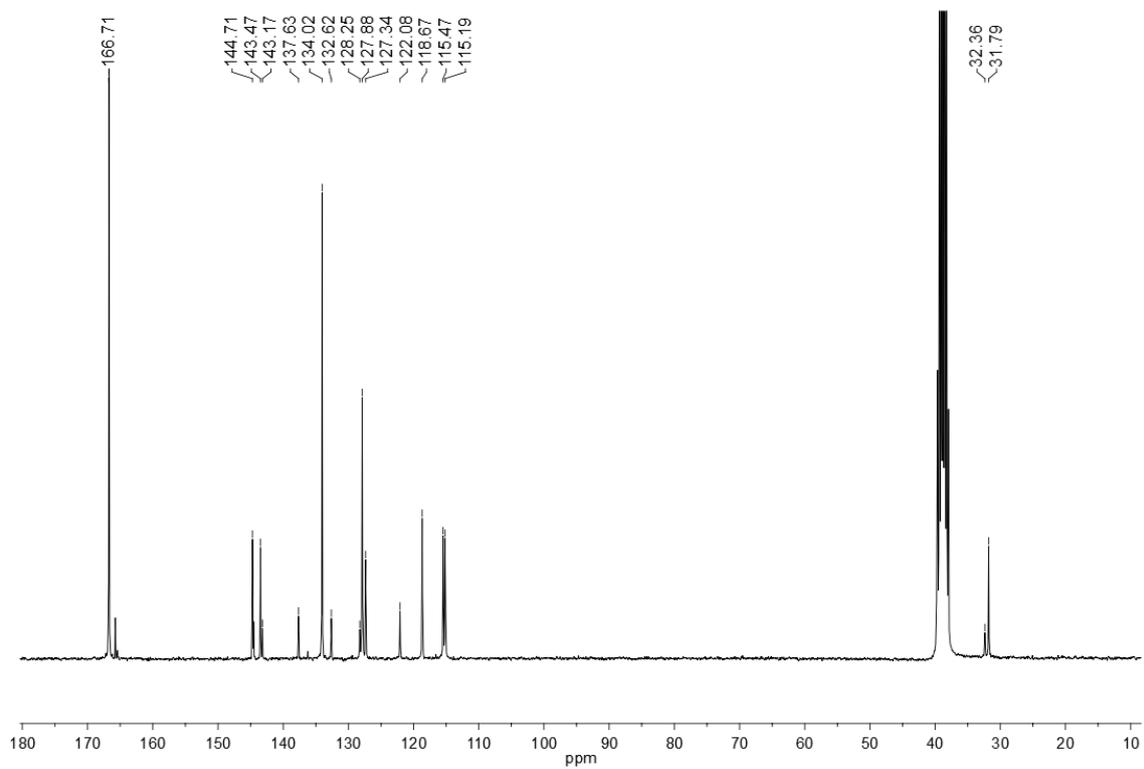
6. *Resumen de bibliografía*

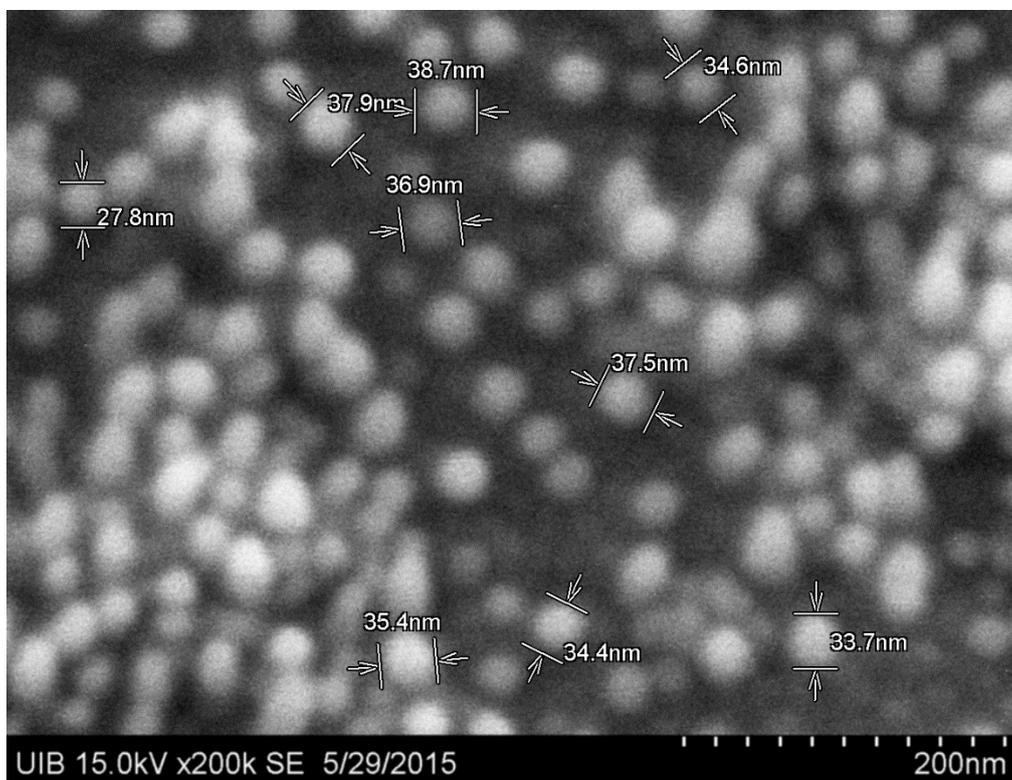
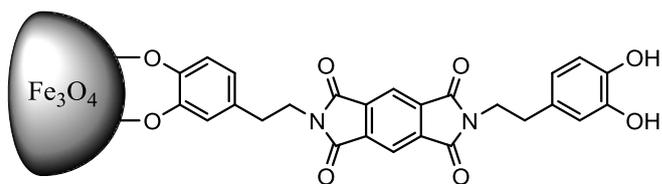
7. COLECCIÓN DE ESPECTROS

I. ESPECTROS CAPÍTULO 2

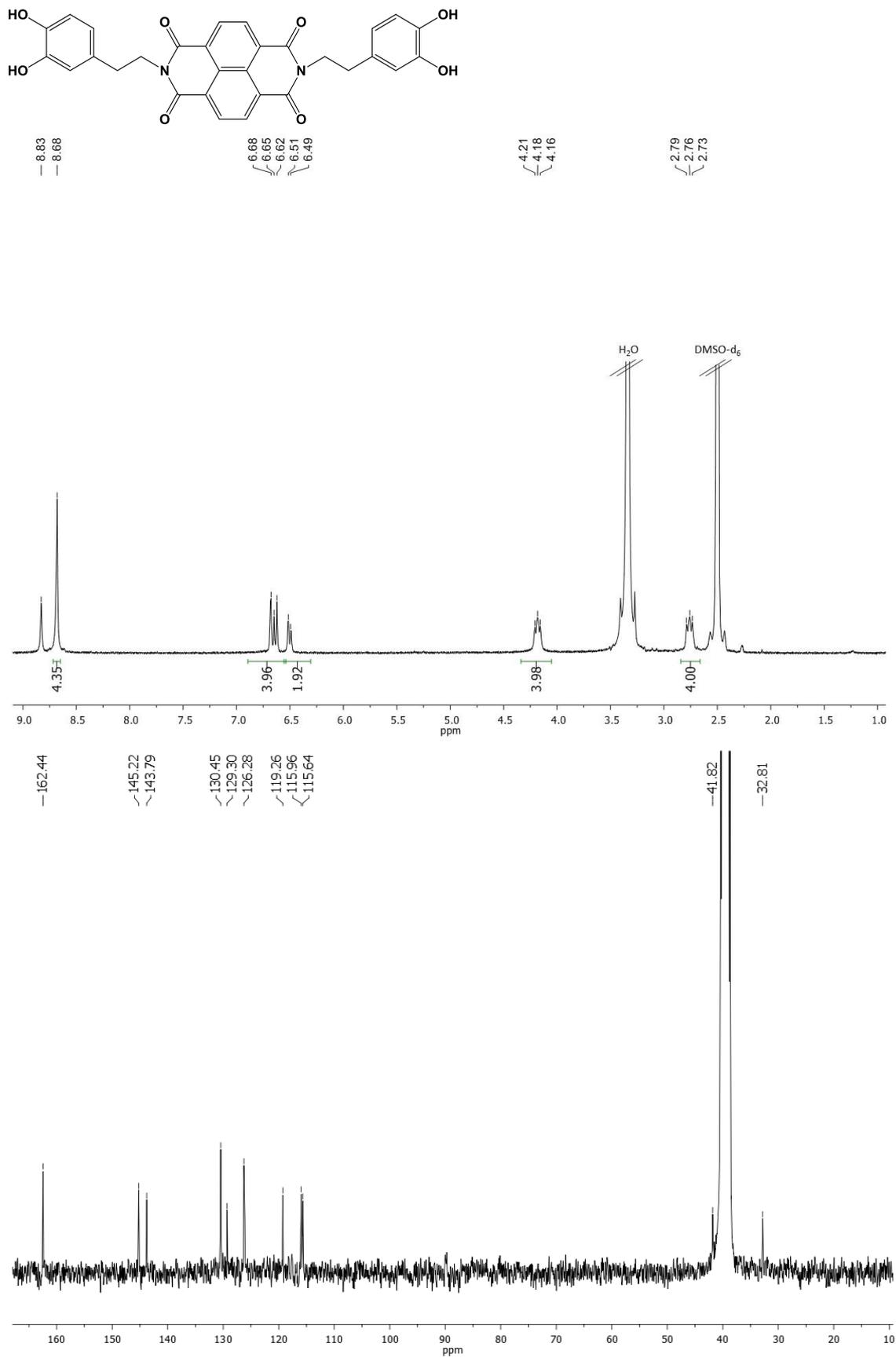


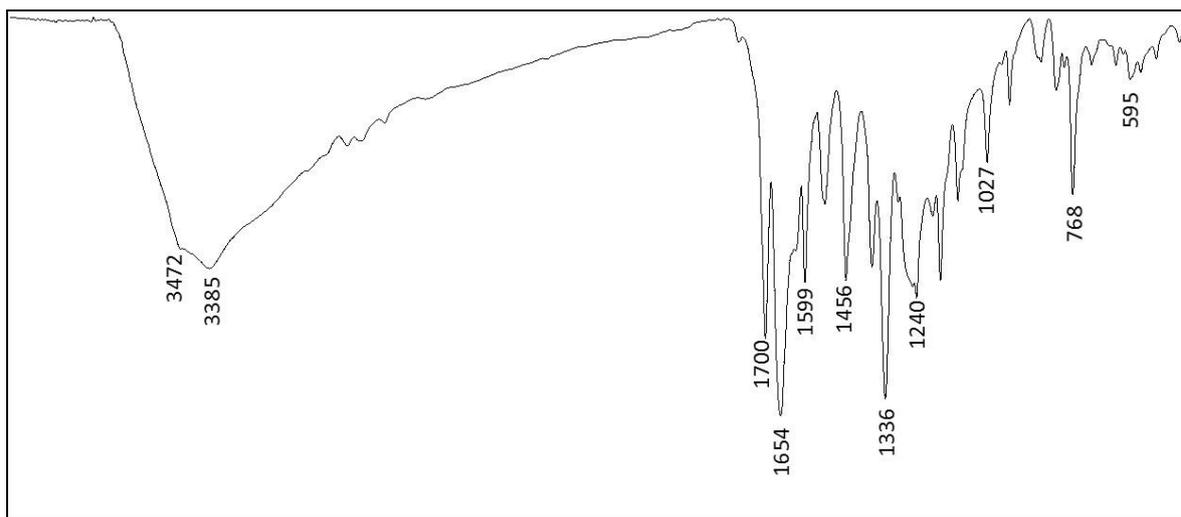
7. Colección de espectros



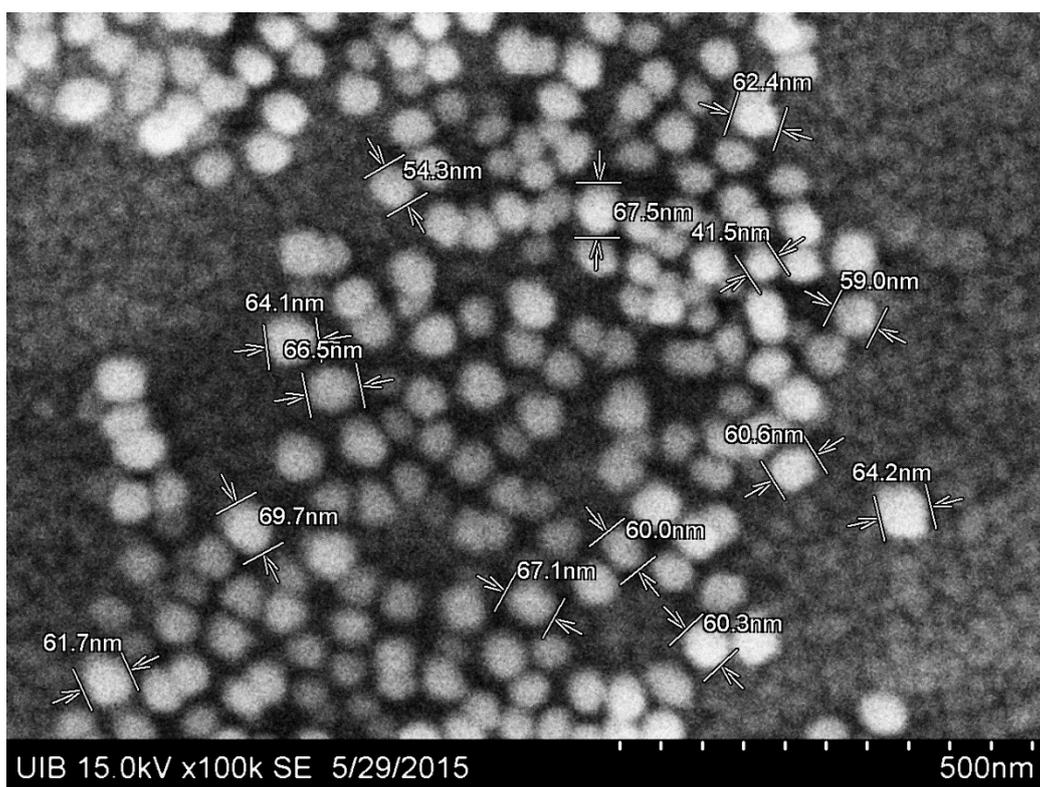
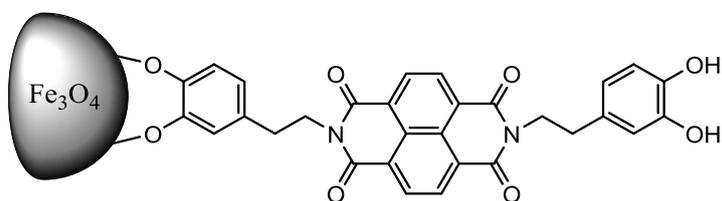


