

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

E.T.S. de Ingeniería del Diseño



**Superficies químicamente modificadas para
la detección colorimétrica y eliminación de
aniones de interés medioambiental en aguas**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
M. Carmen Coll Merino

Dirigida por:

Dr. D. Ramón Martínez Máñez
Dr. D. Juan Soto Camino

Valencia 2010



D. RAMÓN MARTÍNEZ MÁÑEZ, Catedrático de Universidad del Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

D. JUAN SOTO CAMINO, Catedrático de Escuela Universitaria del Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta M. Carmen Coll Merino en esta memoria, bajo el título “**Superficies químicamente modificadas para la detección colorimétrica y eliminación de aniones de interés medioambiental en aguas**” ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia”.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, expedimos la presente que firmamos en Valencia, a 15 de octubre de 2010.

Dr. Ramón Martínez Máñez

D. Juan Soto Camino

Als meus iaios

AGRADECIMIENTOS.

Me gustaría aprovechar estas páginas para dar las gracias a todas las personas que directa o indirectamente me han ayudado y han estado a mi lado en este largo camino hasta llegar a este día.

En primer lugar a Ramón Martínez y a Juan Soto, mis directores de tesis, por su apoyo y su ayuda a la hora de resolver todos los problemas que han surgido. Gracias por vuestra confianza y ánimos durante este tiempo.

No olvidar al resto de profesores, Loles, Félix y Luis, por estar ahí cuando he necesitado algún consejo.

A mis compañeros de laboratorio, tanto a los que estaban cuando llegué, a Bea, María Comes, Rosa, José Vicente y M^a Jesús, como a los que han ido llegando, a Elena, Pilar, Andrea, Santi, Tatiana, Cristina, Estela, Inma Campos, Inma Candel, Yolanda, María Moragues, Edgar y Alessandro. Gracias a todos por vuestra amistad, por vuestro buen rollo y por hacer tan agradable el día a día en el laboratorio. En especial a Hanoi, con quien desde nuestra llegada al laboratorio he compartido grandes momentos y que a pesar de ahora no estar cerca ha sido un gran apoyo para mí.

A los compañeros de los laboratorios 2.2 y 2.5, gracias por compartir conmigo momentos de distracción en la sala del café.

A mis compañeras de la lucha, Ester y Vanessa, porque un día la Química nos unió y hasta hoy no nos ha dejado separarnos. Gracias por todo, por vuestra amistad, por todos nuestros momentos compartidos y por estar ahí siempre que os he necesitado. A Juanjo, gracias por demostrarme que si alguien se propone algo en la vida y trabaja al máximo los sueños se vuelven realidad.

A M. Ángeles y Teresa, mis amigas de Quart, gracias por estar ahí, por no fallarme nunca y por compartir conmigo momento de desconexión.

A mis padres, hermanos y tía porque a pesar de no entender nada de Química habéis estado ahí para darme ánimos en el día a día y por demostrarme que me queréis tanto como yo a vosotros.

Y en especial, a Andrés, gracias por todo. Por escucharme, por hacerme sonreír y por simplemente estar ahí demostrándome tu amor.

Los resultados de esta tesis y las colaboraciones realizadas han dado lugar a las siguientes publicaciones científicas:

1. "Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulphate in PVC membrane ion-selective electrode". C. Coll, R. H. Labrador, R. Martínez-Mañez, J. Soto, F. Sancenón, M-J Seguí, E. Sanchez
Chem. Commun, 2005, 3033 – 3035.
2. "Introduction of a model for describing the redox potential in faradic electrode". J. Soto, R. H. Labrador, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, C. Coll, E. García-Breijo, L. Gil
J. Electroanalytical Chemistry, 2006, 594, 96 – 104.
3. "A simple approach for the selective and sensitive colorimetric detection of anionic surfactants in water" C. Coll, R. Martínez-Mañez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto
Angew. Chem. Int Ed., 2007, 46, 1675 –1678.
4. "Nanoscope hybrid systems with a polarity-controlled gate-like scaffolding for the colorimetric signalling of long-chain carboxylates". C. Coll, R. Casasús, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós.
Chem. Commun, 2007, 1957 – 1959.
5. "An electrochemical characterization of thick-film electrodes based on RuO₂ resistive pastes". R. H. Labrador, J. Soto, R. Martínez-Mañez, C. Coll, A. Benito, J. Ibáñez, E. García-Breijo, L. Gil.
J. Electroanalytical Chemistry, 2007, 611, 175 – 180.
6. "A model for the assessment of interfering processes in faradic electrodes". J. Soto, R. H. Labrador, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, C. Coll, E. García-Breijo, L. Gil
Sensor and Actuator A, 2008, 142, 56 – 60.
7. "Controlled release of vitamin B2 using mesoporous materials functionalized with amine-bearing gate-like scaffoldings" A. Bernardos, E. Aznar, C. Coll, R. Martínez-Mañez, J. M. Barat, M. D. Marcos, F. Sancenón, A. Benito, J. Soto
J. Controlled Release, 2008, 131, 181 – 189.
8. "A mesoporous 3D hybrid material with dual functionality for Hg²⁺ detection and adsorption". J. V. Ros-Lis, R. Casasús, M. Comes, C. Coll, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. El Haskouri, N. Garró, K. Rurack.
Chem. Eur. J., 2008, 14, 8267 – 8278.
9. "Borate-driven gate-like scaffolding using mesoporous materials functionalised with saccharides". E. Aznar, C. Coll, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. Cano, E. Ruiz
Chem. Eur. J., 2009, 15, 6877 – 6888.

10. "Efficient removal of anionic surfactants using mesoporous functionalized hybrid materials ". C. Coll, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto, R. K. Mahajan
Eur. J. Inorg. Chem, 2009, 25, 3770 – 3777.
11. "A new approach for the selective and sensitive colorimetric detection of ionic surfactant in water". C. Coll, J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto
J. Mater. Chem., 2010, 20, 1442 – 1451.
12. "Fatty acid carboxylate- and anionic surfactant-controlled delivery systems that use mesoporous silica supports". C. Coll, E. Aznar, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. Cano, E. Ruiz.
Chem. Eur. J., 2008, 14, 10048 –10061.

RESUMEN.

La presente tesis se ha desarrollado combinando conceptos de química supramolecular y ciencia de los materiales.

En primer lugar, se ha llevado a cabo el desarrollo de un nuevo método colorimétrico en dos pasos para la detección de surfactantes aniónicos en aguas, en el cual no es necesario el uso de disolventes clorados. Para ello, se ha diseñado y preparado un sólido silíceo funcionalizado con una unidad coordinante de aniones como es el grupo imidazol. Tras producirse la interacción de dichas unidades con los surfactantes aniónicos, en un segundo paso se produce la extracción de un colorante desde la disolución al sólido preparado. La coloración del sólido es función de la concentración de surfactante presente en la muestra inicial, por lo que permite la detección a simple vista de la presencia de surfactantes en una muestra. En vista de los resultados obtenidos, se diseñó un nuevo material que fuera capaz de determinar surfactantes catiónicos. Para ello, se utilizó como unidad coordinante un derivado con un grupo sulfonato. Además de realizar un estudio de la respuesta de dichos materiales y la caracterización de los mismos, se han analizado muestras reales que indica la viabilidad de dichos sistemas para la detección de surfactantes.

Basándose en los resultados anteriores, en segundo lugar se planteó la posibilidad de diseñar y preparar un material capaz de retener y eliminar surfactantes aniónicos de muestras acuosas. Se trabaja en este caso con sólidos mesoporosos que presentan una mayor superficie específica, lo que permite el anclaje de un mayor número de unidades coordinantes y por tanto eliminar mayor cantidad de surfactantes. Se estudió la capacidad de retención de los materiales funcionalizados en su superficie con grupos imidazol, amina y piridina. Se observó que el que presentaba la mayor capacidad de retención fue el que presenta grupos imidazol.

Por último, también se ha llevado a cabo el diseño y estudio de una puerta molecular sobre sólidos mesoporosos controlada por la presencia de ciertas especies como son los carboxilatos de cadena larga y los surfactantes aniónicos. El mecanismo de cierre está relacionado con la interacción de dichas especies con las unidades coordinantes de la superficie (imidazol, urea y tiourea). Cuando los carboxilatos de cadena larga interactúan con dichas unidades se produce el bloqueo de los poros impidiendo la salida del colorante atrapado en el interior de los mismos. En carboxilatos de cadena corta este efecto no se produce, lo cual permite discriminar entre especies dentro de una misma familia. Basándose en este efecto, también permite usar este tipo de sistemas para la determinación de surfactantes aniónicos.

RESUM.

La present tesi s'ha desenvolupat amb la combinació de conceptes de la química supramolecular i la ciència dels materials.

En primer lloc, s'ha dut a terme el desenvolupament d'un nou mètode colorimètric en dos passos per a la detecció de surfactants aniònics en aigües, en el qual no és necessari l'ús de dissolvents clorats. Per a això, s'ha dissenyat i preparat un sòlid silícic funcionalitzat amb una unitat coordinant d'anions com és el grup imidazol. Després de produir-se la interacció d'aquestes unitats amb els surfactants aniònics, en un segon pas es produeix l'extracció d'un colorant des de la dissolució al sòlid preparat. La coloració del sòlid és funció de la concentració de surfactant present en la mostra inicial, per la qual cosa es permet la detecció a simple vista de la presència de surfactants en una mostra. En base als resultats obtinguts, es va dissenyar un nou material que fora capaç de determinar surfactants catiònics. Per a això, es va utilitzar com a unitat coordinant un derivat amb un grup sulfonat. A més de realitzar un estudi de la resposta d'aquests materials i la caracterització dels mateixos, s'han analitzat mostres reals que indica la viabilitat d'aquests sistemes per a la detecció de surfactants.

Basant-se en els resultats anteriors, en segon lloc es va plantejar la possibilitat de dissenyar i preparar un material capaç de retenir i eliminar surfactants aniònics de mostres aquoses. Es treballa en aquest cas amb sòlids mesoporosos que presenten una major superfície específica, cosa que permet l'ancoratge d'un major nombre d'unitats coordinants i l'eliminació d'una major quantitat de surfactants. Es va estudiar la capacitat de retenció dels materials funcionalitzats en la seua superfície amb grups imidazol, amina i piridina. Es va observar que el material que presentava la major capacitat de retenció va ser el que posseeix grups imidazol a la superfície, i s'han aconseguit així nivells similars als obtinguts amb determinades resines.

Finalment, també s'ha dut a terme el disseny i estudi d'una porta molecular sobre sòlids mesoporosos controlada per la presència de determinades espècies com són els carboxilats de cadena llarga i els surfactants aniònics, per tal d'utilitzar el sistema com sensor per aquestes espècies. El mecanisme de tancament està relacionat amb la interacció d'aquestes espècies amb les unitats coordinants de la superfície (imidazol, urea i tiourea). Quan els carboxilats de cadena llarga interaccionen amb aquestes unitats es produeix el bloqueig dels porus, i s'impedeix l'eixida del colorant que estava atrapat a l'interior. En carboxilats de cadena curta aquest efecte no es produeix, la qual cosa permet discriminar entre espècies dins d'una mateixa família. Per aquest mateix efecte, també es permet utilitzar aquest tipus de sistemes per a la determinació de surfactants aniònics en mostres aquoses sense necessitat de la utilització de dissolvents clorats i de realitzar procediments tediosos.

ABSTRACT.

The current thesis has been developed mixing concepts of both supramolecular chemistry and material science.

First of all, the development of a new 2-step colorimetric method has been carried out for anionic surfactants detection in water without the use of chlorinated solvents. Thus, a silica solid functionalized with an anionic binding site such as imidazol group, was designed and prepared. After the interaction of these units with the anionic surfactants, the extraction of a dye from the solution to the prepared solid occurs in a second step. The colour showed by the solid is related to the concentration of the surfactant present in the initial sample, allowing detection of surfactant in samples by the naked eye. Bearing in mind the obtained results, a new material was designed which was able to determine cationic surfactants. To do this, a sulfonate derivative was used as binding site. Apart from the study of the response of these materials and its characterization, real samples were analyzed indicating the viability of these hybrid materials for surfactant detection.