7. Colección de espectros

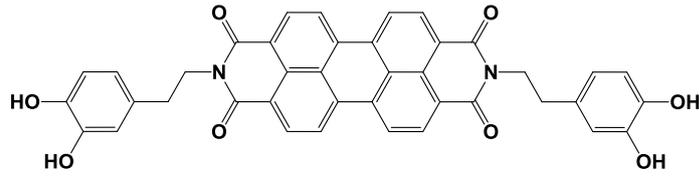




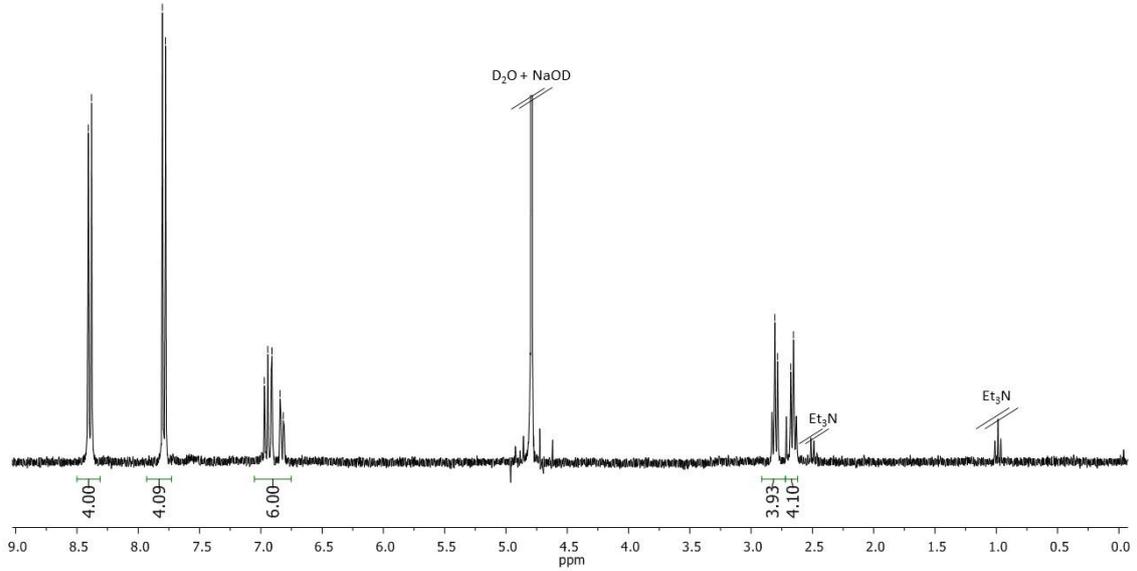
Longitud de onda (cm⁻¹)



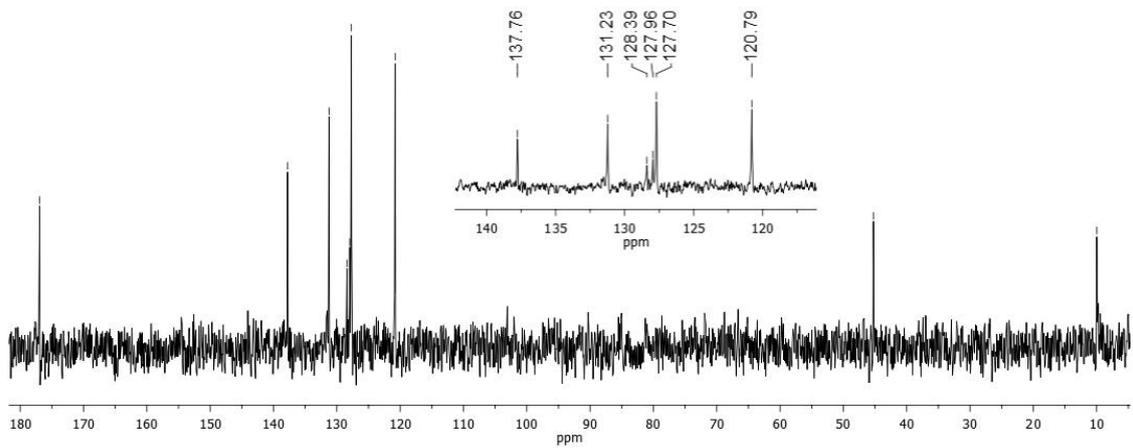
7. Colección de espectros

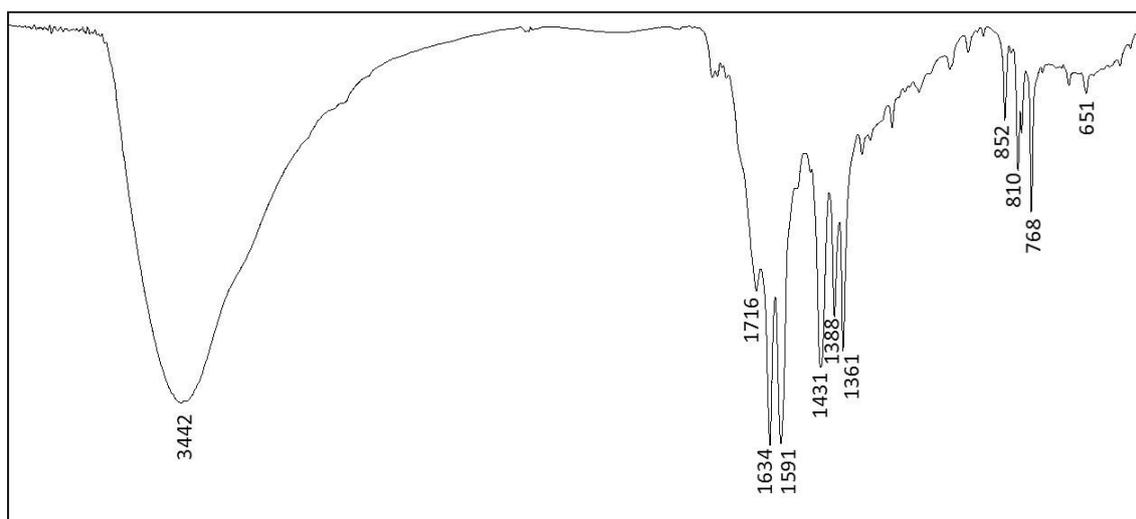


8.41, 8.38, 7.80, 7.78, 6.97, 6.94, 6.91, 6.84, 6.82, 2.81, 2.78, 2.68, 2.65

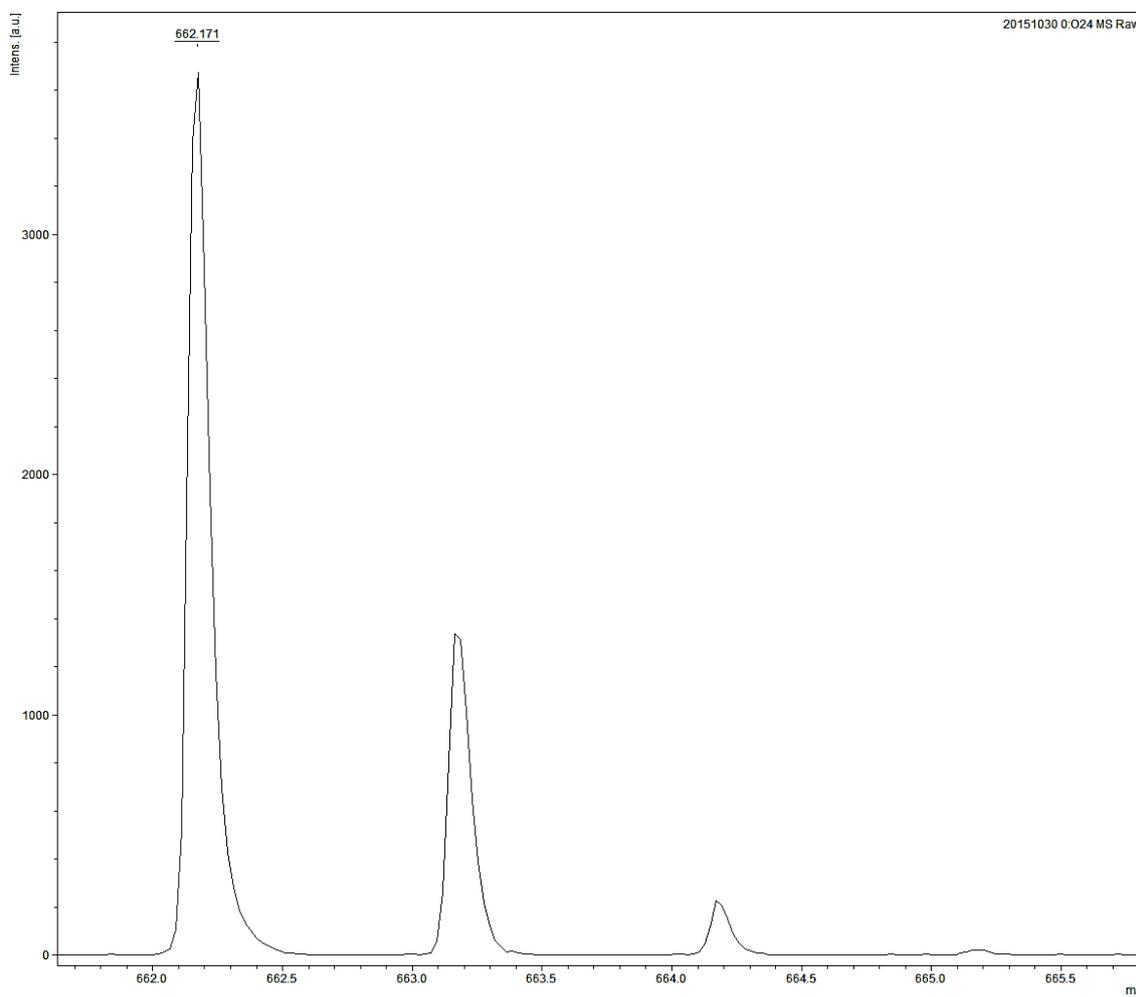


176.93, 137.76, 131.23, 128.39, 127.96, 127.70, 120.79, 45.26, 9.98

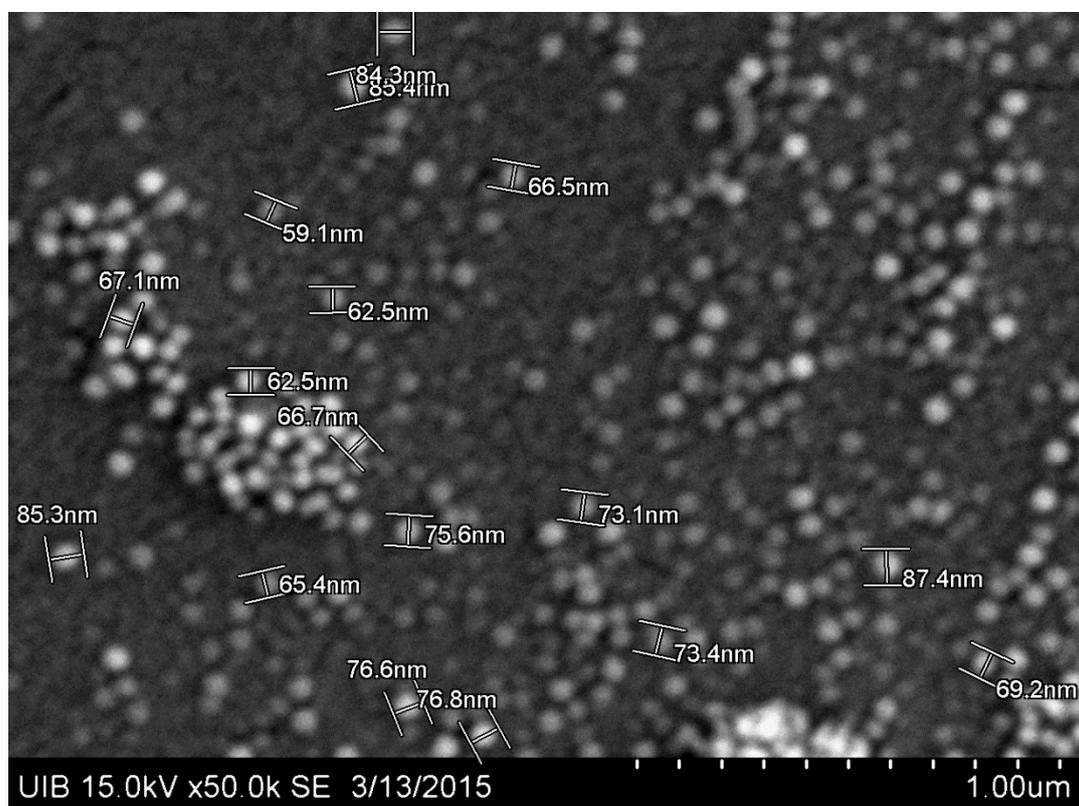
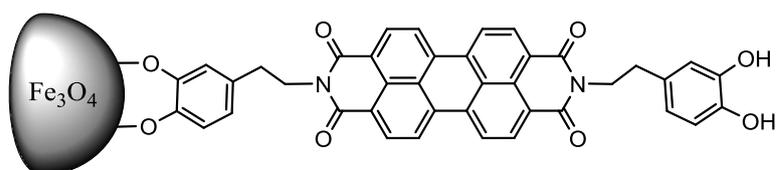


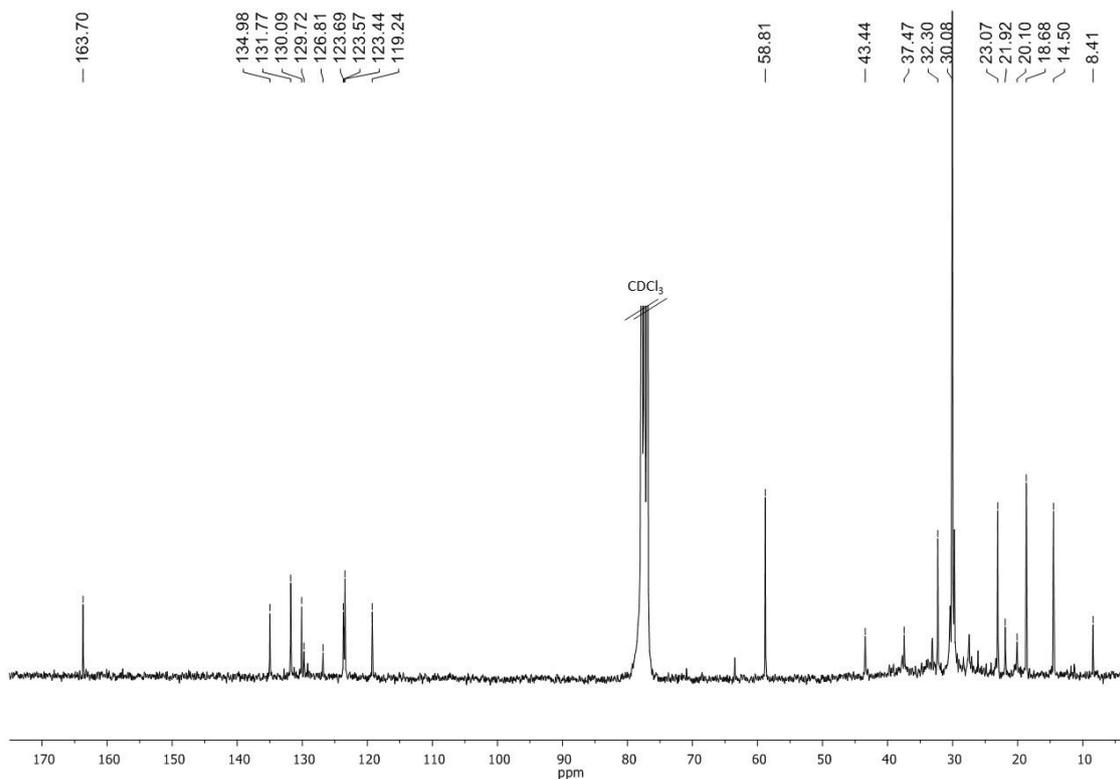
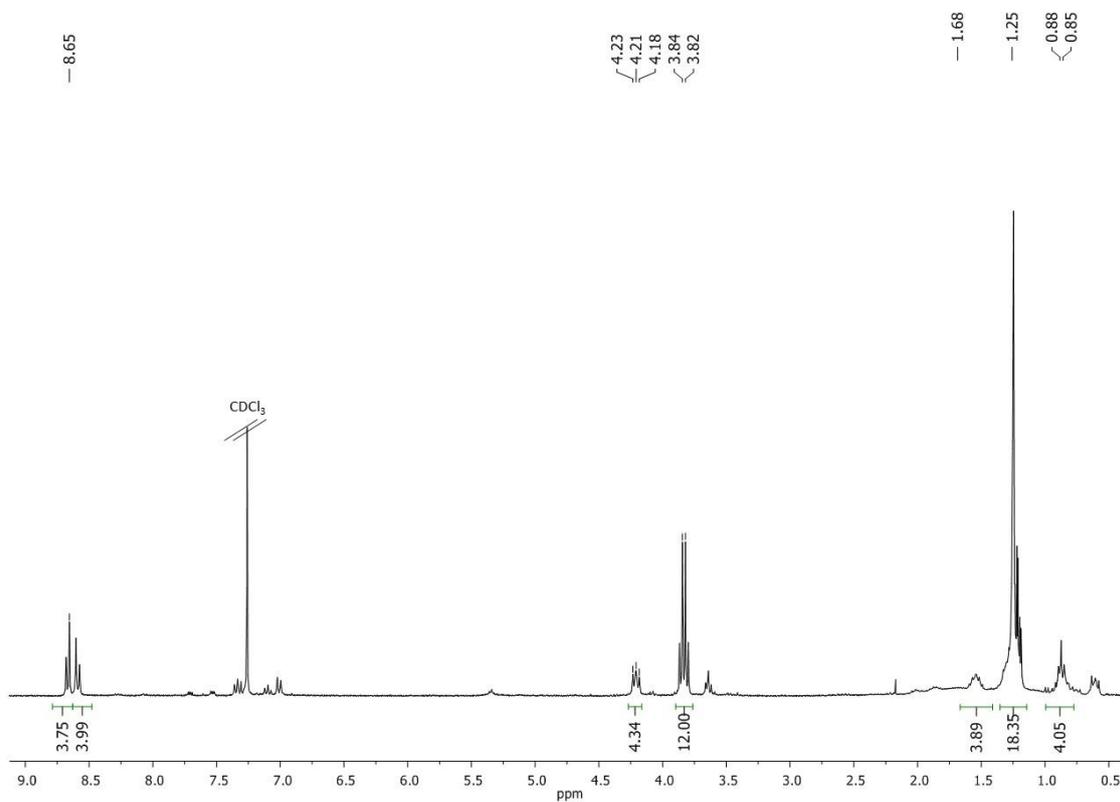
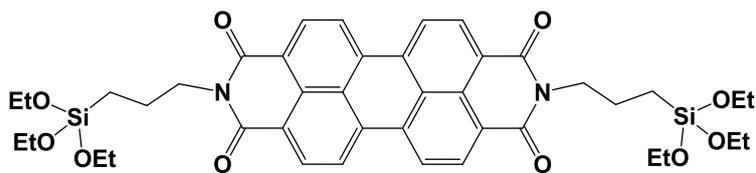


Longitud de onda (cm⁻¹)

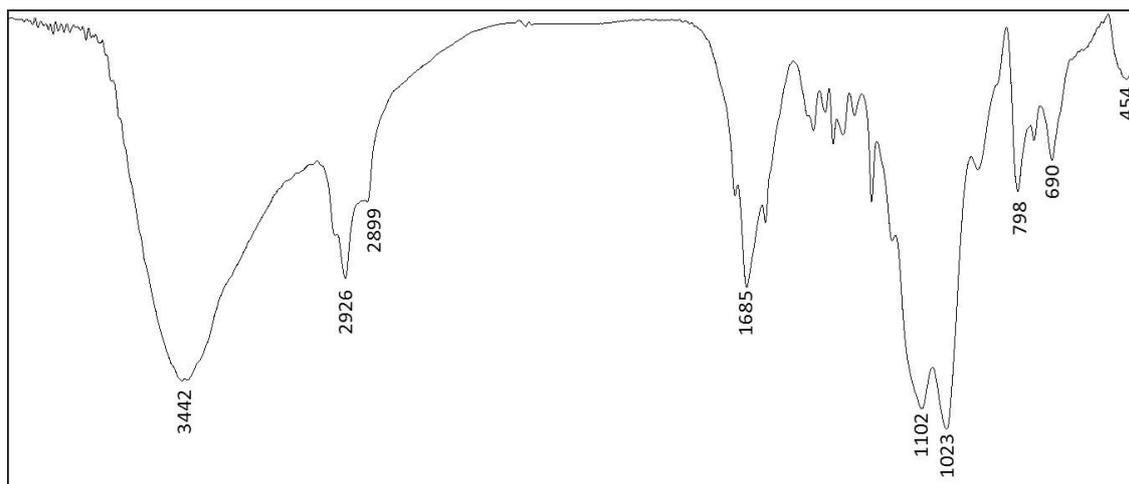


7. Colección de espectros

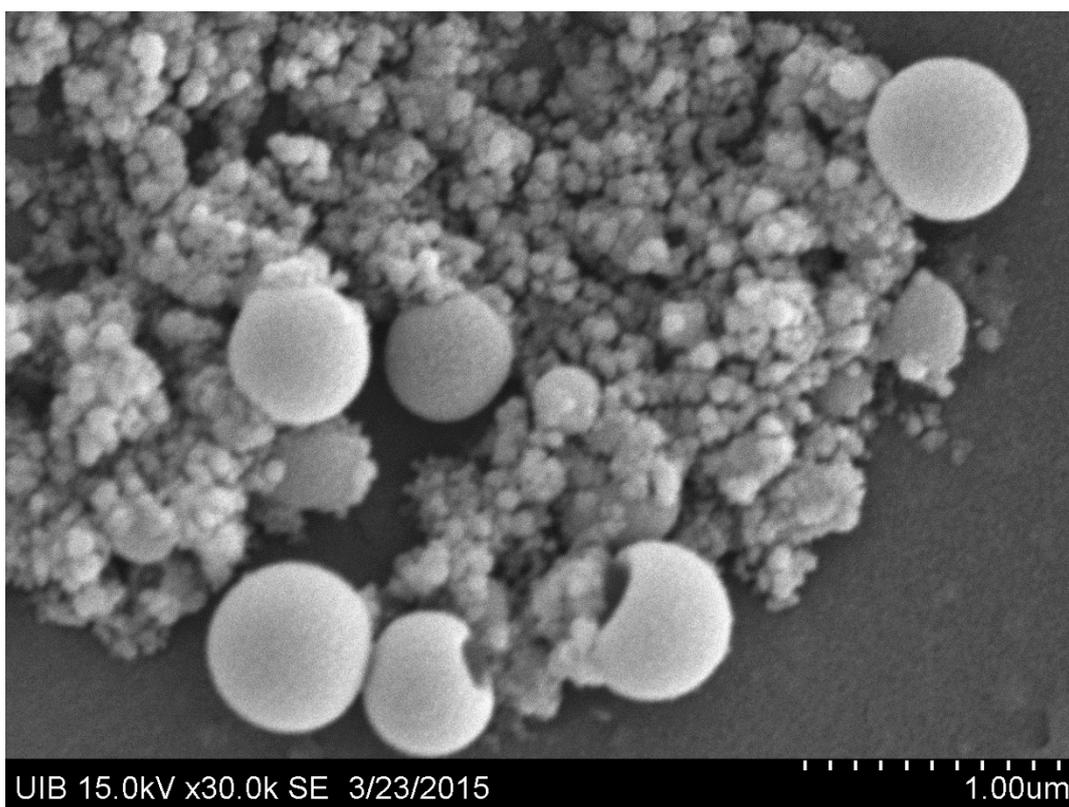
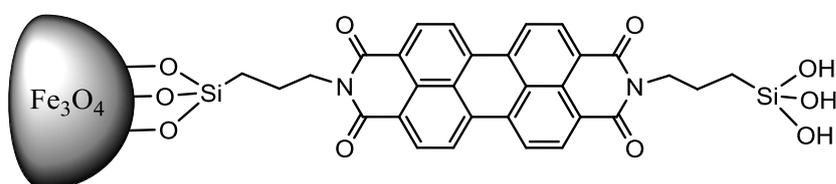