Bearing in mind the previous results, secondly the design and preparation of a new material for the remediation of anionic surfactants in water samples was considered. In this case mesoporous materials were selected as inorganic supports, due to its high specific surface. This surface allowed a huge grafting of binding sites, in order to remove the most amount of surfactant. The removal ability of hybrid solids functionalized into the surface with imidazole, amine and pyridine was studied. A remarkable maximum surfactant adsorption was presented by the imidazole material, showing comparable adsorption capacity with certain resins.

Finally, the design, preparation and study of a molecular gate based on mesoporous materials and controlled by presence of certain anionic species (long-chain carboxylates and anionic surfactants) was performed. This gated hybrid

material could be used for the recognition of these anions. The closure mechanism was related to the coordination of these anionic species with the binding sites anchored into the surface of the material (imidazole, urea and thiourea). When the long-chain carboxylates coordinated with the binding sites induced the pore blockage with the subsequent inhibition of the release of the dye that was entrapped in the inner of the pores. No effect was observed in presence of short-chain carboxylates allowing the discrimination between certain species inside of a family. Bearing in mind this effect, the same systems could be used for anionic surfactant determination in water samples without the use of chlorinated solvents.

INDICE

OBJETIVOS Y ABREVIATURAS.....	I
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Química supramolecular y el reconocimiento de iones.	3
1.2 Sensores Químicos Moleculares.	5
1.3 Materiales híbridos orgánico-inorgánico.	7
1.4 Materiales híbridos orgánico-inorgánico funcionales en superficies 2D.	9
1.4.1 <i>Nanoparticulas de oro.</i>	9
1.4.2 <i>Nanoparticulas de sílice.</i>	14
1.4.3 <i>Monocapas autoensambladas (SAMs)</i>	16
1.4.4 <i>“Quantum dots” (QDs)</i>	19
1.5 Materiales mesoporosos.	22
1.6 Materiales híbridos orgánico-inorgánico funcionales sobre sólidos mesoporosos.....	27
1.6.1 <i>“Binding Pockets”.</i>	27
1.6.2 <i>Ensayos de desplazamiento</i>	36
1.6.3 <i>Determinación de metales pesados</i>	40
1.7 Puertas moleculares nanoscópicas.	45
1.7.1 <i>Apertura por luz.</i>	46
1.7.2 <i>Redox.</i>	47
1.7.3 <i>pH.</i>	49
1.7.4 <i>Bloqueo de los poros mediante nanopartículas no silíceas.</i> ... 52	
Capítulo 2. SUPERFÍCIES QUÍMICAMENTE MODIFICADAS PARA LA DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE SURFACTANTES EN AGUAS.....	57
2.1 Introducción.	57
2.2 Estrategias de síntesis y síntesis de los sólidos sensores.	61
2.3 Caracterización de los materiales preparados.	63
2.4 Comportamiento como sensores de los sólidos SG-Im y SG-SO ₃ . 67	
2.4.1 <i>Sólido SG-Im</i>	67
2.4.2 <i>Sólido SG-SO₃</i>	70
2.5 Influencia del pH sobre la respuesta de los sólidos sensores SG-Im y SG-SO ₃	71
2.6 Comportamiento de los sólidos sensores SG-Im y SG-SO ₃ en función de la concentración de surfactante.	73

2.7	Modelo teórico que predice el comportamiento.	76
2.7.1	<i>Desarrollo del modelo.</i>	76
2.7.2	<i>Aplicación del modelo a los datos experimentales.</i>	81
2.8	Aspecto de los sólidos sensores después del protocolo en dos pasos.....	84
2.9	Coordenadas de color de los sólidos obtenidos.	85
2.10	Interferentes	87
2.11	Estabilidad de los materiales.....	89
2.12	Determinación de surfactantes en muestras reales.....	90
2.12.1	<i>Método estándar de determinación de surfactantes aniónicos en aguas.</i>	90
2.12.2	<i>Determinación de surfactantes aniónicos.</i>	92
2.12.3	<i>Determinación de surfactantes catiónicos.</i>	94
2.13	Conclusiones.	97
Capítulo 3. ELIMINACIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS DE MUESTRAS ACUOSAS USANDO SÓLIDOS HÍBRIDOS MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS.....		101
3.1	Introducción.	101
3.2	Estrategias de diseño y síntesis de los sólidos adsorbentes de surfactantes.....	105
3.3	Caracterización de los materiales preparados.	107
3.4	Estudios de adsorción de surfactantes aniónicos.	113
3.5	Comportamiento como adsorbentes.....	115
3.5.1	<i>Sólido MS-Im.</i>	115
3.5.2	<i>Sólido MS-Amina.</i>	116
3.5.3	<i>Sólido MS-Piridina.</i>	120
3.6	Estabilidad de los materiales.....	121
3.7	Ajuste de la respuesta como adsorbentes de los sólidos sintetizados a la isoterma de Langmuir.....	121
3.7.1	<i>Isoterma de Langmuir.</i>	121
3.7.2	<i>Aplicación del modelo de Lagmuir a los datos experimentales de adsorción.</i>	125
3.8	Cinética de adsorción.	128
3.9	Comparación entre los sólidos sintetizados y otros sólidos de la bibliografía.....	129
3.10	Conclusiones.	130

Capítulo 4. SISTEMAS NANOSCÓPICOS HÍBRIDOS CON PUERTAS MOLECULARES PARA LA DETECCIÓN COLORIMÉTRICA DE CARBOXILATOS DE CADENA LARGA Y SURFACTANTES ANIÓNICOS.....	135
4.1 Introducción.	135
4.2 Estrategias de diseño y síntesis de los sólidos sensores.....	139
4.3 Caracterización de los materiales híbridos.....	141
4.4 Estudios de liberación en presencia de carboxilatos.	147
4.4.1 Respuesta del sólido MS-Ru-Im.	147
4.4.2 Respuesta del sólido MS-Ru-Tio.	149
4.4.3 Respuesta del sólido MS-Ru-Ur.	151
4.4.4 Comparación de la respuesta de los sólidos MS-Ru-Im, MS-Ru-Tio, MS-Ru-Ur.	152
4.5 Cinética de liberación en presencia de carboxilatos.	153
4.6 Estudio de la interacción entre la unidad coordinante y los carboxilatos.	156
4.7 Estudio de la respuesta a otras especies aniónicas.	159
4.8 Análisis por componentes principales (PCA) de la respuesta colorimétrica de los diferentes sólido preparados.....	162
4.9 Aplicaciones como sensor para la detección de surfactantes aniónicos.	163
4.10 Estudios computacionales.	167
4.11 Conclusiones.	172
Capítulo 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	177
5.1 Técnicas de caracterización.	177
5.1.1 Técnicas de caracterización de los productos orgánicos sintetizados.	177
5.1.1.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	177
5.1.1.2 Espectrometría de Masas de Alta Resolución (HRMS).....	177
5.1.2 Técnicas de caracterización de los sólidos sintetizados.	178
5.1.2.1 Análisis Termogravimétrico (ATG).	178
5.1.2.2 Difracción de Rayos X de polvo (DRX).....	178
5.1.2.3 Isoterma de Adsorción-Desorción de Nitrógeno.	178
5.1.2.4 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	179
5.2 Reactivos y disolventes.	179
5.3 Síntesis de grupos orgánicos anclados a la superficie de los materiales mesoporosos.	181

5.3.1	<i>Síntesis del derivado de imidazolio: Cloruro de N-metil-N'-propiltrimetoxisililmidazolio.</i>	181
5.3.2	<i>Síntesis del derivado de tiourea: N-fenil-N'-[3-(triethoxisilil)propil]tiourea.</i>	182
5.3.3	<i>Síntesis del derivado de urea: N-fenil-N'-[3-(triethoxisilil)propil]urea.</i>	184
5.3.4	<i>Síntesis del derivado de piridina.</i>	185
5.4	<i>Síntesis y caracterización de los sólidos mesoporosos.</i>	187
5.4.1	<i>Síntesis del sólido MCM-41.</i>	187
5.4.2	<i>Caracterización del sólido MCM-41.</i>	188
5.5	<i>Síntesis de los materiales híbridos orgánico-inorgánico.</i>	193
5.5.1	<i>Síntesis del sólido SG-Im.</i>	193
5.5.2	<i>Síntesis del sólido SG-SO3.</i>	194
5.5.3	<i>Sólido MS-Im.</i>	196
5.5.4	<i>Sólido MS-Amina.</i>	197
5.5.5	<i>Sólido MS- Piridina.</i>	198
5.5.6	<i>Sólido MS-Ru-Im.</i>	199
5.5.7	<i>Sólido SF-Ru-Im.</i>	200
5.5.8	<i>Sólido SF-Im.</i>	201
5.5.9	<i>Sólido MS-Ru-Tio</i>	201
5.5.10	<i>Sólido MS-Ru-Ur.</i>	202
ANEXO I:		207
ANEXO II:		211

OBJETIVOS.

El objetivo principal de la presente tesis es el desarrollo de nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos y su posible uso en la detección colorimétrica y eliminación de aniones de interés medioambiental en aguas mediante combinación de conceptos de química supramolecular y la química de los materiales. Esto implica la síntesis y caracterización de los materiales, el diseño y estudio de los protocolos de detección o eliminación. De esta manera, se decidió centrar los objetivos en los siguientes puntos:

- 1- Desarrollo de un nuevo material híbrido orgánico-inorgánico para la determinación de surfactantes aniónicos que no implicara la utilización de disolventes clorados.
 - 1.1 - Funcionalización de una superficie silícea para facilitar la coordinación de los surfactantes y la posterior extracción de un colorante a dicho material.
 - 1.2 - Estudiar la respuesta del sólido y la influencia debida a la presencia de interferentes. Determinación de surfactantes en muestras reales.
- 2- Desarrollo de un método para la determinación de surfactantes catiónicos.
- 3- Desarrollo de un nuevo material híbrido orgánico-inorgánico para la eliminación de ciertas especies de interés en aguas naturales.
 - 3.1 - Funcionalización de un soporte tipo MCM-41 con diferentes grupos con capacidad de coordinar aniones para su utilización en la eliminación de ciertas especies de interés en las aguas naturales.
 - 3.2 - Estudio de las propiedades como adsorbentes de surfactantes aniónicos en agua de estos materiales sintetizados.

- 4- Desarrollo de una nueva puerta molecular.
 - 4.1 - Funcionalización de la superficie externa alrededor de los poros de un material mesoporoso con las unidades coordinantes adecuadas, como pueden ser la ureas, tioureas o grupos imidazol.
 - 4.2 - Estudio de la liberación de un colorante desde el interior de los poros del material en presencia de especies aniónicas.
 - 4.3 - Aplicación de la puerta molecular para la determinación de carboxilatos de cadena larga y surfactantes aniónicos.

ABREVIATURAS.

TEOS	tetraetilortosilicato
CTABr	bromuro de cetiltrimetilamonio
TEAH₃	trietilamina
LAS	sal sódica del ácido dodecilbenzenosulfónico
SLS	sodio lauril sulfato
CDBACl	cloruro de benzildimetilhexadecilamonio
TRITON X-100	<i>t</i> -octilfenoxipolietoxietanol
PB	“patent blue”
MB	azul de metileno
RUTENIO (II)	cloruro de tris(2,2' bipyridil)rutenio(II) hexahidrato $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Química supramolecular y el reconocimiento de iones.

La química, durante más de 150 años, ha desarrollado una amplia colección de métodos altamente sofisticados para la construcción de estructuras moleculares cada vez más complejas, mediante la formación o rotura de enlaces covalentes de una manera controlada y precisa. Así pues se ha establecido como la química del enlace covalente. Por encima de la química basada en las moléculas se encuentra la química supramolecular, cuyo objetivo es tener el control sobre el enlace intermolecular.¹ Las interacciones intermoleculares forman la base de los procesos altamente específicos de transporte, catálisis y reconocimiento que tiene lugar en los sistemas biológicos.