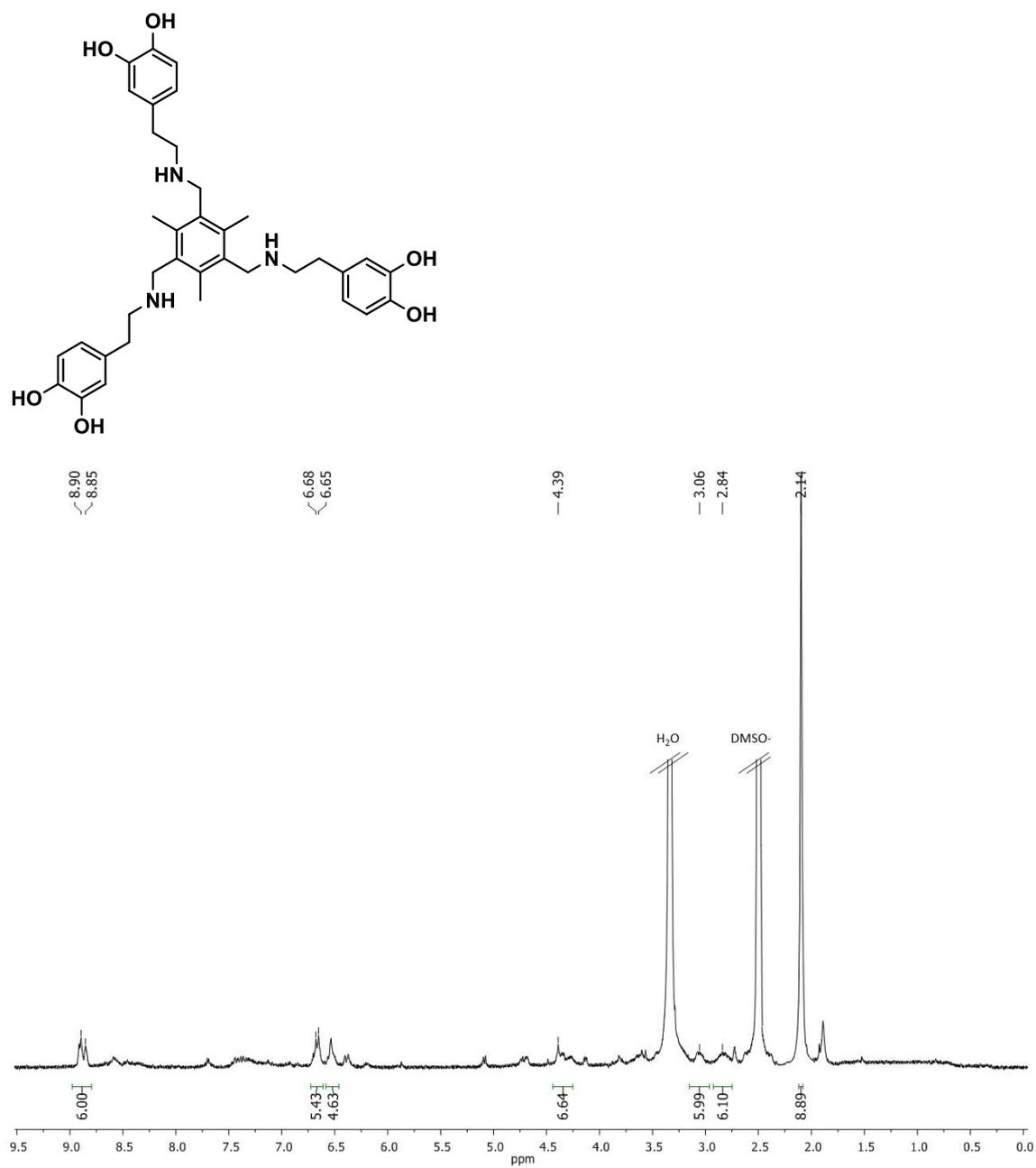


7. Colección de espectros

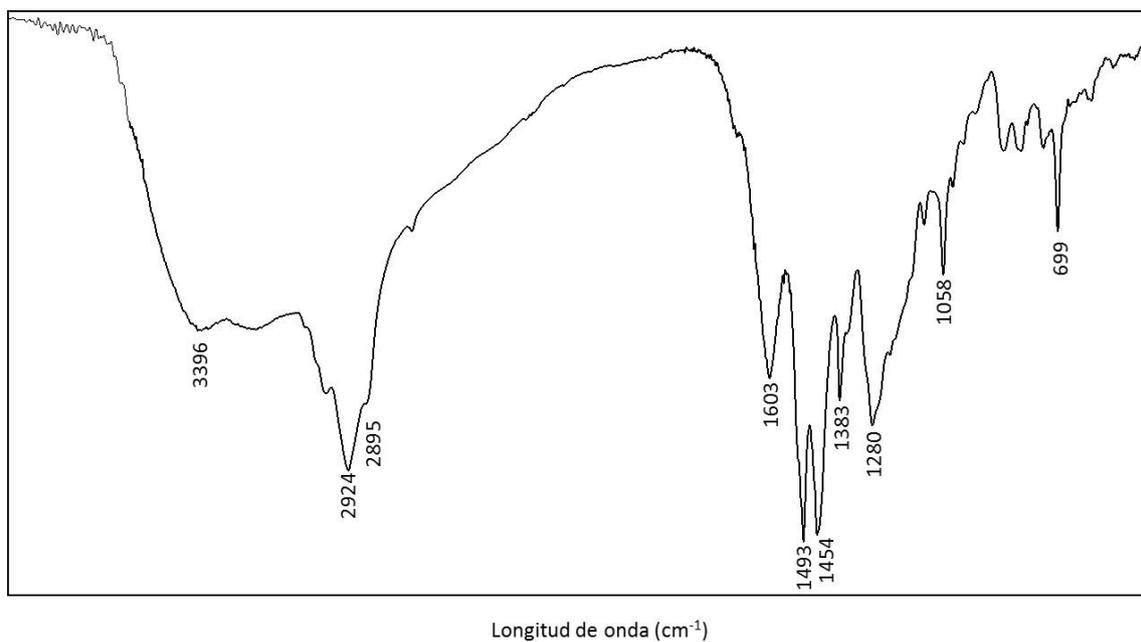
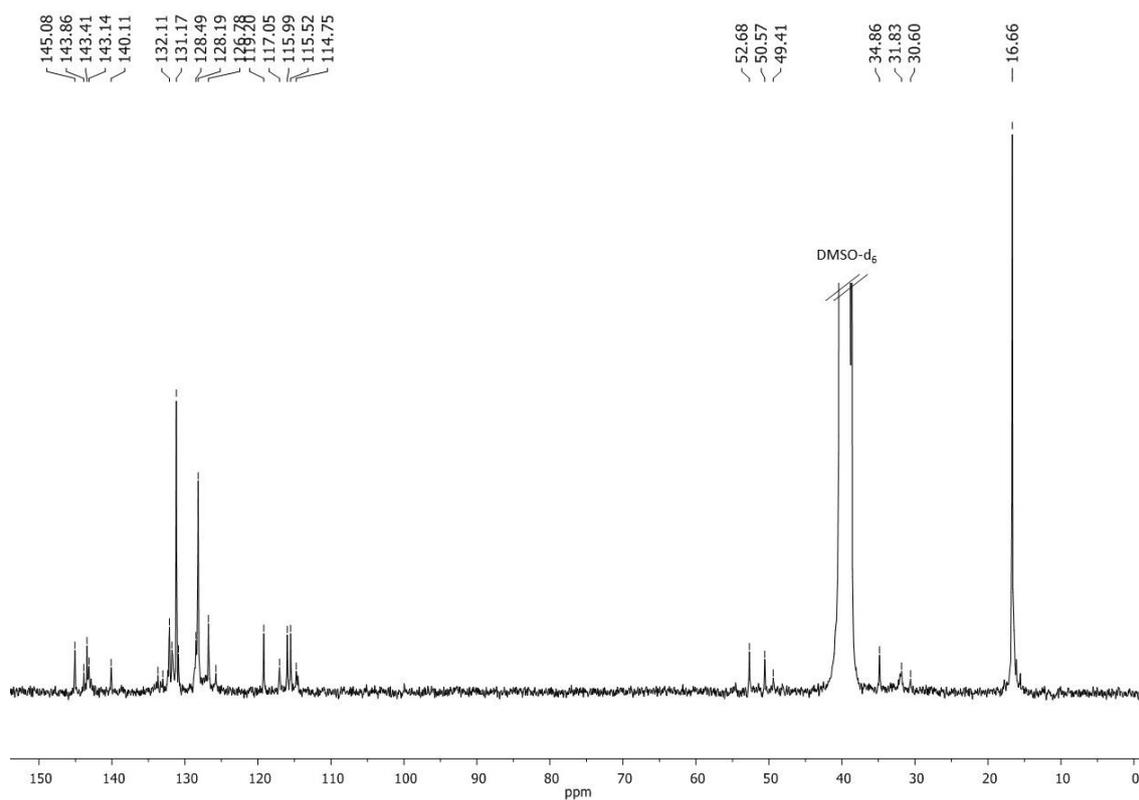


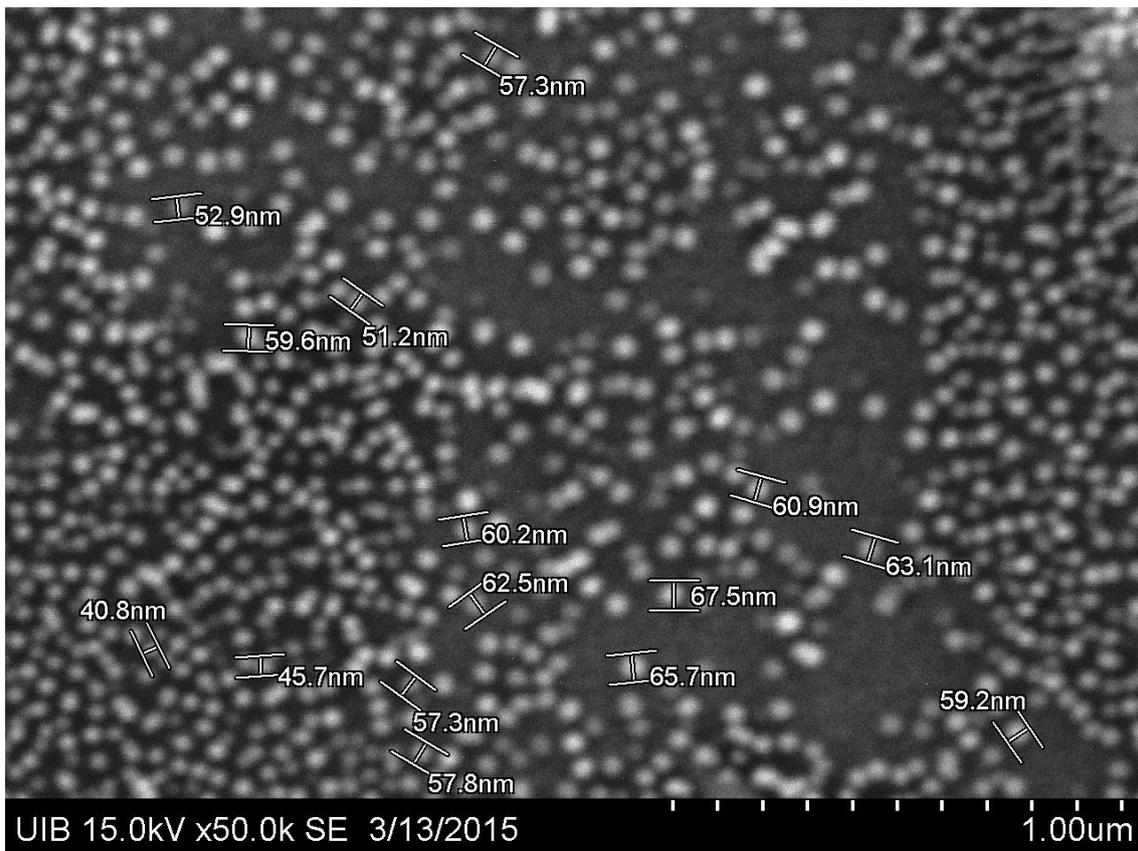
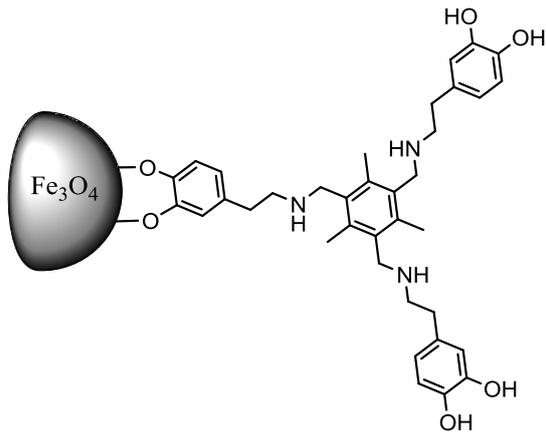
Longitud de onda (cm⁻¹)





7. Colección de espectros

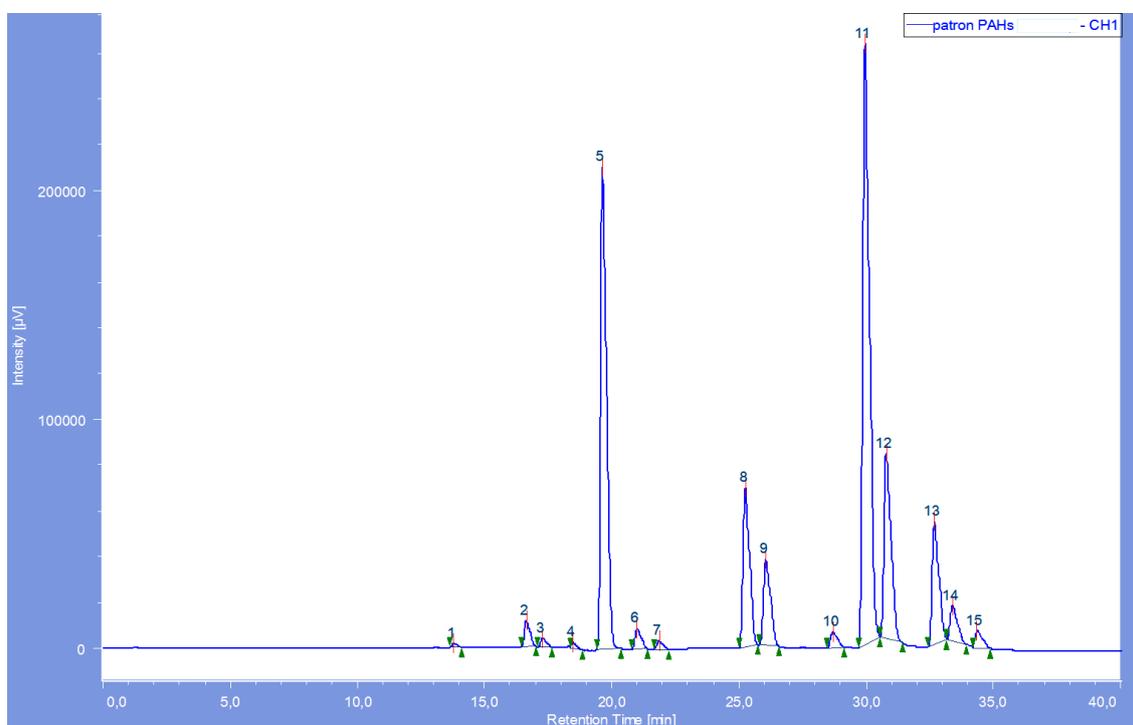




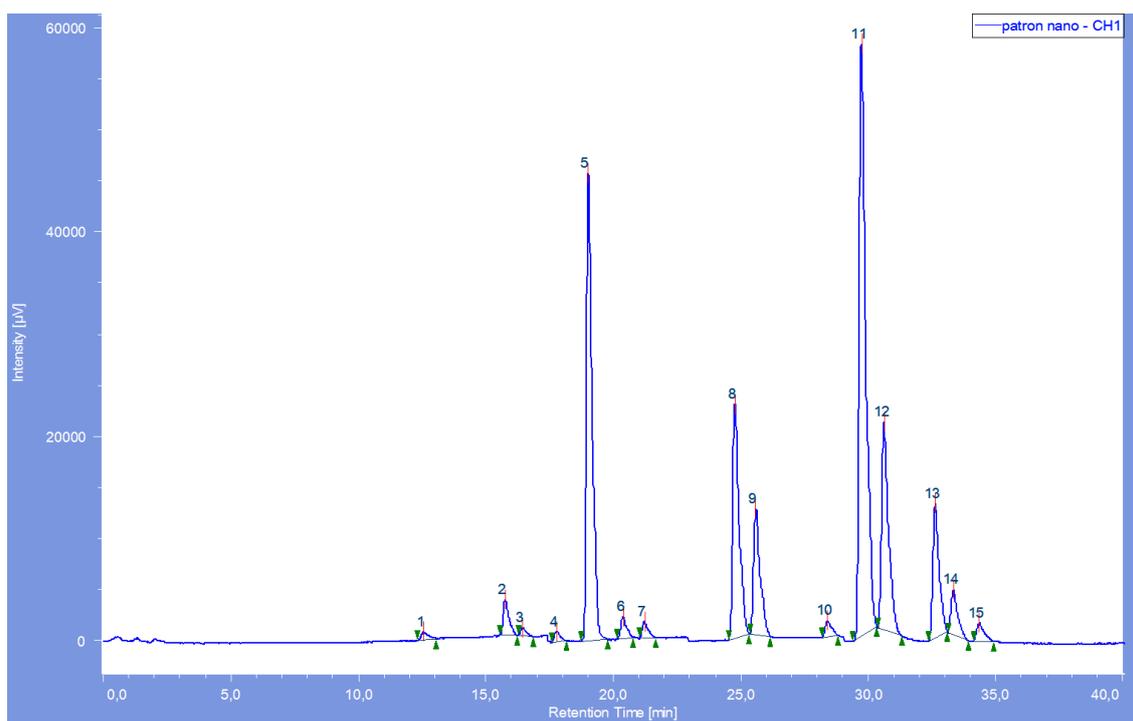
7. Colección de espectros

Principales cromatogramas de HPLC obtenidos durante los ensayos de determinación de PAHs retenidos por FeNP funcionalizadas.

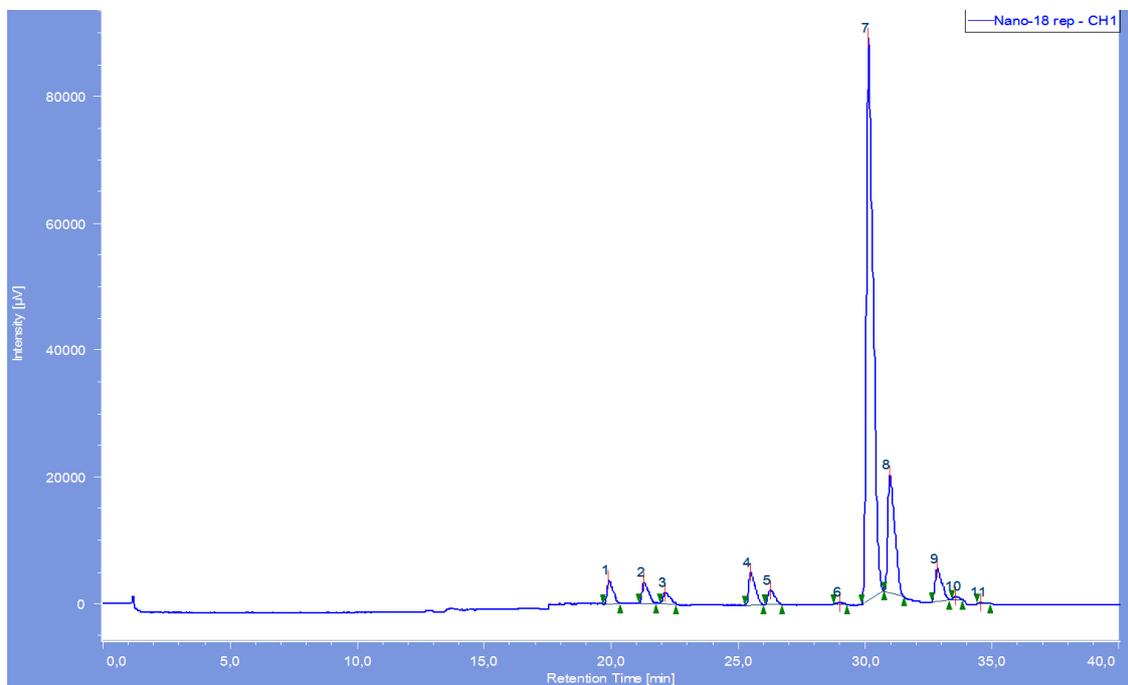
1. Patrón de PAHs sin presencia de FeNP.



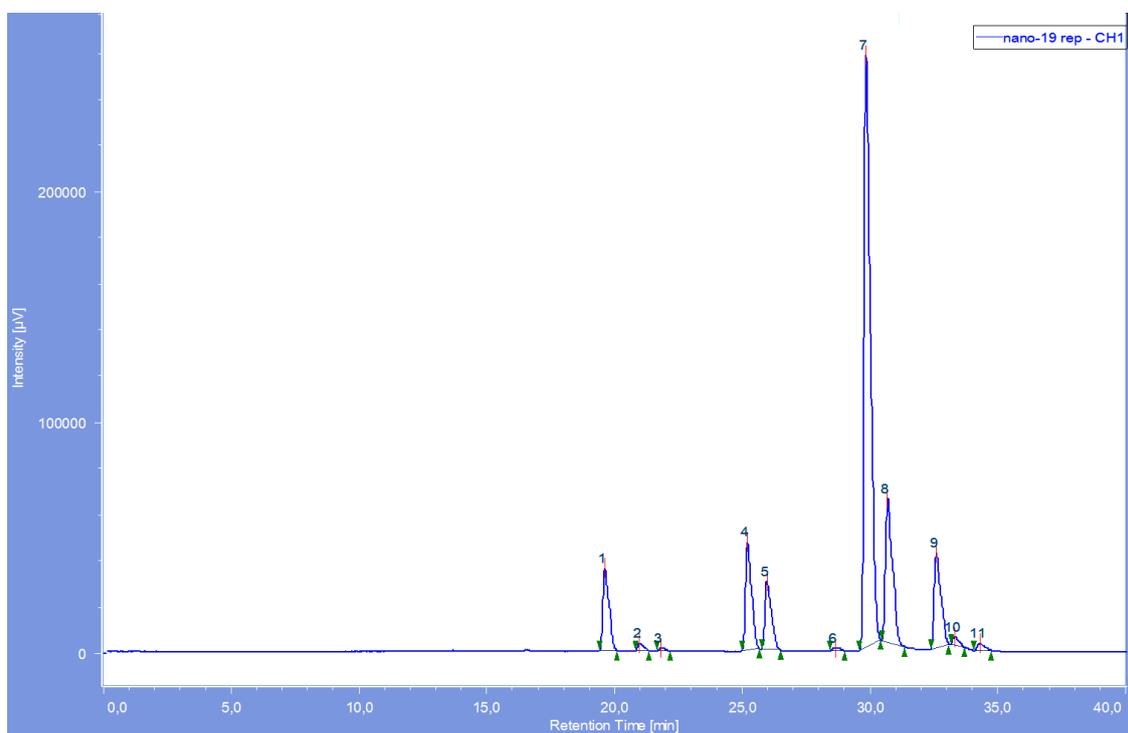
2. Blanco de PAHs después de estar en contacto con FeNP sin funcionalizar.



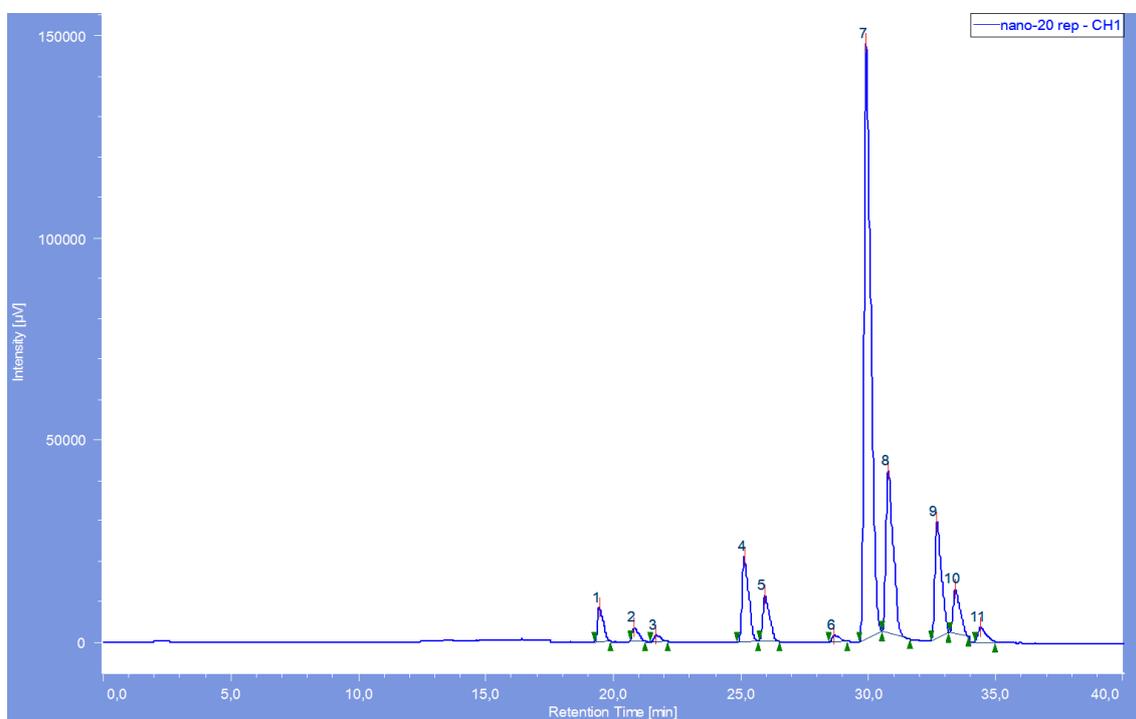
3. Cromatograma de PAHs después de estar en contacto con FeNP-S1.



4. Cromatograma de PAHs después de estar en contacto con FeNP-S2.

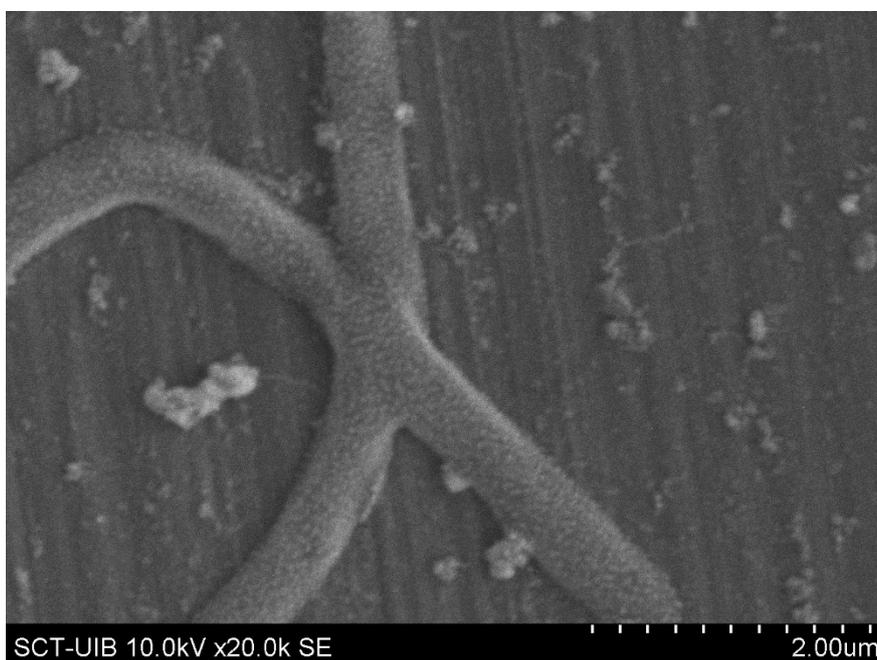


5. Cromatograma de PAHs después de estar en contacto con FeNP-S3.



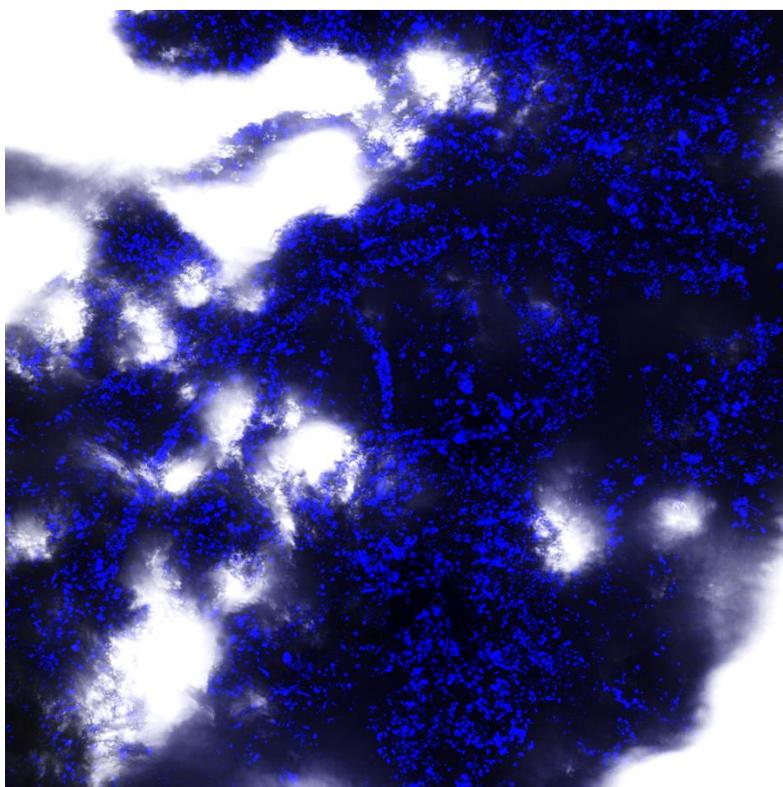
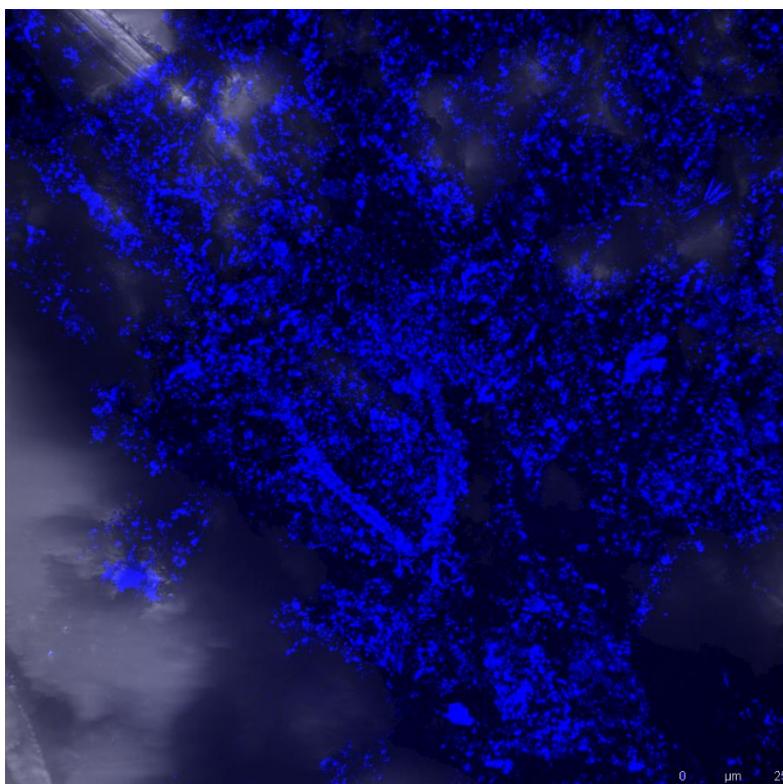
II. ESPECTROS CAPÍTULO 3