La química supramolecular es un campo de la ciencia, relativamente joven, altamente interdisciplinar que cubre características químicas, físicas y biológicas de especies químicas de una complejidad superior a las moléculas mismas, que están unidas y organizadas por medio de interacciones moleculares de enlace. Sus raíces se adentran en la química orgánica y los procedimientos sintéticos para la construcción molecular, en la química de coordinación y los complejos metal-ligando, en la química física por el estudio experimental y teórico de las interacciones, en la bioquímica y en la ciencia de los materiales.

¹ a) J-M Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Ed. VCH, **1995**. b) *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Vols 1, 2, Taylor & Francis Group, **2004**, **2005**. c) J. W. Steed, J. L. Astwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Hoboken, NJ, **2000**.

El objeto de estudio de la química supramolecular son las supermoléculas que poseen propiedades estructurales, conformacionales, termodinámicas, cinéticas y dinámicas bien definidas. Estas se caracterizan por la disposición espacial de sus componentes, su superestructura y por la naturaleza de los enlaces intermoleculares que mantiene unidos a todos los componentes. Uno de los campos más importantes dentro de la química supramolecular es el del reconocimiento molecular. Por reconocimiento molecular entendemos la coordinación selectiva de una molécula, que denominaremos receptor, con un sustrato determinado. La coordinación selectiva de un sustrato específico con su receptor da lugar a la supermolécula y encierra un proceso de reconocimiento molecular. Este concepto de reconocimiento molecular ha sido aplicado para la obtención de receptores capaces de coordinar selectivamente con cationes, aniones y, en menor medida, con moléculas neutras.

A la hora de diseñar un receptor adecuado para un ion determinado, habrá que tener en cuenta el tamaño, la carga, la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno, la geometría y la hidrofilia/lipofilia del ion. En base a eso, se han descritos multitud de receptores que presentan elevados grados de complementariedad con los sustratos y que en ocasiones consiguen imitar el comportamiento de los complejos sistemas biológicos mediante el control de las fuerzas intermoleculares. Se puede hacer una clasificación de los receptores atendiendo a su topología o en función de la especie química a la que coordinan.

Durante los últimos años ha habido un auge importante en el área de diseño y síntesis de receptores moleculares para su aplicación en diversos campos del reconocimiento molecular. Este desarrollo ha sido especialmente importante en el campo del reconocimiento de cationes², sobre todo alcalinos y alcalinotérreos, impulsado por el descubrimiento de los éteres corona a finales de los años 60 por Pedersen.³ Este autor observó que los éteres corona eran capaces de interaccionar con estos cationes tan débilmente coordinantes gracias a las

² a) L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 24, 197. b) B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 3. c) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1515.

³ C. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.

interacciones con los múltiples átomos de oxígeno presentes en la estructura de estos ligandos, en función del tamaño de la cavidad y número de heteroátomos del ligando y de la relación carga/radio del catión alcalino o alcalinotérreo. La Química de coordinación de aniones sin embargo recibió poca atención en los comienzos de la química supramolecular y sólo durante los últimos 20 años se ha dedicado un mayor esfuerzo al diseño de receptores para especies aniónicas.⁴

Existen diversas razones por las cuales el desarrollo de los sensores para aniones aún se encuentra retrasado con respecto al de los cationes. Una de ellas es que los aniones poseen un mayor tamaño que sus correspondientes cationes isoelectrónicos, por lo que la relación carga/radio es menor y como consecuencia, las interacciones electrostáticas serán por tanto menos efectivas. Por otra parte, los aniones pueden ser sensibles al pH, por lo que los receptores han de ser capaces de trabajar en la ventana de pH más adecuada para el anión de interés. Además, las especies aniónicas poseen un amplio rango de geometrías y por tanto se requiere un mayor grado de diseño y síntesis de los receptores para la complementariedad de la unión anión-receptor. Por último, los disolventes próticos presentan un problema importante, ya que pueden formar enlaces de hidrógeno con los aniones, por lo que el receptor habrá de competir eficazmente con la solvatación de la especie aniónica. Esto hace que en muchos casos no sea posible el reconocimiento de los aniones en medio acuoso.

1.2 Sensores Químicos Moleculares.

Una de las aplicaciones del diseño de receptores es su empleo para el desarrollo de *sensores químicos moleculares*. Un sensor molecular se define como una especie capaz de coordinar selectivamente con un sustrato e informar de su reconocimiento mediante la emisión de una señal. Un buen sensor debe cumplir una serie de condiciones; por un lado el reconocimiento ha de ser selectivo, reversible y por otro de aplicación práctica en tiempo real. Por todo ello, el reconocimiento molecular por medio de interacciones débiles intermoleculares es

⁴ a) *Supramolecular Chemistry of Anions*, Eds. A. Bianchi, K. Browman-James, E. García-España, VCH, 1997. b) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 486. c) R. Martínez-Mánez, F. Sancenón, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 4419.

por tanto fundamental para el diseño de sensores que trabajarán de una forma reversible, selectiva y práctica.

Los sensores químicos moleculares generalmente se componen de dos unidades:

- Una *unidad emisora*, que actúa como transductora de la señal. Es decir, informa del proceso de reconocimiento que tiene lugar a nivel molecular mediante la emisión de una señal bien óptica (cambios de absorbancia o fluorescencia) inducidos por la coordinación del ión o hésped o bien electroquímica.

- Una *unidad receptora*, que se encarga del reconocimiento y que va a ser la responsable de la eficiencia del proceso de enlace con el sustrato. Esta eficiencia en el proceso de reconocimiento va a depender de las características del receptor y del ión o hésped.

El reconocimiento molecular se basa en principios de complementariedad entre receptor y sustrato. Durante los últimos años ha habido un desarrollo espectacular en el área del diseño y síntesis de receptores moleculares para aplicación en áreas muy diversas.

Los sensores moleculares ópticos generalmente requieren una instrumentación sencilla y en la actualidad fácilmente accesible para cualquier laboratorio, emplean métodos de detección no destructivos y requieren poca cantidad de muestra, además en algunos casos permiten operar *in situ* y realizar medidas en tiempo real.

Las técnicas basadas en fluorescencia se caracterizan por un elevado grado de especificidad (por la posibilidad de elección de la longitud de onda de excitación y emisión), permite al usuario acceder a una información abundante (multiparamétrica) y son métodos altamente sensibles. Además, presentan una mejor sensibilidad y por tanto permite detectar límites de detección más bajos que por ejemplo con las técnicas colorimétricas. En el caso de los sensores colorimétricos el cambio de color inducido por la coordinación del ion puede ser

apreciable a simple vista, por lo que pueden emplearse para determinaciones cualitativas rápidas.

1.3 Materiales híbridos orgánico-inorgánico.

Como se ha comentado anteriormente, dentro de la química supramolecular un campo de interés es la obtención de sensores químicos altamente selectivos. Esta alta selectividad es en ocasiones muy difícil de alcanzar mediante procedimientos sintéticos normales, por ello en los últimos años se han empezado a mezclar conceptos de química supramolecular con la química de los materiales inorgánicos con el objetivo de obtener materiales híbridos sensores con mejores selectividades y aplicabilidad. En estos materiales híbridos no sólo es posible controlar el tamaño, la forma o el área superficial sino que permiten un control de las propiedades químicas y físicas de la superficie. Así se abre la posibilidad de preparar “materiales a la carta” aplicables a cualquier área científica.

La incorporación de los sensores en superficies sólidas presenta diversas ventajas respecto al reconocimiento en disolución, ya que los ligandos pueden alinearse en una disposición paralela formando monocapas más o menos densas. Como consecuencia de dicha ordenación se produce una restricción de movimiento y la aparición de procesos colectivos inducidos por la preorganización que favorecen el reconocimiento. Además, sobre los materiales inorgánicos se pueden llevar a cabo sucesivas etapas de funcionalización, lo que permite introducir funcionalidades diferentes en un mismo material y así cambiar sus propiedades. Si fuera posible que el sistema en cuestión fuera reversible, se podría incluso reutilizar varias veces sin perder sus propiedades en cuanto al reconocimiento.

Una vía especialmente apasionante dentro del campo de los materiales híbridos orgánico-inorgánico, a menudo relacionado con la implicación de dimensiones nanoscópicas, es el diseño de nuevos protocolos supramoleculares de señalización. Este último término hace referencia a un proceso físico-químico que se genera como respuesta al reconocimiento de, por ejemplo, una especie

particular y que puede ser detectada por un cambio de un cierto parámetro como un movimiento o cambio de intensidad de color, fluorescencia o una onda redox.

El proceso de señalización supramolecular comprende por tanto dos pasos: (i) coordinación selectiva de una especie en la unidad coordinante y (ii) transducción de este hecho por la modulación de un proceso físico o químico dentro de la sonda. Tradicionalmente, este concepto general de señalización supramolecular ha sido aplicado para el desarrollo de quimiosensores cromo-fluorogénicos siguiendo la aproximación “unidad coordinante-unidad indicadora”. Aunque este protocolo presenta muchas características atractivas, tal como la posibilidad de desarrollar un quimiosensor hecho a medida para cierta especie de interés también tiene algunas limitaciones, especialmente con respecto a la amplificación de la señal y con la dificultad de conseguir un patrón de reconocimiento para pequeñas moléculas orgánicas de interés. En un intento de superar estas limitaciones, se han descrito nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánico para aplicaciones de señalización. Como podemos ver a continuación, estos sistemas híbridos normalmente aprovechan la combinación de los materiales inorgánicos con los principios clásicos supramoleculares. En el reconocimiento de varios aniones,^{5,6} cationes⁷ y especies neutras^{8,9} este simple concepto permite crear sistemas híbridos que responden a analitos de interés para los cuales la selectividad es más alta que la conseguida por otros métodos convencionales.

Los casos discutidos en los siguientes apartados sugieren que la combinación acertada de los principios supramoleculares y las estructuras sólidas conduce a estrategias sinérgicas originales con una adecuación sin precedentes de las propiedades de los sólidos y por tanto a nuevas perspectivas de aplicabilidad de conceptos supramoleculares en relación con la señalización. Se prestará especial atención a los casos donde la combinación funcional de las herramientas de la química supramolecular tradicional como la topología y la disposición de grupos

⁵ *Top. Curr. Chem.*, Ed I. Stibor, **2005**, 255.

⁶ *Coord. Chem. Rev.*, Ed P. A. Gale, **2006**, 250.

⁷ J. F. Callan, A. P. de Silva, D. C. Magri, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 8551.

⁸ G. J. Mohr, *Sens. Actuators B*, **2005**, 107, 2.

⁹ G. J. Mohr, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1082.

funcionales con estructuras sólidas preorganizadas dio como resultado un sistema que es capaz de mostrar un aumento en la respuesta o la selectividad.

En los próximos apartados no se tratará sobre la síntesis y caracterización de estructuras híbridas^{10,11,12,13} o la aplicación de los materiales híbridos en campos clásicos como separación/extracción, catálisis o fisisorción,^{14,15} sino que se pondrán de relieve nuevos conceptos funcionales de señalización teniendo mejores niveles de comportamiento o sofisticación.^{16,17,18,19,20,21,22,23} Se prestará especial atención a los sistemas híbridos que muestren claramente efectos sinérgicos funcionales que no se encuentran en sistemas con sólo una base molecular o usando sólidos nanoscópicos no modificados.

1.4 Materiales híbridos orgánico-inorgánico funcionales en superficies 2D.

1.4.1 Nanopartículas de oro.

Uno de los caminos para obtener materiales híbridos a escala nanoscópica es organizar, por medio de un proceso de anclaje, ciertas unidades moleculares funcionales en la superficie de estructuras inorgánicas nanoscópicas como son las nanopartículas. De hecho, los procesos de funcionalización de estas superficies (típicamente oro o sílice como se verá más tarde) es hoy bien conocido y por tanto es posible elegir un gran número de sistemas comercialmente disponibles para la modificación química de las superficies con varios grupos orgánicos diferentes. Desde un punto de vista supramolecular, se observa tras la funcionalización con

¹⁰ S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6282.

¹¹ A. Vinu, K. Z. Hossain, K. Ariga, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2005**, *5*, 347.

¹² F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3216.

¹³ S. Daniel, T. P. Rao, K. S. Rao, S. U. Rani, G. R. K. Naidu, H. Y. Lee, T. Kawai, *Sens. Actuators B*, **2007**, *122*, 672.

¹⁴ D. M. Ford, E. E. Simanek, D. F. Shantz, *Nanotechnology*, **2005**, *16*, S458.

¹⁵ L. He, C. S. Toh, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *556*, 1.

¹⁶ G. Cooke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4860.

¹⁷ E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *45*, 6042.

¹⁸ A. Verma, V. M. Rotello, *Chem Commun.*, **2005**, 303.

¹⁹ U. Drechsler, B. Erdogan, V. M. Rotillo, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 5570

²⁰ A. B. Descalzo, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5924.

²¹ F. Mancin, E. Rampazzo, P. Tecilla, U. Tonellato, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1844.

²² I. Willner, B. Basnar, B. Willner, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 702.

²³ L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Grego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 993.

unidades coordinantes específicas de la superficie un aumento del reconocimiento de la especie de interés. Esto deriva de la preorganización de las unidades coordinantes que da como resultado una significativa mejora de la coordinación en la superficie en términos de constantes de unión, si estas son comparadas con las del receptor libre en disolución. Se han descrito ejemplos del aumento de reconocimiento asistido por la superficie principalmente para nanopartículas de oro (AuNPs) conteniendo los ligandos adecuados. Un esquema general de la coordinación de especies con nanopartículas que presentan la superficie funcionalizada es el que se muestra en la Figura 1.1.

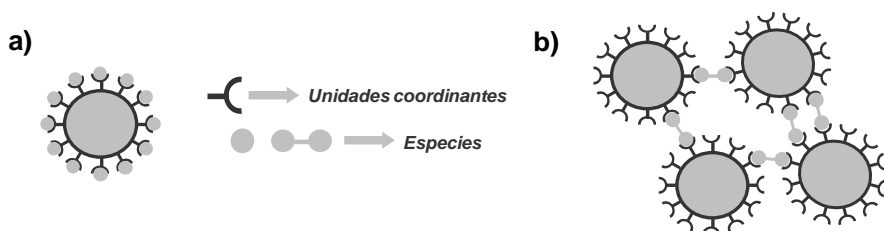


Figura 1.1 Representación esquemática de nanopartículas de oro (AuNPs) funcionalizadas: a) NPs con una alta densidad de unidades coordinantes en su superficie y b) coordinación multidentada con NPs.

Este aumento de la coordinación con la especie de interés por preorganización de las unidades coordinantes en la superficie se observa en un ejemplo de Beer y colaboradores, quienes preparan unas nanopartículas híbridas de oro funcionalizadas con metaloporfirinas de zinc (Figura 1.2, a).²⁴ Estas AuNPs híbridas coordinan aniones cloruro y dihidrógeno fosfato en DMSO con unas constantes de asociación ($\log K$) de 4.3 y 4.1, respectivamente. Estas constantes de asociación son dos órdenes de magnitud superiores a las obtenidas para las metaloporfirinas libres en presencia de cloruros (< 2) y dihidrógeno fosfato (2.5). El mismo efecto se observa en AuNPs funcionalizadas con derivados de calix[4]arenos y sales de amonio cuaternario (Figura 1.2, b).²⁵ Los calix[4]arenos son anclados a la superficie de las nanopartículas mediante el uso de cadenas de alcanotiol, en este caso de dos longitudes de cadena diferentes y se preparan

²⁴ P. D. Beer, D. P. Cormode, J. J. Davis, *Chem. Commun.*, **2004**, 414.

²⁵ A. Arduini, D. Demuru, A. Pochini, A. Secchi, *Chem. Commun.*, **2005**, 645.

nanopartículas híbridas con dos cantidades diferentes de calix[4]arenos unidos. Las valoraciones realizadas mediante ^1H -RMN en cloroformo de los diferentes juegos de nanopartículas híbridas preparadas con cationes de amonio cuaternario muestra que dicha coordinación es más fuerte que cuando se encuentran los calix[4]arenos en disolución. Los autores también observaron que la eficiencia en la coordinación fue mejorada cuando aumentaron el número de unidades de calix[4]arenos. El aumento en la longitud del espaciador entre la superficie de AuNP y los calix[4]arenos también conduce a una mejora considerable en el reconocimiento en disolventes de polaridad media como el cloroformo. En un trabajo más reciente, los mismos autores preparan unas nanopartículas híbridas funcionalizadas con alcanotioles que contienen calix[4]arenos y sulfanilalquil oligo(etileno glicol) que funciona en medios acuosos.²⁶

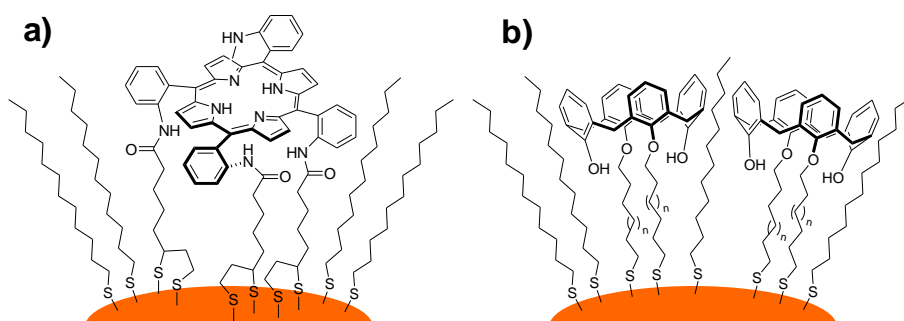


Figura 1.2 Representación esquemática de las nanopartículas de oro funcionalizadas con a) metaloporfirinas y b) calix[4]arenos.

Dicho aumento de las características de reconocimiento es debido básicamente a factores entrópicos relacionados con la preorganización de las unidades coordinantes en la superficie que reduce la flexibilidad conformacional de los receptores y aumenta su concentración efectiva en la superficie, que da como resultado un extraordinario aumento de las características de reconocimiento. Desde el punto de vista molecular, la funcionalización de la superficie crea un entorno de coordinación multidentada que manifiesta una ventaja en relación a la

²⁶ T. R. Tshikhudo, D. Demuru, Z. Wang, M. Brust, A. Secchi, A. Anduini, A. Pochini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2913.

coordinación cuando se compara con el receptor molecular. Este efecto ha sido también llamado “efecto quelato de superficie” y no es la única característica de las superficies funcionalizadas con unidades coordinantes, ya que han sido descritas también en la coordinación con dendrímeros que muestran un “efecto dendrítico positivo” el cual está relacionado con la capacidad de los dendrímeros de conseguir un mejor reconocimiento en cuanto aumenta la generación de los dendrímeros.²⁷

Las nanopartículas de oro no sólo favorecen el reconocimiento sino que tienen capacidad de mostrar cambios notables tras procesos de agregación inducidos por alguna especie de interés. La modulación del color observada tras la agregación es debida al acoplamiento de los dipolos que da como resultado un desplazamiento de la banda del plasmon hacia el rojo cuando la distancia interpartícula en los agregados disminuye menos que el promedio de los radios de las partículas.^{28,29} Basándose en este fenómeno, se ha empezado a utilizar las AuNPs en protocolos de detección de analitos por agregación/desagregación. Centraremos la atención en trabajos relacionados con la detección de analitos inorgánicos o pequeñas-moléculas, es decir relacionados con los principios de la química supramolecular.

La base del funcionamiento se muestra en el siguiente ejemplo diseñado para la detección de K^+ y Na^+ . Las AuNPs son funcionalizadas con el compuesto 15-corona-5 que contienen grupos alcanotiol para la detección de K^+ . Tras la adición sobre las AuNPs funcionalizadas de una disolución de K^+ , se forman complejos 2:1 tipo sándwich, dando como resultado la agregación de AuNPs y un cambio de color de las mismas de rojo a azul. Este sistema de detección evita la interferencia debida al catión Na^+ ya que este no tiene tendencia a formar complejos tipo sándwich y no induce la agregación (Figura 1.3). Los mismos autores mejoraron el sistema mediante el coanclaje sobre AuNPs del ácido tióctico y el compuesto 15-corona-5 con grupos alcanotiol para la detección de K^+ , o el compuesto 12-corona-4 para Na^+ . Aparentemente, la introducción de funciones de carboxilato aumentó

²⁷ D. Astruc, M.-C. Daniel, J. Ruiz, *Chem. Commun.*, **2004**, 2637.

²⁸ M. -C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293.

²⁹ U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, **1998**.

mucho la unión del catión por fuerzas electrostáticas cooperativas. Ambos materiales son también analizados bajo condiciones realistas para la detección colorimétrica de K^+ y Na^+ en muestras de orina.^{30,31}

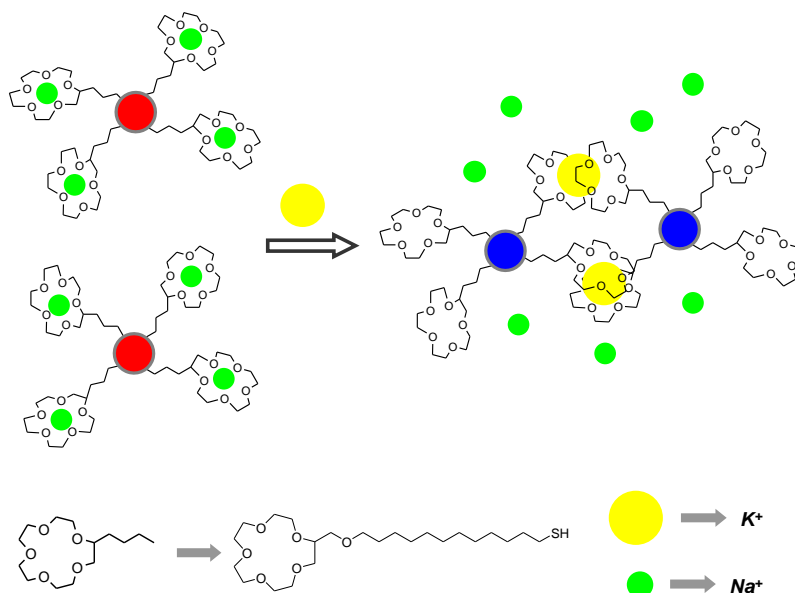


Figura 1.3 Agregación selectiva inducida por el catión potasio de las AuNPs funcionalizadas con grupos tioéter corona por formación de complejos tipo sándwich.

Los mismos autores también usan AuNPs funcionalizadas con ácido tióctico y 15-corona-5 que contienen grupos alcanotiol para la detección colorimétrica del catión metálico tóxico Pb^{2+} en mezclas metanol:agua. Es este medio, las AuNPs funcionalizadas se agregan debido probablemente a la aparición de interacciones por enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos terminales de la superficie. La adición de Pb^{2+} da como resultado la coordinación de dicho catión con el éter corona y por tanto la dispersión debido a la repulsión electrostática entre las

³⁰ S. -Y. Lin, S. -W. Liu, C. -M. Lin, C. -H. Chen, *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 330.