1. Micrografías de SEM de NFm-S3+BKF

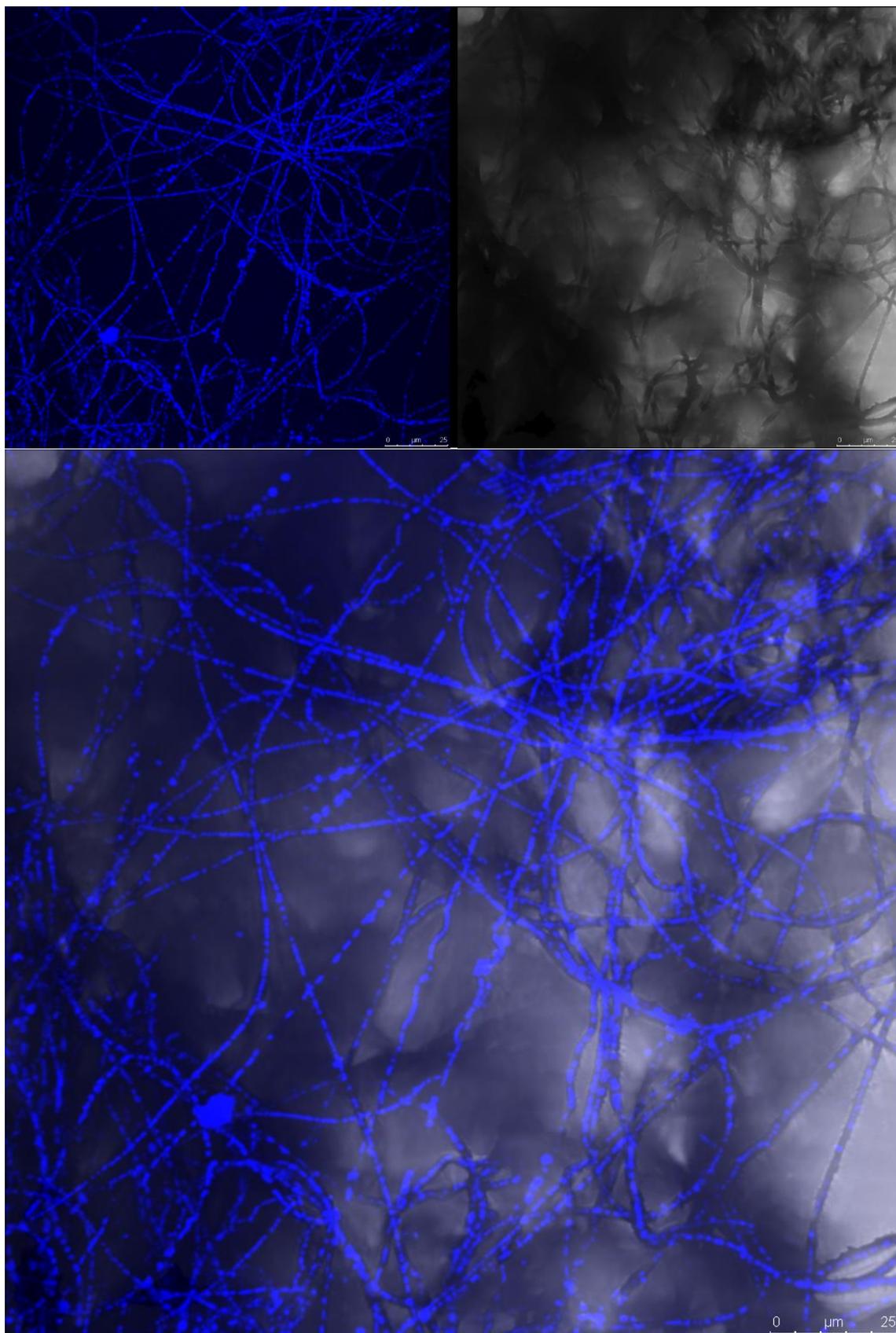


7. Colección de espectros

2. Micrografías confocales promedio de NFm-S2+Criseno, $\lambda_{\text{ext}}=488$ nm, $\lambda_{\text{em}}=517$ nm.

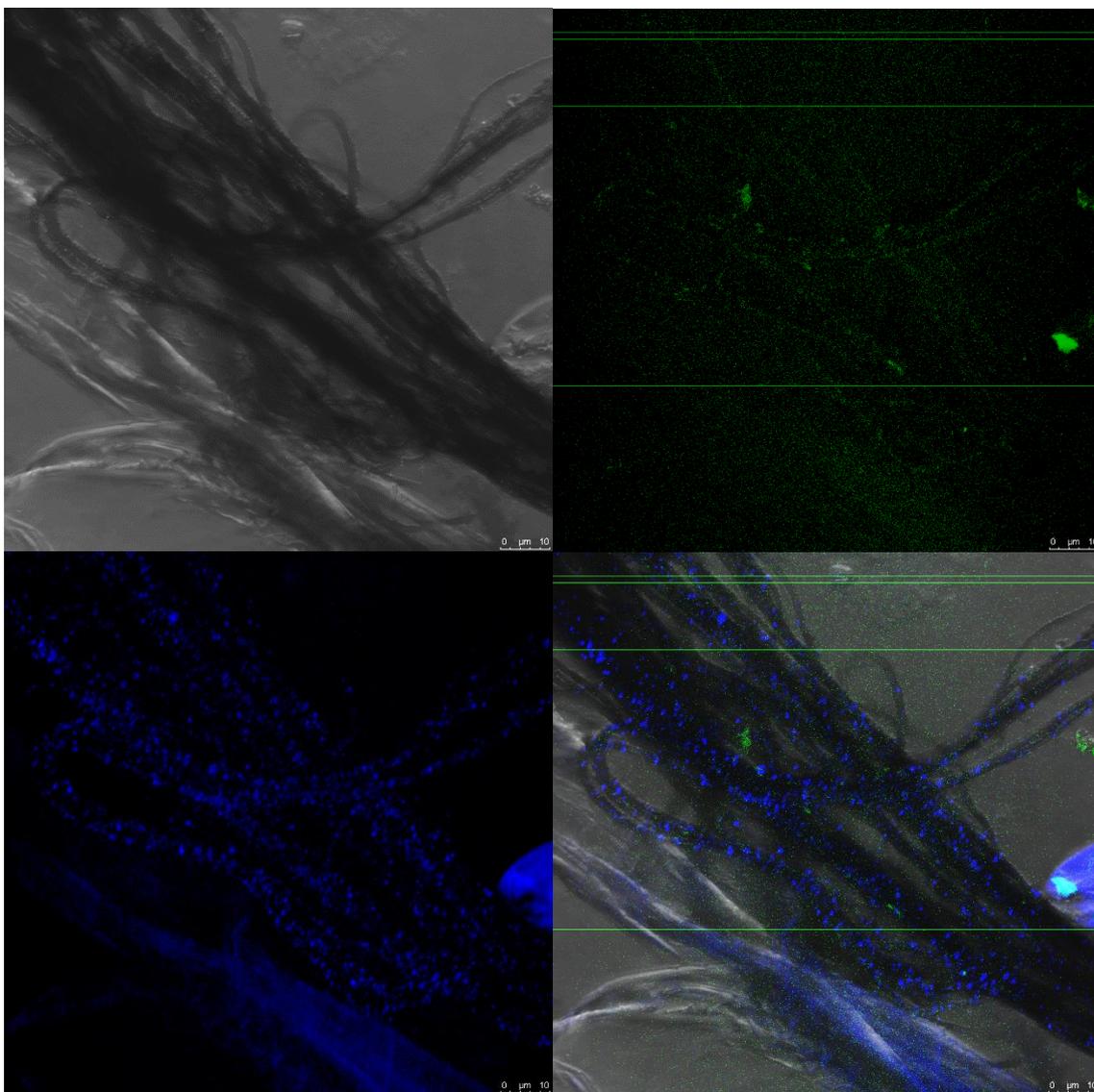


3. Micrografías confocales promedio de NFm-S3+DB(ah)A. $\lambda_{\text{ext}}=405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=454 \text{ nm}$.

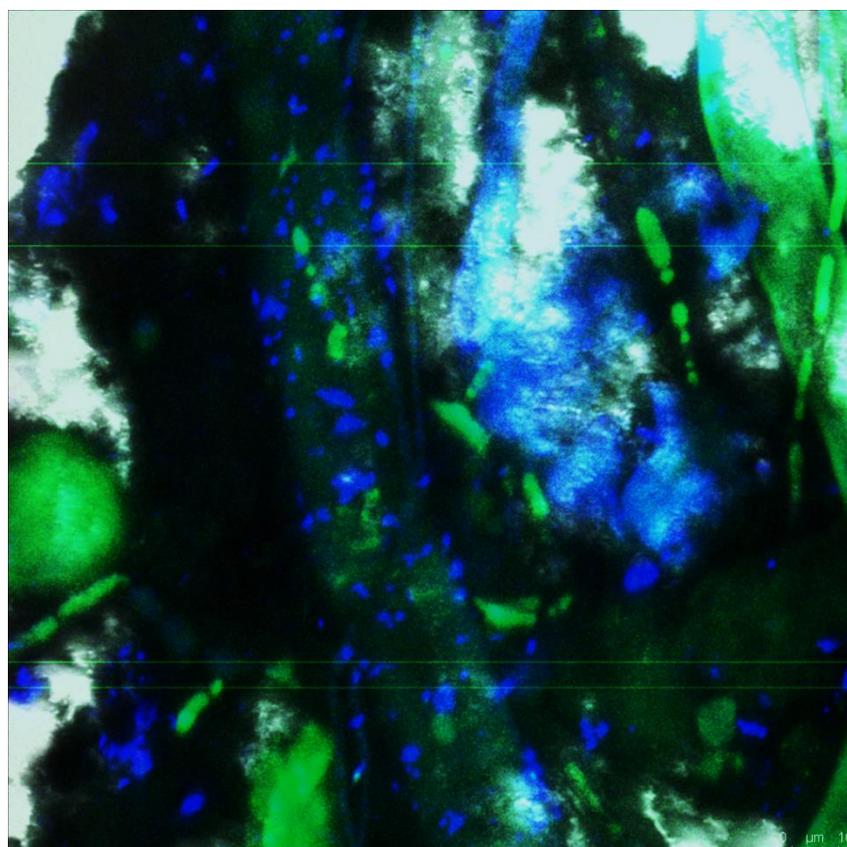
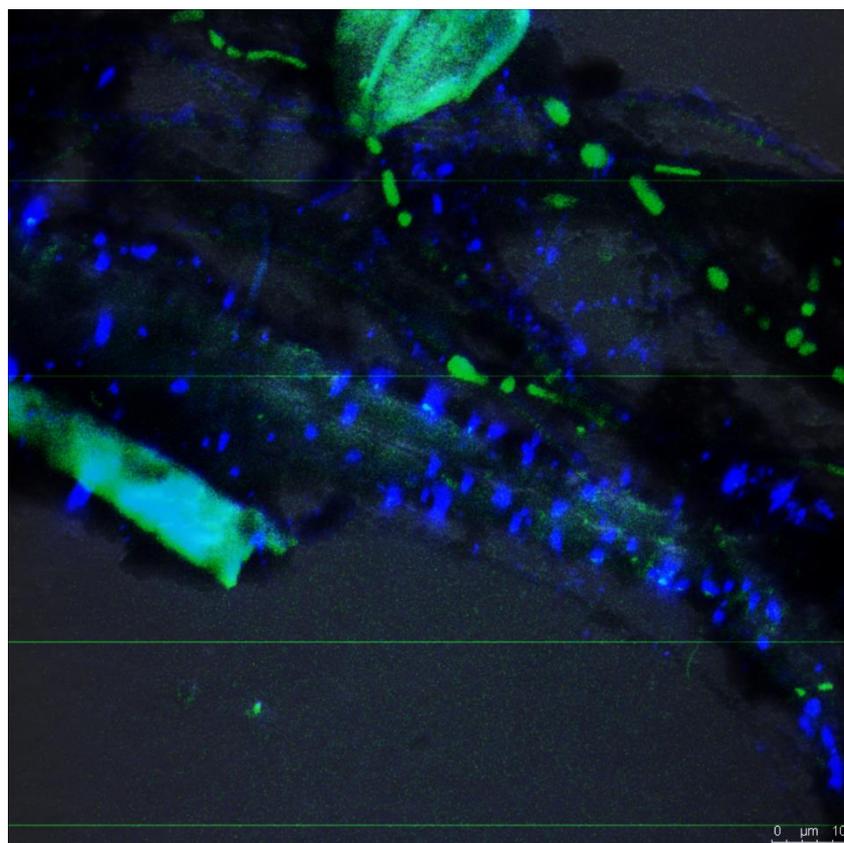