³¹ S. -Y. Lin, C. -H. Chen, M. -C. Lin, H. F. Hsu, *Anal. Chem.*, **2005**, 77, 4821.

cargas positivas de las nanopartículas.³² Se han descrito algunos otros ejemplos para otros cationes metálicos tóxicos como es el catión Hg^{2+} .³³

El uso de AuNPs funcionalizadas para la detección de aniones es menos común. Un ejemplo muestra que la adición de ciertos aniones causan un cambio drástico en la banda del plasmon (disminuye la intensidad y ligero desplazamiento hacia las longitudes de onda del rojo) de nanopartículas de oro funcionalizadas con amidas por formación de enlaces de hidrógeno entre los aniones y los ligandos amida de la superficie de las partículas. Los autores observan un efecto de amplificación química notable y una disminución del límite de detección de alrededor de tres ordenes de magnitud para dichos aniones si se relaciona con lo esperado para el receptor libre.³⁴ En un trabajo relacionado, Kubo y colaboradores usan AuNPs recubiertas de isotiuronio-alcanotiol para la detección selectiva de aniones como el acetato y el HPO_4^{2-} en disoluciones metanol:agua.³⁵

1.4.2 **Nanopartículas de sílice.**

Algunos de los ejemplos descritos en esta introducción muestran un claro efecto de amplificación de la señal derivada de una respuesta colectiva de los grupos anclados. Un ejemplo ilustrativo de este efecto fue descrito por Montalti y colaboradores, quienes presentaron unas nanopartículas de sílice con grupos dansilo anclados en la superficie como sensor de pH.³⁶ La protonación de unas pocas unidades de dansilo presentes da como resultado una importante desactivación de la fluorescencia no sólo de los grupos protonados sino también de grupos no protonados de los alrededores lo que deriva en claros signos de amplificación química. A su vez, Montalti y colaboradores desarrollaron otro ejemplo representativo usando nanopartículas de sílice funcionalizadas con una dansilopoliamina anclada como unidad indicadora y coordinante.³⁷ En este caso en el material híbrido, la adición de los iones metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} dan como

³² S. -Y. Lin, S. H. Wu, C. -H. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4948

³³ C. -C. Huang, H. -T. Chang, *Chem. Commun.*, **2007**, 1215.

³⁴ S. Watanabe, M. Sonobe, M. Arai, Y. Tazume, T. Matsuo, T. Nakamura, K. Yoshida, *Chem. Commun.*, 2002, 2866.

³⁵ Y. Kubo, S. Uchida, Y. Kemmochi, T. Okubo, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 4369.

³⁶ M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, G. Falini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13540.

³⁷ M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2810.

resultado una fuerte desactivación de la fluorescencia en concentraciones nanomolares ya que la coordinación induce la desactivación de la fluorescencia en otras muchas sondas en los alrededores más próximos. El aumento en la señalización esta demostrado por el hecho que un simple Cu^{2+} es capaz de causar una disminución en la fluorescencia, efecto producido por la desactivación de 13 unidades de dansilo de la superficie.

Desde un punto de vista supramolecular, aparecen efectos cooperativos adicionales asociados con el anclaje independiente de unidades coordinantes y unidades indicadoras en las proximidades de la superficie del soporte. Esto permite la coordinación de las especies de interés en las unidades coordinantes que inducen a su vez una desactivación del fluoróforo que esta cercano a su posición sobre la superficie silíceo (Figura 1.4). Esta aproximación permite una fácil selección de la proporción ligando-fluoróforo para optimizar la respuesta final del conjunto. Además, como muestran otros ejemplos de este capítulo, esta aproximación vence problemas sintéticos conectados con la preparación convencional de receptores complejos y, al mismo tiempo, proporciona un método superficial para el uso de estrategias combinatorias y la selección de moléculas comercialmente disponibles o de fácil síntesis para la preparación de sondas.

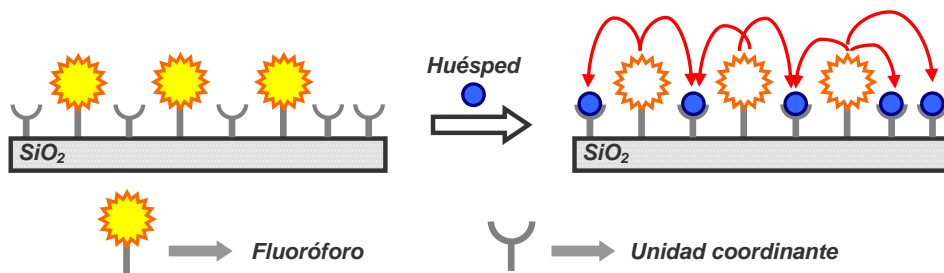


Figura 1.4 Una superficie difuncionalizada asegura la proximidad espacial necesaria para la comunicación entre las unidades coordinantes y los fluoróforos. Las flechas rojas indican la desactivación inducida por la presencia del huésped.

Esta estrategia ha sido usada por Tecilla y Tonellato para el desarrollo de un sensor fluorimétrico para Cu^{2+} . En este caso los autores usan nanopartículas funcionalizadas con ligandos para la coordinación selectiva de Cu^{2+} y colorantes

fluorescentes.³⁸ La coordinación de Cu^{2+} en los ligandos anclados conduce a una desactivación fuerte de la fluorescencia, permitiendo la detección de Cu^{2+} en disoluciones DMSO-agua en concentraciones por debajo del nivel nanomolar. Como en el caso anterior, los autores también confirman que la coordinación de un simple ión metálico conduce a la desactivación de más de 10 grupos fluorescentes alrededor de la unidad receptora, produciendo una amplificación de la señal.

Una variación de esta aproximación es el uso de nanopartículas de sílice dopada con dansilo sintetizadas por cocondensación de tetraetoxisilano y el derivado dansilo trietoxisilano. La adición de Cu^{2+} da como resultado la coordinación del metal con los grupos silanol de la superficie e inducen la desactivación de fluorescencia de los dansilos anclados en la nanopartícula.³⁹ Un método similar ha sido también usado en films de sol-gel.⁴⁰ El efecto del aumento de la señal por la preorganización independiente de los ligandos y las unidades indicadoras no es único de las nanopartículas de sílice ya que han detectado efectos similares en nanopartículas poliméricas,⁴¹ sistemas micelares,⁴² y en superficies extendidas como en monocapas bifuncionalizadas autoensambladas o films Langmuir-Blodgett.⁴³

1.4.3 Monocapas autoensambladas (SAMs)

Las SAMs en oro o vidrio son ejemplos interesantes de superficies 2D bifuncionalizadas donde la preorganización direccional facilita la comunicación entre las unidades coordinantes y las subunidades indicadoras de manera similar a la descrita anteriormente para las nanopartículas de sílice. En este sentido, cabe destacar el trabajo realizado por Crego-Calama y Reinhoudt que ha conducido al

³⁸ E. Rampazzo, E. Brasola, S. Marcuz, F. Mancin, P. Tecilla, U. Tonellato, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2687.

³⁹ M. Arduini, S. Marcuz, M. Montolli, E. Rampazzo, F. Mancin, S. Gross, L. Armelao, P. Tecilla, U. Tonellato, *Langmuir*, **2005**, *21*, 9314.

⁴⁰ M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, G. Battistini, S. Marcuz, F. Mancin, E. Rampazzo, U. Tonellato, *Langmuir*, **2006**, *22*, 5877.

⁴¹ R. Méallet-Renault, R. Pansu, S. Amigoni-Gerbier, C. Larpent, *Chem. Commun.*, **2004**, 2344.

⁴² E. L. Doyle, C. A. Hunter, H. C. Philips, S. J. Webb, N. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4593.

⁴³ Y. Zheng, J. Orbulescu, X. Ji, F. M. Andreopoulos, S. M. Pham, R. M. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2680.

desarrollo de materiales quimiosensores para cationes y aniones, mediante el uso de la aproximación combinada entre las monocapas de vidrio funcionalizadas con diferentes grupos fluorescentes y a su vez con cierto tipo de unidades de coordinación.

En un primer trabajo, los autores utilizaron unas monocapas autoensambladas con dos sondas colorimétricas (dansilo y cumarina) y ciertas unidades de coordinación (amina, amida y urea) en vidrio para la detección de iones metálicos en disolventes orgánicos como se muestra en la Figura 1.5.⁴⁴ La respuesta fluorescentes de esta familia de SAMs bifuncionalizadas son similares y la adición de los cationes Pb^{2+} , Zn^{2+} y Ca^{2+} induce diferentes grados de desactivación de la emisión. En concreto, la adición de Pb^{2+} , Zn^{2+} y Ca^{2+} en monocapas bifuncionalizadas conteniendo unidades fluorescentes de dansilo y amina como unidad coordinante induce diferentes grados de desactivación de la fluorescencia, la más importante observada con el Pb^{2+} (92%). Cambiando a monocapas funcionalizadas con fluoróforos de cumarina y grupos amida como unidades coordinantes se observa nuevamente la máxima desactivación tras la adición de Pb^{2+} . Un comportamiento diferente se obtiene con una SAM funcionalizada con cumarina y grupos amino como unidades coordinantes, ya que muestra un aumento de la intensidad de emisión del 20% tras la adición de Zn^{2+} . El comportamiento de los dos fluoróforos depende de la elección de las unidades coordinantes que en conjunto muestran una respuesta colectiva.

⁴⁴ M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1171.

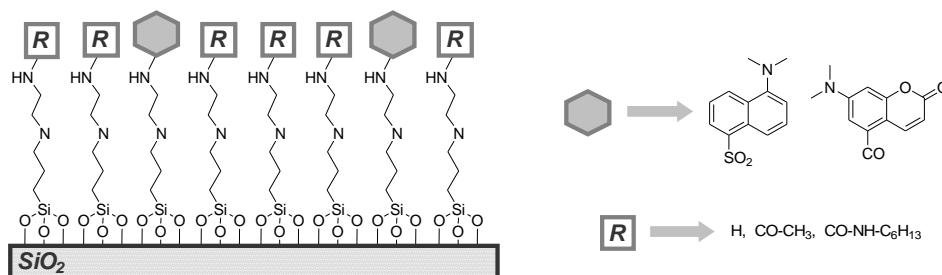


Figura 1.5 Representación esquemática de una monocapa autoensamblada con dos grupos fluorescentes y ciertas unidades coordinantes sobre vidrio útil para la detección de iones metálicos en disolventes orgánicos.

Siguiendo la misma aproximación presentadas anteriormente, se han desarrollado nuevas SAMs para la detección fluorescente de la presencia tanto de iones metálicos (Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} y Ca^{2+}) como aniones (AcO^- , NO_3^- , H_2PO_4^- y HSO_4^-) en disolventes orgánicos.⁴⁵ Las monocapas de vidrio son primero funcionalizadas con N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina y en segundo lugar con unidades fluorescentes (5-(y 6-)carboxitetrametilrodamina (TAMRA) y lisamina) y coordinantes (amino, aril-urea, alquil-urea, aril-amida, alquil-amida, sulfonamida, urea y tiourea). Dependiendo del fluoróforo y de la unidad coordinante usada, se observa una importante desactivación ó aumento de la intensidad de emisión tras la adición de los iones metálicos. Como tendencia general, la adición de Cu^{2+} y Co^{2+} induce desactivación, mientras que la adición de Pb^{2+} y Ca^{2+} induce un moderado aumento de la intensidad de emisión.

Para evaluar la aplicación potencial de tales microensayos en muestras acuosas reales, los mismos autores prepararon una biblioteca de SAMs sobre vidrio conteniendo diferentes unidades coordinantes fluoróforas.⁴⁶ Los materiales son evaluados estudiando los cambios en la intensidad de fluorescencia tras la adición de disoluciones acuosas de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} . Las SAMs modificadas son preparadas en tres pasos, (i) síntesis de monocapas con grupos amino terminales

⁴⁵ L. Basabe-Desmouts, J. Beld, R. S. Zimmerman, J. Hernando, P. Mela, M. F. García Parajó, N. F. van Hulst, A. van den Berg, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7293.

⁴⁶ R. Zimmerman, L. Basabe-Desmouts, F. van der Baan, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2772.

por funcionalización de sustratos de vidrio con 1-ciano-11-triclorosililundecano seguido de la reducción del grupo ciano, (ii) inmovilización del fluoróforo sobre la monocapa con grupos amino terminales por reacción con cloruro de dansilo, ácido 7-dimetilaminocumarin-4-acético succinimidil ester y 5-(y 6-)-carboxitetrametilrodamina succinimidil ester (5(6)-TAMRA, SE) y (iii) inmovilización de las unidades coordinantes en la superficie por reacción de las SAMs preparadas en el segundo paso con cloruro de benzenosulfonil (produciendo una unidad aril-sulfonamida) o 4-isopropilfenilisocianato (produciendo una unidad aril-urea). Se prepararon nueve SAMs fluorescentes por este procedimiento y se analizó su respuesta para iones metálicos a concentraciones submilimolar en agua. Ninguna de las SAMs resultó ser selectiva porque todos los iones metálicos conducen a diferentes grados de desactivación. Sin embargo, se obtuvo un patrón de reconocimiento para cada uno de los iones metálico.

1.4.4 “Quantum dots” (QDs)

Otro tipo de nanopartículas inorgánicas que han recibido una atención exponencialmente creciente en los últimos años son los “quantum dots” (QDs).^{47,48,49} Los QDs son nanopartículas semiconductoras constituidos por entre 100 y 100000 átomos con un diámetro entre 2 y 10 nm. Debido a su pequeño tamaño los QDs muestran propiedades ópticas que están localizadas entre las de las moléculas discretas y los semiconductores. El confinamiento de los electrones en un cierto tamaño pequeño puede ser explicado teóricamente mediante un modelo químico cuántico general de partícula en una caja. El modelo predice que la diferencia en energía entre el orbital de valencia discreto más alto ocupado y el más bajo desocupado y la banda de conducción (equivalente al HOMO y LUMO) depende del tamaño de la caja. Por ejemplo, una disminución en el tamaño de partícula conduce a un aumento de la separación HOMO_LUMO y el desplazamiento de la posición de la banda hacia longitudes de onda más cortas (desplazamiento hipsocrómico). Además, los QDs generalmente muestran un espectro de absorción intenso y muy ancho y a su vez un espectro de emisión muy

⁴⁷ J. Stangl, V. Holý, G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.*, **2004**, 76, 725.

⁴⁸ C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1025.

⁴⁹ A. L. Rogach, A. Eychemüller, S. G. Hickey, S. V. Kershaw, *Small*, **2007**, 3, 536.

estrecho. Son muy recientes los trabajos en los que los QDs se usan como sensores ópticos.^{50,51,52,53} Además, en muchos casos los QDs son usados como etiquetas “pasivas” en formación de imágenes, diagnósticos y ensayos bioanalíticos,^{54,55,56,57} pero casi nunca han sido usados como nanopartículas funcionales activas en el sentido que son comúnmente usadas las AuNPs, vistas anteriormente.

El uso más común de QDs como quimiosensor implica el hecho de que la emisión de los QDs es muy sensible a cambios en su superficie que puede ocurrir por ejemplo vía coordinación o sustitución de los átomos de Cd por otros cationes metálicos. Por ejemplo, He y colaboradores han descrito el uso de QDs de CdSe modificado con ácido mercaptoacético para la determinación selectiva de Ag^+ vía la desactivación de la fluorescencia a 543 nm y aumento en el rango de 570-700 nm. Estos cambios en las propiedades de emisión de los QDs son atribuidas al desplazamiento químico de Cd^{2+} por iones Ag^+ en la superficie debido a la baja solubilidad de Ag_2Se .⁵⁸ Un ensayo similar fue recientemente realizado para Cu^{2+} usando QDs de CdSe/CdS modificados con grupos mercaptoetanol. La detección depende de la unión de Cu^{2+} sobre la superficie de los QDs, dando como resultado un desplazamiento químico de Cd^{2+} y la formación de CuSe .⁵⁹

Algunos ensayos con QDs implican la coordinación de iones metálicos con las moléculas ancladas en el recubrimiento. Por ejemplo, han sido usados QDs de CdTe con ácido 3-mercaptopropionico para la detección selectiva de Cu^{2+} . La señal es una desactivación parcial tras la coordinación del metal en la superficie

⁵⁰ J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Trends Anal. Chem.*, **2006**, 25, 207

⁵¹ J. M. Costa-Fernández, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 384, 37.

⁵² D. M. Willard, T. Mutschler, M. Yu, J. Jung, A. V. Orden, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 384, 564.

⁵³ J. F. Callan, A. P. de Silva, R. C. Mulrooney, B. Mc Caughan, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **2007**, 58, 257.

⁵⁴ X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science*, **2005**, 307, 538.

⁵⁵ I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 435.

⁵⁶ Y. Zhong, N. Kaji, M. Tokeshi, Y. Baba, *Expert Rev. Proteomics*, **2007**, 4, 565.

⁵⁷ Z. B. Li, W. Cai, X. Chen, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**, 7, 2567

⁵⁸ J. -G. Liang, X. -P. Ai, Z. -. He, D. -. Pang, *Analyst*, **2004**, 129, 619.

⁵⁹ Y. Lai, Y. Yu, P. Zhong, J. Wu, Z. Long, C. Liang, *Anal. Lett.*, 2006, 39, 1201

funcionalizada.⁶⁰ Un segundo ejemplo fue descrito por Gattás-Asfura y Leblanc quienes diseñaron QDs de CdS recubiertos con un pentapéptido. Este sistema muestra una elevada selectividad frente a Cu^{2+} y Ag^+ en presencia de otros iones metálicos biológicamente importantes. Los autores describen que la complejación de sólo uno en la superficie de los péptidos fue necesaria para la desactivación significativa de la luminiscencia, mostrando claras propiedades de amplificación de la señal.⁶¹ En contraste con la detección de iones metálicos, los QDs no han sido apenas usados para la detección de aniones. En esta dirección, Sanz-Medel y colaboradores⁶² desarrollan QDs de CdSe funcionalizados con *tert*-butil-N-(2-mercaptoetil)-carbamato para la detección selectiva y sensible de cianuro en metanol vía desactivación luminiscente. En una ampliación del trabajo, los autores preparan CdSe QDs solubles en agua recubiertos de 2-mercaptoetano sulfonato para la detección nuevamente de cianuro en medio acuoso.⁶³ QDs de CdSe que contienen polifosfatos han sido descritos también para la detección óptica de yoduro.⁶⁴

En otro ejemplo, Kim y colaboradores muestran como la combinación de algunos tipos de nanopartículas pueden ser ampliamente usadas en el diseño de nuevos protocolos de detección. Diseñaron un ensayo de inhibición FRET para determinar la concentración de avidina en disolución con AuNPs y QDs.⁶⁵ Se trata de QDs funcionalizados con estraptavidina que interacciona con AuNPs funcionalizadas con biotina a través de la química ampliamente conocida de la interacción estreptavidina-biotina. Este sistema no es luminiscente debido a la interacción FRET entre QDs y AuNPs. La adición de avidina al conjunto causa un aumento gradual en la luminiscencia porque las AuNPs son desplazadas de los QDs como consecuencia de las interacciones avidita-biotina (Figura 1.6).

⁶⁰ C. Bo, Z. Ping, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 381, 986.

⁶¹ K. M. Gattás-Asfura, R. M. Leblanc, *Chem. Común.*, **2003**, 2684.

⁶² W. J. Jin, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 552, 1.

⁶³ W. J. Jin, T. Fernández-Argüelles, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Chem. Común.*, **2005**, 883.

⁶⁴ J. R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, C. J. Murthy, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7613.

⁶⁵ E. Oh, M. -Y. Hong, D. Lee, S. -H. Nam, H. C. Yoon, H. -S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3270.

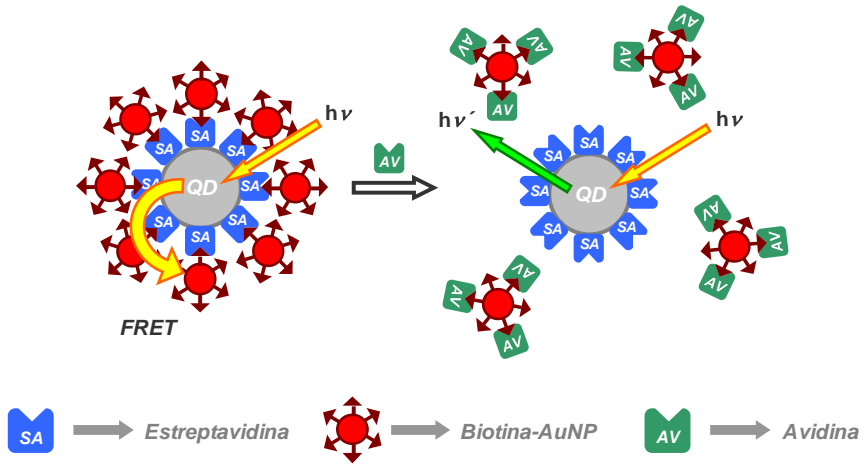


Figura 1.6 Representación esquemática del ensayo de inhibición basado en la desactivación luminiscente de la estreptavidina (SA) inmovilizada sobre QDs con AuNPs funcionalizadas con biotina. AV es la avidina que se añade

1.5 Materiales mesoporosos.

Un gran número de procesos y reacciones químicas de interés tiene lugar en la interfase entre un medio líquido y un sólido poroso, y el resultado final de la interacción entre ambos depende, en gran medida, de las características del sistema sólido. Este hecho ha conducido al desarrollo de metodologías específicas para la síntesis de materiales con la porosidad adecuada para la función que se desea que cumplan.

Existe una gran variedad de esqueletos inorgánicos porosos. Según la IUPAC se pueden clasificar según su tamaño de poro en:

- Microporos → diámetro de poro entre 0.2 y 2.0 nm
- Mesoporos → diámetro de poro entre 2.0 y 50.0 nm
- Macroporos → diámetro de poro superior a 50.0 nm.

Las zeolitas son sólidos microporosos que presentan una serie de propiedades macroscópicas íntimamente relacionadas con su estructura, que las han convertido en materiales de gran interés en campos como la catálisis,

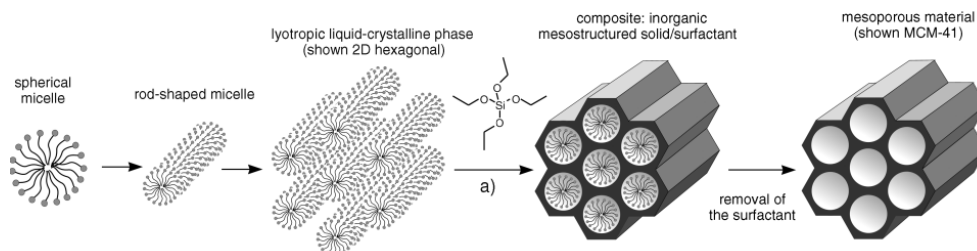
tamices, separadores y sensores químicos. Sin embargo su uso es limitado debido a que en muchos casos el diámetro de la molécula que debe entrar es mayor que el diámetro del poro de la zeolita. Por esta razón se han preparado nuevos materiales que manteniendo las propiedades de las zeolitas aumenten el tamaño del poro, los denominados materiales mesoporosos. En 1990, Kuroda y colaboradores⁶⁶ prepararon un sólido mesoporoso con un tamaño de poro uniforme por intercalación del catión cetiltrimetilamonio en una capa de canelita, a continuación se eliminaba la materia orgánica por calcinación. Estos materiales se denominaron FSM-16, cuyo diámetro de poro sólo se puede controlar por modificación de la cadena alquílica del surfactante catiónico utilizado. Un gran paso adelante fue el descubrimiento por parte de los investigadores de la Mobil Oil Company⁶⁷ de unos nuevos materiales mesoporosos, la familia M41S. Fueron preparados por primera vez en 1992, en este tipo de materiales en el proceso de síntesis se emplean, como agente director de estructura o "plantilla", surfactantes catiónicos de cadena larga. La estrategia general consiste en condensar una red amorfa inorgánica entorno a los agregados de surfactante, que tras ser eliminado, genera una serie de cavidades con las mismas características morfológicas que inicialmente poseía el agente generador de estructura. Dichos materiales poseen una distribución ordenada de poros, con un tamaño de poro muy homogéneo, cuyo valor promedio está comprendido en el rango de 2-10 nm. Además, poseen un elevado volumen de poro del orden de 1 cm³/g y una superficie específica comprendida entre 500-1000 m²/g.

Esta estrategia permite que dependiendo de las condiciones de síntesis (disolvente, pH, concentración, temperatura, etc) y el tamaño del surfactante, las fases obtenidas dentro de la familia de mesoporosos M41S puedan ser: hexagonales MCM-41, cúbicas MCM-48 o laminares MCM-50, fácilmente identificables mediante difracción de RX. La fase MCM-41 es la más estudiada y empleada diversos campos.

⁶⁶ T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 988.

⁶⁷ a) C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710. b) J. S. Beck, C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, C. D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schelenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.