7. Colección de espectros

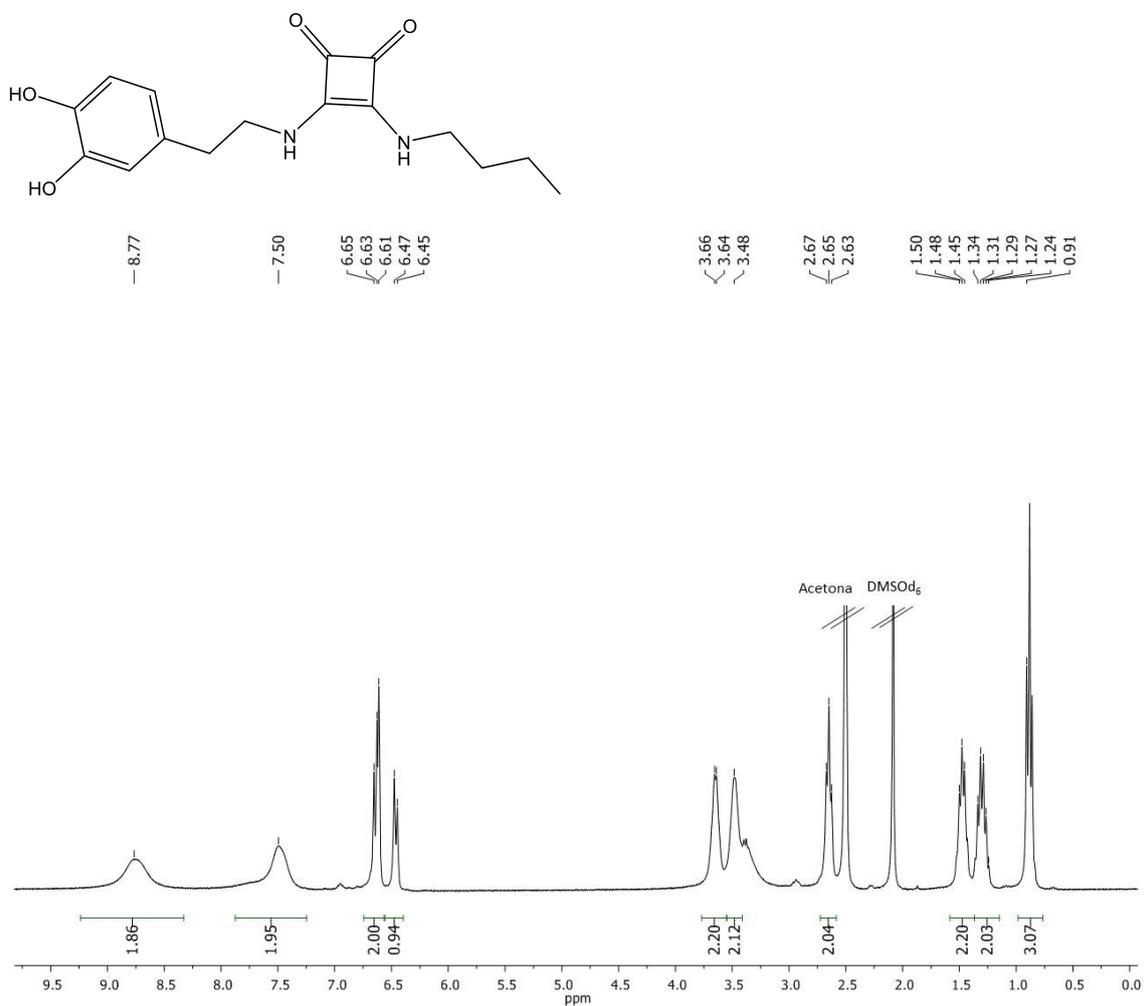
4. Micrografías confocales de NFm-S1+DB(ah)A. De izq. A derecha y de arriba hacia abajo: Luz transmitida. $\lambda_{\text{ext}}=488$ nm, $\lambda_{\text{em}}=517$ nm. $\lambda_{\text{ext}}=405$ nm, $\lambda_{\text{em}}=454$ nm. Promedio.

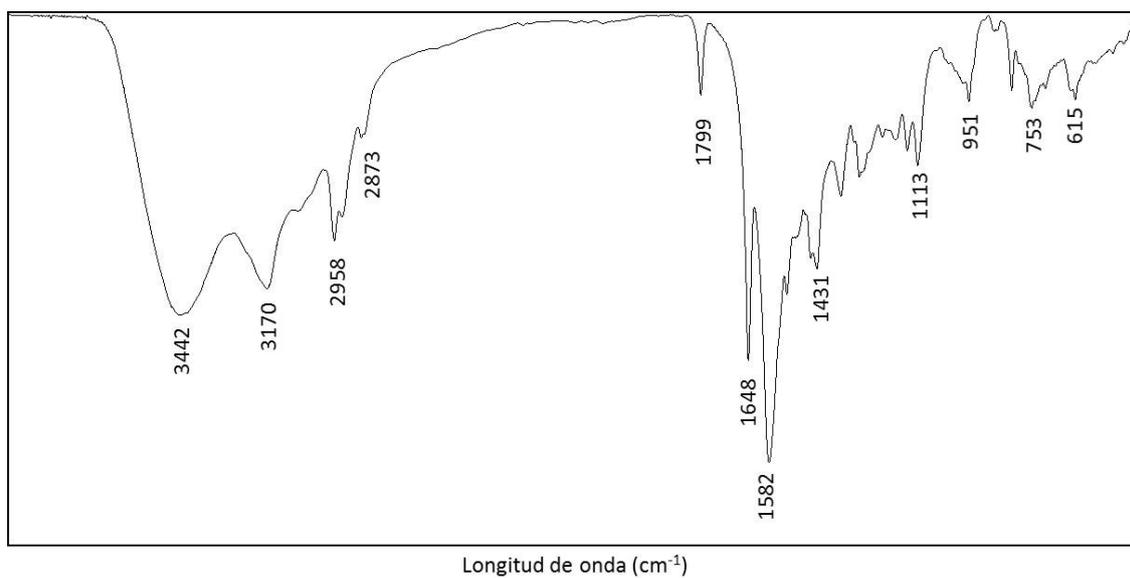
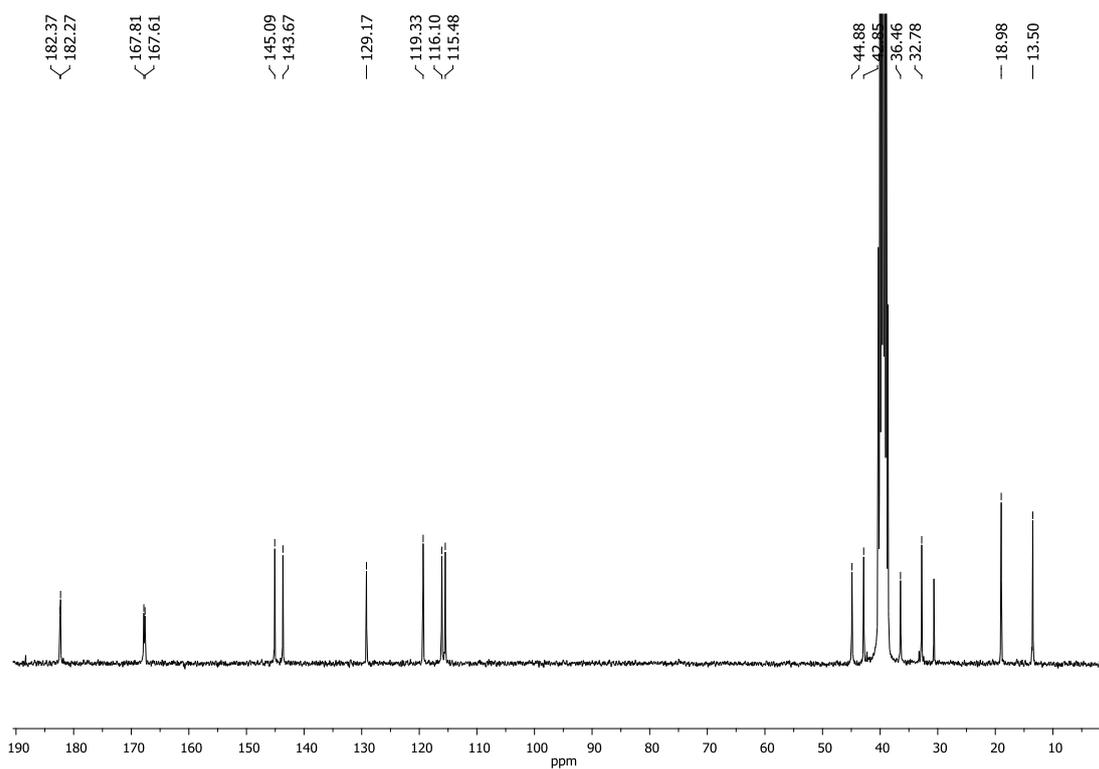


5. Micrografías confocales de NFm-S2+BAP.

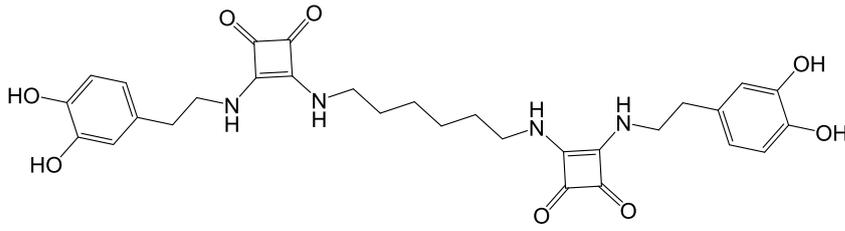


III. ESPECTROS CAPÍTULO 4

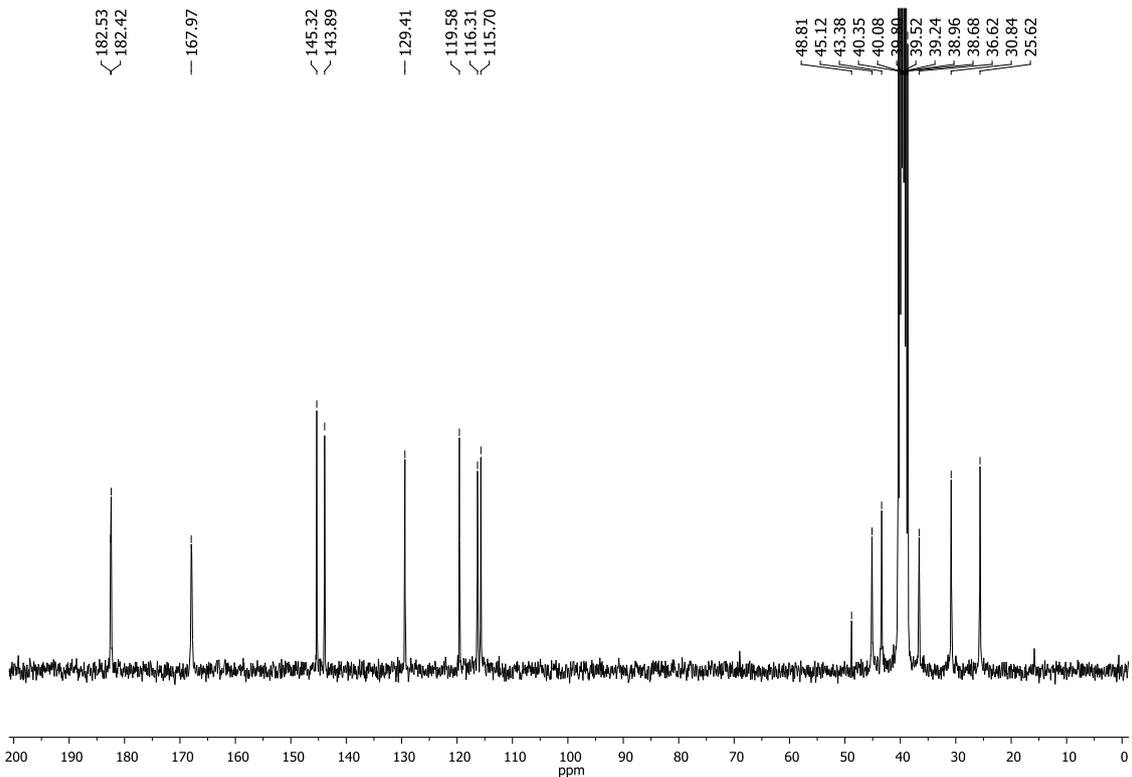
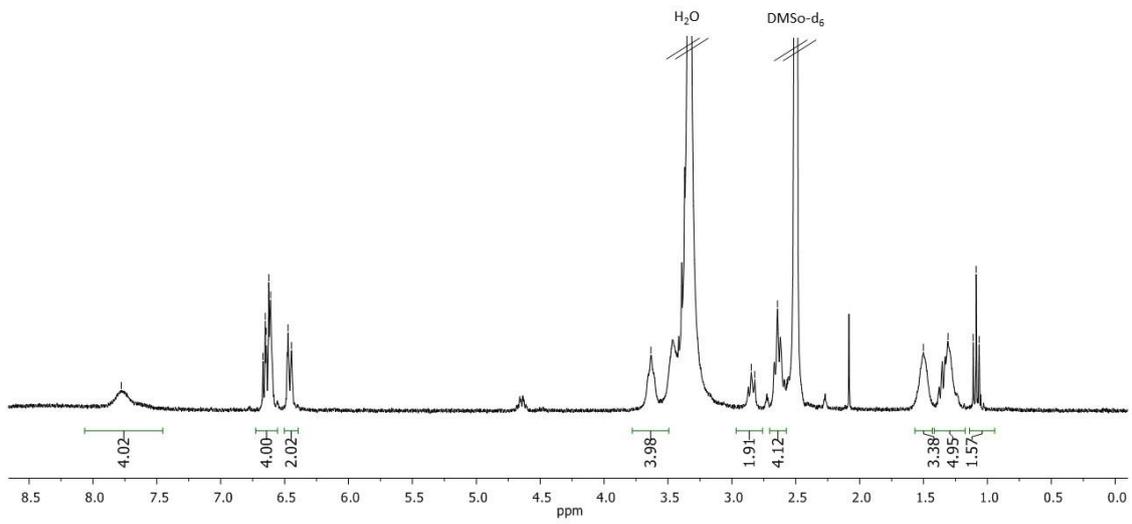


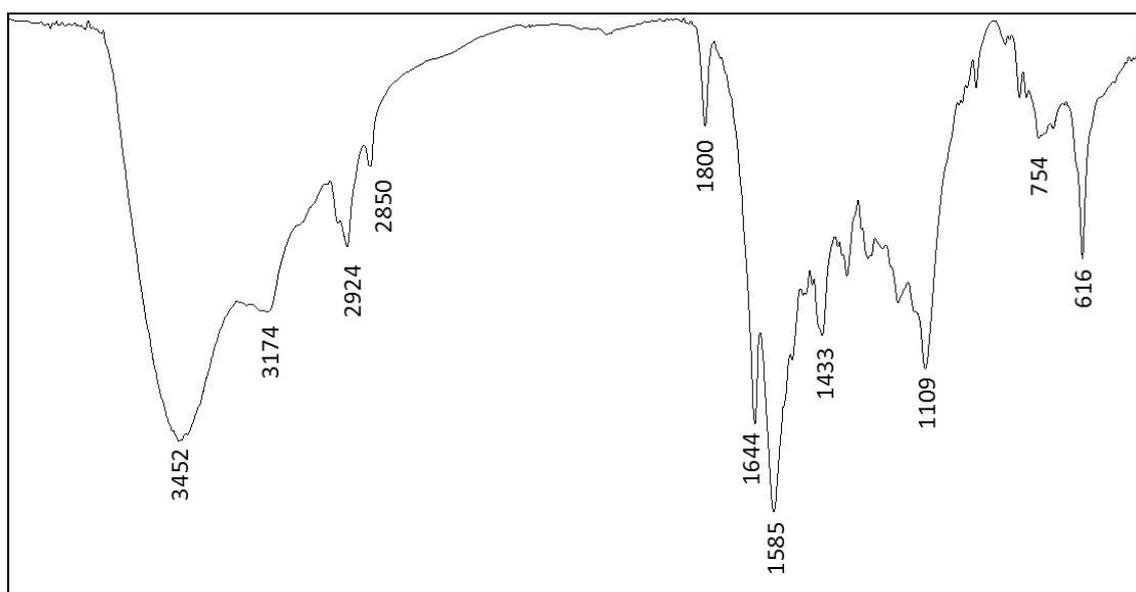
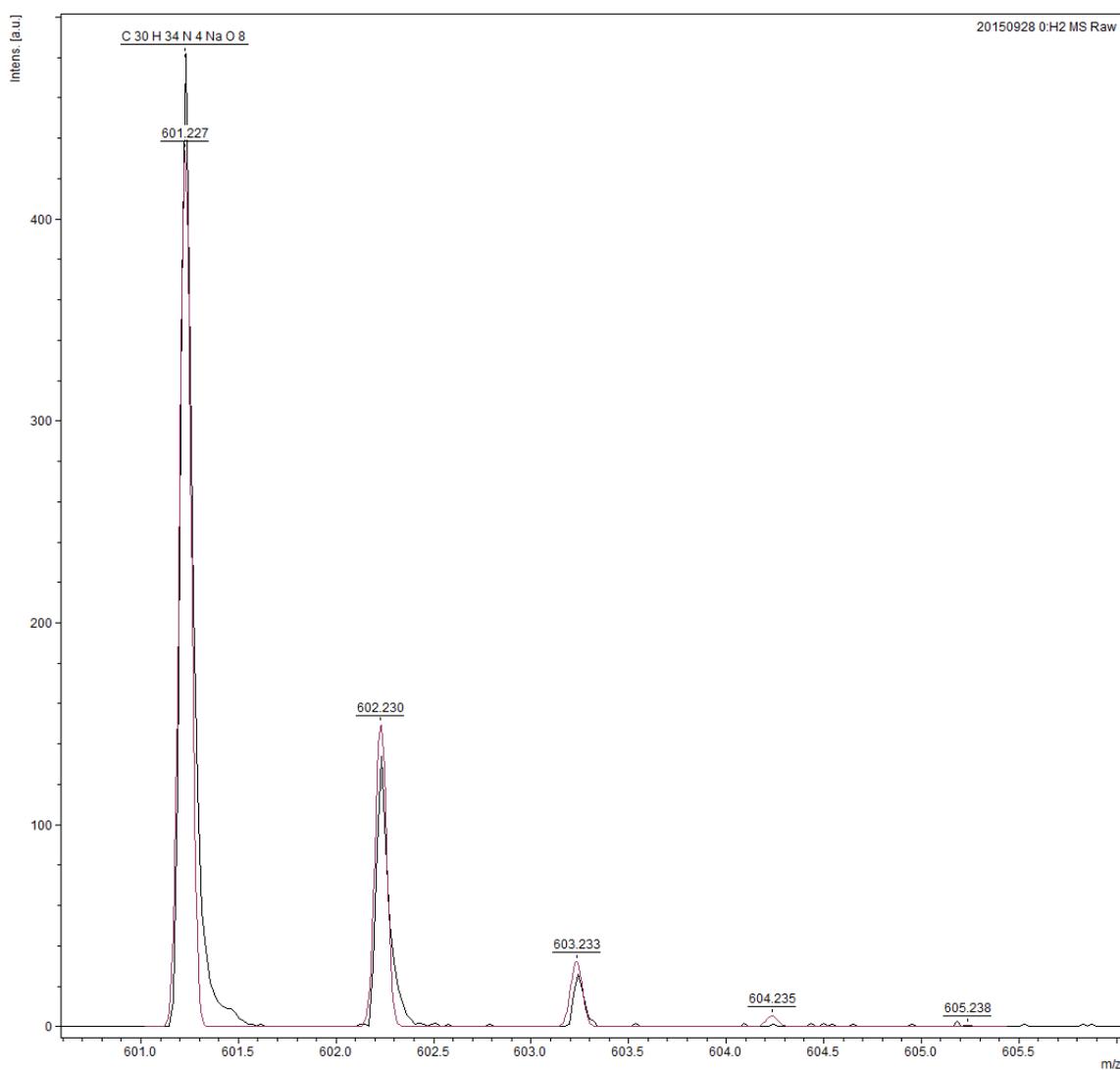


7. Colección de espectros

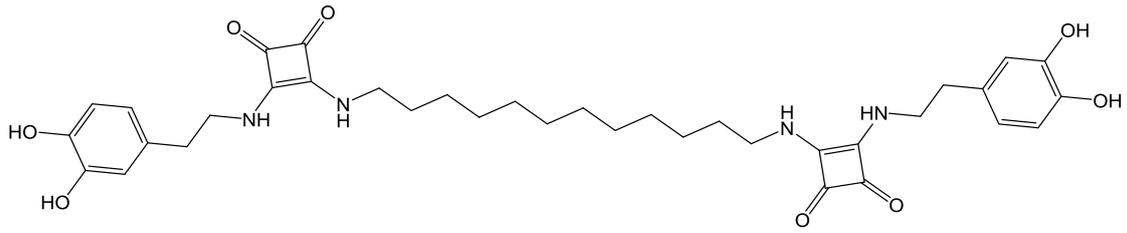


δ 7.78
 δ 6.67, 6.65, 6.64, 6.62, 6.61, 6.47, 6.45
 δ 3.63
 δ 2.85, 2.82, 2.64
 δ 1.50, 1.31, 1.11, 1.09, 1.07

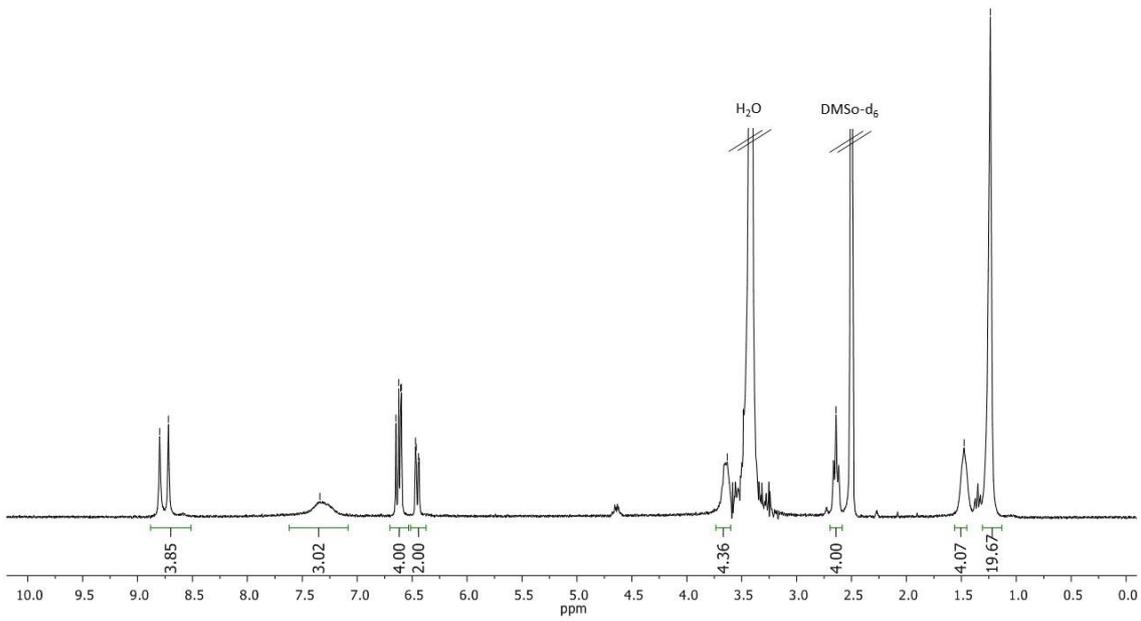


Longitud de onda (cm⁻¹)

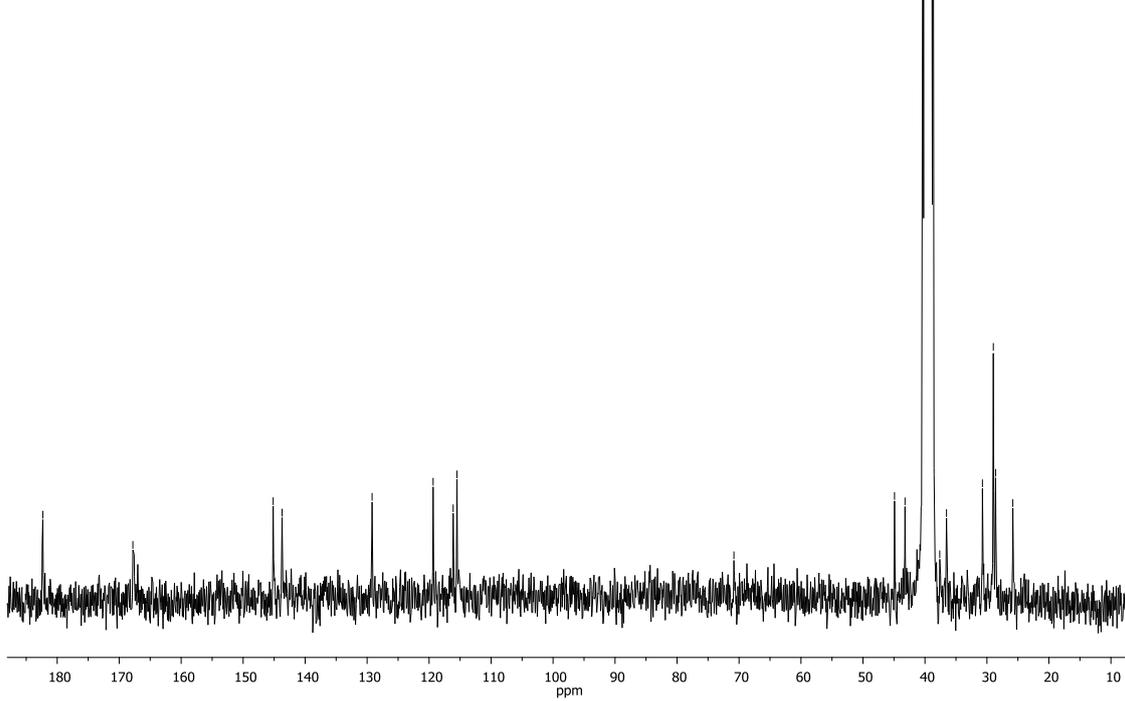
7. Colección de espectros

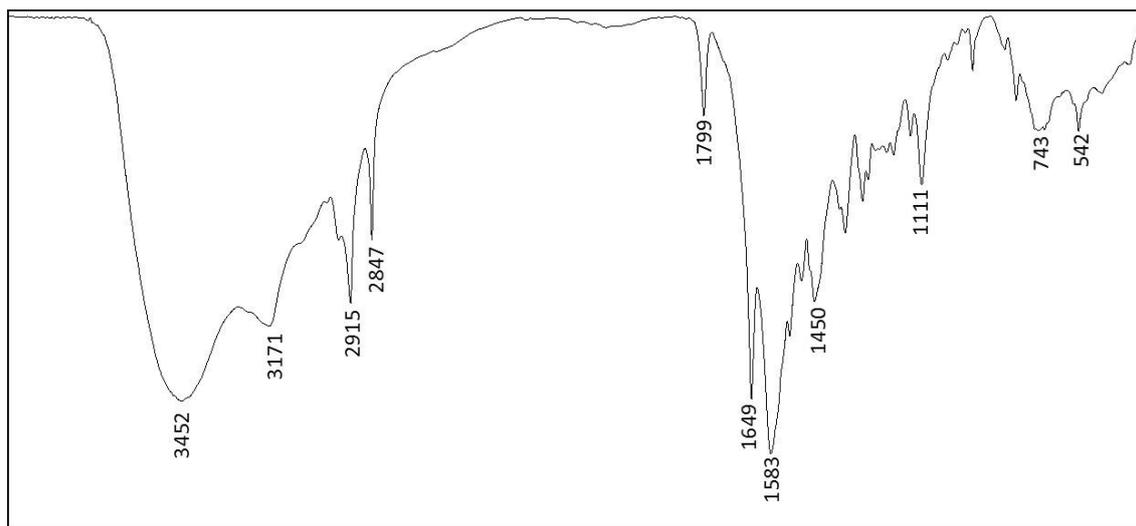


8.80
8.72
7.34
6.65
6.62
6.60
6.60
6.47
6.46
6.44
6.44
3.63
2.64
1.48
1.24



182.32
167.79
167.11
145.15
143.72
129.20
119.35
116.12
115.50
70.82
44.91
43.22
40.35
40.07
39.80
39.52
39.24
38.97
38.69
37.62
36.52
30.73
28.97
28.60
25.82





Longitud de onda (cm⁻¹)