Para la síntesis del material MCM-41 se lleva a cabo un coensamblaje entre las moléculas de surfactante con los precursores inorgánicos en estructuras nanoscópicas (Esquema 1.1). Los materiales resultantes presentan una estructura muy ordenada difícil de obtener por rutas sintéticas tradicionales.



Esquema 1.1 Síntesis del material MCM-41

El surfactante que se utiliza generalmente es el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr). La necesidad de minimizar las repulsiones hace que las colas hidrofóbicas se agreguen y se facilite la formación de micelas. A partir de ciertas concentraciones en agua, estos compuestos forman los denominados “cristales líquidos” en los que las moléculas de surfactante se asocian formando un patrón de empaquetamiento hexagonal compacto de cilindros.

Inicialmente se produce la polimerización de un precursor inorgánico, generalmente tetraetilortosilicato (TEOS) en disolución acuosa alrededor de las micelas de surfactante. La eliminación posterior del surfactante se realiza por calcinación a 500-600 °C o por extracción con disolventes orgánicos. En el caso del CTABr (surfactante aniónico) es necesaria la extracción en medio alcohólico en presencia de ácido. Se obtiene como resultado una estructura de canales cilíndricos unidireccionales vacíos de alrededor de 3 nm (si el surfactante es CTABr) ordenados en una distribución hexagonal. La presencia de estos canales le confiere una gran superficie a este tipo de materiales.

Una de las características más importantes de este tipo de materiales es que permite su funcionalización con gran variedad de moléculas orgánicas, dando lugar a los *materiales híbridos orgánico-inorgánicos*.⁶⁸

La incorporación de grupos orgánicos en la superficie de MCM-41 permite modular sus propiedades superficiales, es posible por ejemplo realizar funcionalizaciones con grupos amino, tiol, alcohol, vinil, epóxido, haluros de alquilo, etc. El anclaje covalente de estas especies se puede realizar por dos métodos distintos, según el material que se quiera obtener. Por un lado está el anclaje superficial y por otro la co-condensación.

El proceso de funcionalización o anclaje superficial consiste en la modificación post-síntesis del sólido por ataque de un alcoxisilano a la superficie del mesoporoso, generalmente después de eliminar el surfactante.⁶⁹ El sólido mesoporoso posee, después de eliminar el surfactante, grupos silanol (Si-OH) en una elevada concentración que actúan como centro de anclaje para las moléculas orgánicas con las que se quiere funcionalizar la superficie.

La distribución y concentración de los grupos funcionales está influenciada por la reactividad del organosilano y de su accesibilidad a la superficie de silanoles, la cual está limitada por difusión y factores estéricos. La cara superficial externa del material mesoporoso es mucho más accesible que la interna. Si se hace reaccionar un organosilano con el sólido antes de eliminar el surfactante, el anclaje se realiza preferentemente sobre la superficie externa y nunca dentro de los poros.⁷⁰

Por otra parte la co-condensación consiste en la modificación de la superficie del sólido en el mismo momento de la obtención del sólido mesoporoso, por

⁶⁸ a) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3216.

b) A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1403.

⁶⁹ a) V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, **2002**, 258. b) C. P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 5503. c) X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. Kemmer, *Science*, **1997**, *276*, 923.

⁷⁰ D. S. Shephard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J. M. Matters, C. L. Roper, S. Parsons, B. F. G. Johnson, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2719.

inclusión de un grupo orgánico en la estructura (en forma de alcoxisilano).⁷¹ Se han llegado a obtener sistemas con una carga de hasta un 20 % de organoalcoxisilano. También se podrán introducir todos los grupos funcionales que se quieran siempre que no produzcan la rotura o deformación de la estructura del mesoporoso. En este caso cabe señalar que la eliminación del surfactante no se puede realizar por calcinación, porque a esas temperaturas tan elevadas la materia orgánica introducida sería eliminada junto con el surfactante. La eliminación por extracción es el método más adecuado.

El contenido de materia orgánica que se ha anclado en un sólido mesoporoso es un dato esencial para la caracterización del material. Una buena caracterización permite conocer el sistema en su conjunto y su posible utilización posterior como sensores y en procesos de reconocimiento. Las técnicas más importantes que se emplean para este fin son RX, para obtener información sobre la estructura, y el análisis termogravimétrico y análisis elemental que aportan información sobre el contenido. A veces pueden ir acompañadas por medidas de espectroscopía UV-Visible por refractancia difusa, porosimetría, etc.; que aportarían más información sobre las características físicas y químicas del sistema.

También cabe destacar que se puede funcionalizar la superficie interna y externa de los poros de los sólidos con grupos funcionales distintos, si el proceso de anclaje superficial va asociado a una co-condensación previa de otras moléculas orgánicas⁷² o la eliminación del surfactante a continuación de realizar una funcionalización superficial previa.⁷³

Dependiendo del tipo de material híbrido que se pretenda obtener se debe de emplear uno de los dos procedimientos de anclaje descritos anteriormente.⁷⁴

⁷¹ a) S. Huh, J. W. Wiench, J. -C. Yoo, M. Pruski, V. S. -Y. Lin, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4247. b) L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 188. c) A. Walcarius, C. Delacôte *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4181. d) F. Cagnol, D. Grosso, C. Sanchez, *Chem. Commun*, **2004**, 1742. e) S. L. Burkett, S. D. Sims, S. J Mann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1996**, 1367.

⁷² D. Radu, C. -Y. Lai, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S. -Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1640.

⁷³ F. de Juan, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 430.

⁷⁴ a) M. H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3285. b) T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 951.

Cuando se realiza un anclaje superficial los grupos orgánicos no se encuentran distribuidos de forma uniforme, se pueden encontrar en la superficie externa, en los poros o cerca de la entrada de estos. Por el contrario cuando el anclaje se realiza por co-condensación se encuentra una distribución uniforme en los poros, más homogénea. Sin embargo, los sólidos obtenidos por anclaje superficial son hidrolíticamente más estables, se controla mejor en tamaño de poro y presentan una estructura mejor definida.

1.6 Materiales híbridos orgánico-inorgánico funcionales sobre sólidos mesoporosos.

1.6.1 “Binding Pockets”.

En esta sección se discutirá como la inspiración en la naturaleza puede conducir a la preparación de sistemas híbridos capaces de realizar una doble actividad funcional, es decir, discriminar entre especies relacionadas y al mismo tiempo indicar la presencia de un analito de interés a través de una respuesta cromo-fluorogénica. Estos sistemas intentan en cierto modo imitar la formación de los complejos enzimáticos en sistemas 3D nanoscópicos preorganizado. Además, en el campo de los materiales mesoporosos existe otra aproximación que intenta simular la coordinación bioquímica implicando enzimas metaloreguladores.⁷⁵ Estos conceptos son agrupados en un concepto general de química biomimética como una parte de la ciencia que intenta imitar métodos, mecanismos y procesos de la naturaleza.^{18,76,77,78}

Se muestra aquí, la aplicación de dichos en sistemas híbridos utilizando sólidos porosos 3D nanoscópicos preorganizados. La idea general es incluir unas unidades coordinantes adecuadas dentro de las cavidades del sólido mesoporoso para formar “centros de reconocimiento” y añadir unos grupos adicionales en las paredes de los poros que modulen su polaridad (Figura 1.7). Estos sistemas

⁷⁵ E. Rizzarelli, G. Vecchio, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 188, 343.

⁷⁶ O. H. Schmitt, Proc. 3rd Intl. Biophysics Congress (Boston, MA, 29 Aug to 3 Sept. 1969) p 27

⁷⁷ Y. Bar-Cohen, *Bioinsp. Biomim.*, **2006**, 1, P1.

⁷⁸ J. F. V. Vincent, O. A. Bogatyreva, N. R. Bogatyrev, A. Bowyer, A. -K. Pahl, *J. R. Soc. Interface*, **2006**, 3, 471.

muestran características avanzadas ya que además del reconocimiento simple por parte de las unidades coordinantes, hay un mayor control supramolecular gobernado por el tamaño y la polaridad de los poros nanoscópicos. Esta estrategia da como resultado un aumento de la respuesta y selectividad con respecto a las sondas moleculares análogas.

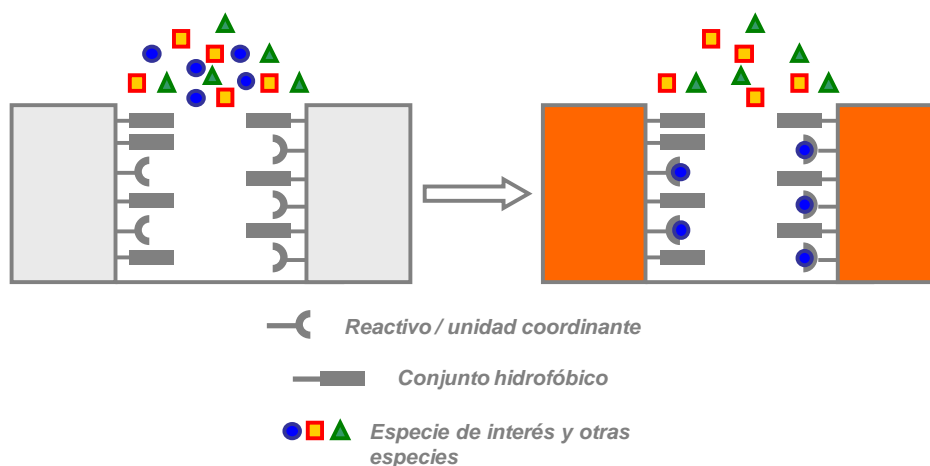


Figura 1.7 Representación de “Binding Pockets” hidrofóbicos en materiales mesoporosos.

Un primer ejemplo de este tipo de sistemas está basado en el uso de un soporte mesoporoso tipo MCM-41 que está diseñado para la señalización selectiva de aniones de ácidos grasos en medio acuoso. En un primer paso, se ancla un derivado de urea-fenoxazinona sobre la superficie del sólido mesoporoso tipo MCM-41. Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 como hemos indicado anteriormente contienen poros de aproximadamente 2-3 nm y una elevada superficie específica ($\sim 1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que corresponde principalmente a la superficie del interior de los poros. Por lo tanto, el anclaje de las moléculas sensoras a baja concentración da como resultado un material funcionalizado conteniendo dichas moléculas fundamentalmente en el interior de los poros. El derivado de urea-fenoxazinona es la unidad encargada del reconocimiento y de la señalización y es por tanto capaz de actuar al mismo tiempo como receptor del anión, a través de los enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxilato de la especie de interés y el grupo urea, y como generador de señal, a través de la

modulación de la distribución de electrones en el grupo fenoxazinona tras la coordinación del carboxilato al grupo urea, dando como resultado cambios en la absorción y en la fluorescencia. En un segundo paso, la superficie interna del soporte mesoporoso fue funcionalizada con grupos trimetilsilano con el objetivo de transformar las paredes hidrofílicas del interior del esqueleto de sílice en cavidades hidrofóbicas, por transformación de los grupos OH en grupos $\text{Si}(\text{Me})_3$.⁷⁹ El sólido así preparado (**M1**) muestra una extraordinaria respuesta selectiva a los carboxilatos de cadena larga en agua, mostrando un desplazamiento batocrómico de la banda de absorción y un aumento en la emisión de fluorescencia. Los autores demuestran que los carboxilatos de cadena corta, cationes inorgánicos, aniones y especies biológicas como triglicéridos, colesterol, ácidos biliares o fosfatos orgánicos no dan respuesta, es decir el sólido es altamente selectivo. El sólido **M1** de este modo sólo reconoce analitos que son suficientemente lipofílicos para entrar en los poros hidrofóbicos que presentan una cabeza polar capaz de coordinar con los receptores urea y provocar así una señal óptica medible (Figura 1.8). Por ejemplo, los glicofosfolípidos son suficientemente lipofílicos para entrar en los poros pero no son capaces de producir una reacción de señalización debido a su pobre coordinación con los grupos urea.

Como se ha comentado anteriormente, una de las características ampliamente descrita para estos materiales híbridos biomiméticos es que generalmente muestran una mejor respuesta cuando se compara con la respuesta de las moléculas individuales. Este hecho se confirmó en este ejemplo, ya que el compuesto urea-fenoxazinona (**P1**) (Figura 1.8) no originó ninguna respuesta en agua para ninguna de las especies estudiadas descritas anteriormente, sólo respondió inespecíficamente para carboxilatos y $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ en disolventes orgánicos polares. Los autores también han demostrado que un material híbrido funcionalizado únicamente con urea-fenoxazinona sin hidrofobar (**M2**, Figura 1.8) tampoco muestra una respuesta en agua, presumiblemente debido a que las moléculas de carboxilato hidrofóbicas no difunden al interior de los poros.

⁷⁹A. B. Descalzo, K. Rurack, H. Weisshoff, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, P. Amorós, K. Hoffmann, J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 184.

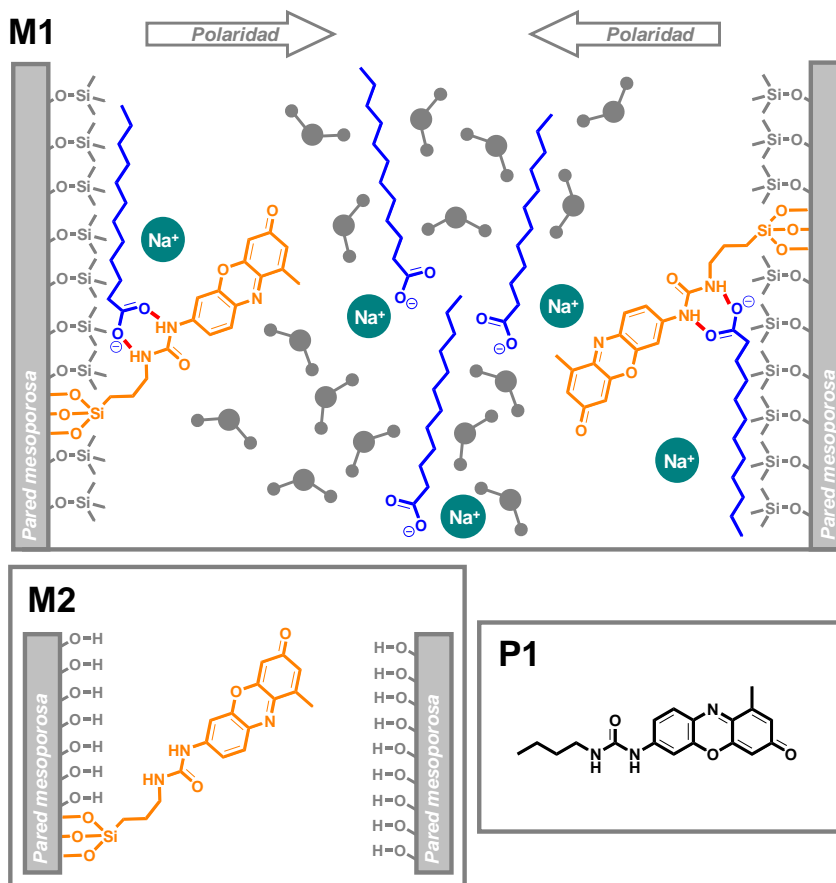


Figura 1.8 Modelo esquemático del material biomimético **M1** para la detección de carboxilatos de cadena larga. Fuerzas hidrofóbicas unen la cola de las cadenas a la pared, permitiendo la interacción por enlace de hidrógeno de la cabeza polar de la especie de interés con el grupo urea del colorante fenoxazina. Los resultados son una modulación del color y de la fluorescencia. Abajo: material no-hidrofobado **M2** inactivo y sonda molecular **P1** inactiva.

La bis-funcionalización de los poros de los sólidos mesoporosos silíceos con grupos que dan una señal medible y grupos que modifican la hidrofilia de las paredes del material han sido empleados con éxito para la detección de otros analitos, por ejemplo aminas primarias. En este ejemplo, se trata de un sólido tipo MCM-41 funcionalizado con un derivado de pirilio que es capaz de experimentar cambios de color de magenta a amarillo en presencia de aminas primarias y que

ha sido además funcionalizado con hexametildisilazano para su pasivación (Figura 1.9).⁸⁰

La reacción de las aminas con el derivado de pirilio no es específica y estos sistemas reaccionan con una amplia familia de aminas en disolución. Sin embargo, cuando se encuentra en el interior de los poros hidrofobados del material se observa una selectividad significativa. Los autores probaron una serie de aminas lineales alifáticas de las cuales sólo las aminas de longitud de cadena media suficientemente hidrofóbicas (como *n*-octilamina) dan respuesta cromogénica en agua, por el contrario no dan respuesta las aminas de cadena larga (por ejemplo *n*-dodecilamina) o hidrofílicas (por ejemplo *n*-propilamina). Aparentemente, las aminas de cadena corta son demasiado hidrofílicas para entrar en el mesoporo e inducir la reacción cromogénica. Por otra parte, las aminas de cadena larga reaccionan primeramente con los grupos pirilio cercanos a la apertura de los poros del material cuyas largas colas entorpecen la difusión del resto de analitos debido a impedimentos estéricos. Esta interpretación se confirma cuando se compara la respuesta del sólido con la obtenida para sistemas similares sobre un material 2D (sílicagel o sílica fumed, sin poros) funcionalizado con el colorante de pirilio y pasivado con el compuesto trimetildisilazano. Mientras el derivado de pirilio en disolución reacciona inespecíficamente con cualquier amina primaria, el material 2D puede discriminar entre aminas de cadena corta hidrofílicas o aminas primarias de cadena media y larga, pero entre estas últimas no manifiesta una modulación del color para su determinación simultánea.

⁸⁰ M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1783.

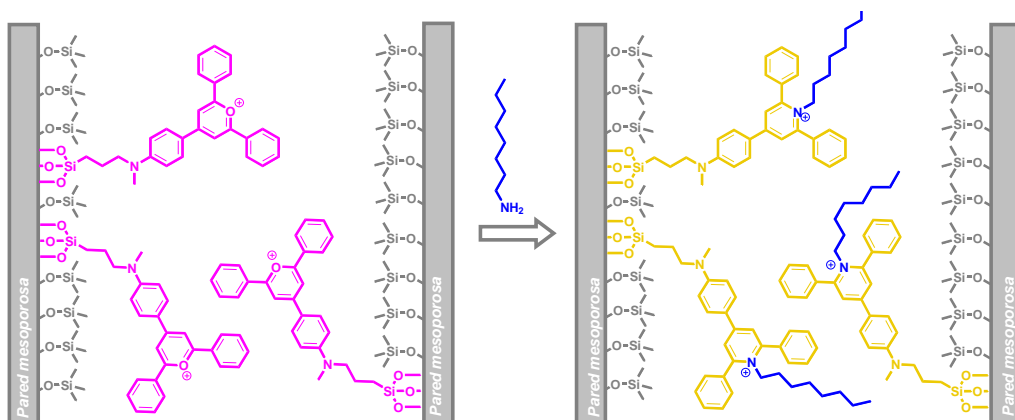


Figura 1.9 Modelo esquemático del material biomimético para la detección de aminas. El cambio de color es debido a la reacción entre el anillo de pirilio y las aminas primarias.

Una discriminación muy similar a la descrita para las aminas se ha descrito con un sólido tipo MCM-41 hidrofobado que emplea un colorante dicianometileno-2-cloro-3-amino-indeno o stiripirilio como unidades generadoras de señal.⁸¹ En este último caso, el material sensor cambia su color de azul a rojo por reacción con aminas primarias. Esta propiedad permite que el material sensor sea capaz de reaccionar con aminas biógenas como histamina en extracto de pescado y no mostrar respuesta en presencia de aminoácidos o aminas de cadena larga grasas.⁸²

También se observan discriminaciones por tamaño y polaridad en combinación con la señal colorimétrica en materiales microporosos, por ejemplo, cuando un derivado de pirilio es anclado en el interior de los poros de una zeolita Beta. La zeolita Beta se caracteriza por un sistema de canales 3D cuyo acceso a los poros vacíos está limitado por una apertura de 6.8 Å compuesto por 12 átomos de silicio. Se observó una discriminación basada en el tamaño ya que sólo las aminas más pequeñas que la apertura de los poros inducen una modulación del

⁸¹ S. Basurto, T. Torroba, M. Comes, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, L. A. Villaescusa, P. Amorós, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5469.

⁸² B. García-Acosta, M. Comes, J. L. Bricks, M. A. Kudinova, V. V. Kurdyukov, A. I. Tolmachev, A. B. Descalzo, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, A. Moreno, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, K. Rurack, J. M. Barat, I. Escriche, P. Amorós, *Chem. Común.*, **2006**, 2239.

color. Para aminas de tamaño similar, se encuentra además una discriminación adicional debida a la polaridad inducida por el ambiente hidrofóbico en el interior de la zeolita como muestra la figura 1.10.⁸³

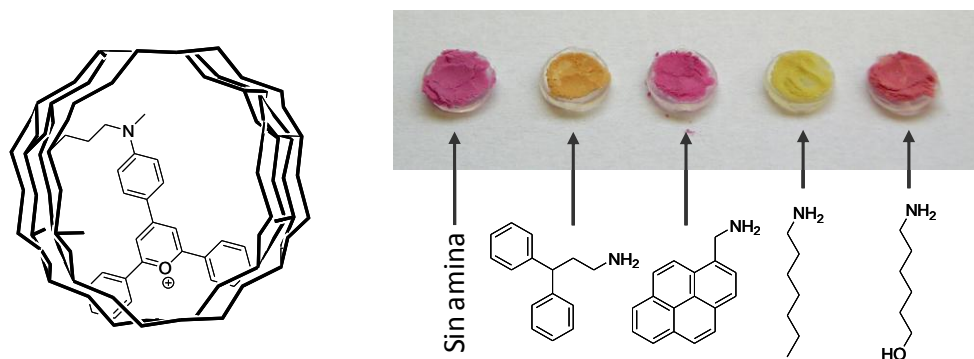


Figura 1.10 Representación del material híbrido que contiene un colorante pirilio anclado sobre las paredes de una zeolita beta (izquierda). Cambios de color observados en este material híbrido tras la adición de ciertas aminas (derecha)

Estos resultados demuestran que el reconocimiento molecular selectivo se puede lograr relacionando la discriminación por polaridad y tamaño con un proceso de señalización. De hecho, dentro de una perspectiva biomimética, el confinamiento de los grupos que generan señal en la estructura sólida modificada conduce a unas ventajas de reconocimiento adicional que sacan partido de (i) la extracción de la especie de interés del agua que está limitada por la polaridad y el tamaño y (ii) de la reactividad selectiva de las unidades coordinantes y la especie extraída. Esos beneficios en el reconocimiento son especialmente obvios cuando se compara la respuesta de las cavidades artificiales que contienen unidades coordinantes con las análogas sondas moleculares o con soportes no mesoporosos.

La discriminación por polaridad ha sido también usada para el diseño de sensores robustos para la detección de vapores. Por ejemplo, un material silíceo mesoporoso que contiene una fenoxazinona anclada covalentemente ha sido

⁸³ M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, M. C. Millán, J. V. Ros-Lis, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2162.

usado como un sensor óptico híbrido para la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). El mecanismo indicador se basa en la propiedad de ciertos derivados de fenoxazinona de comportarse como un colorante solvatocrómico fluorescente.⁸⁴ Como en los casos anteriores, el material mesoporoso es primero funcionalizado con el colorante y a continuación es refuncionalizado con hexametildisilazano, dando como resultado un control fino de la polaridad de las paredes interiores y produciendo un material sensor híbrido hidrofóbico. Este derivado muestra un elevado comportamiento como sensor óptico para VOCs cuando se compara con su material análogo no hidrofobado. Por ejemplo, el primero permite la detección de VOCs en un amplio rango de polaridades y cambios de color y fluorescencia superando claramente al segundo. Además, el material hidrofóbico muestra una respuesta rápida, mejor reversibilidad y ofrece interferencias mínimas a la humedad ambiental. Si se compara con otros materiales inorgánicos para la detección de VOCs como las zeolitas,⁸⁵ el material híbrido presenta la ventaja de poseer mayores diámetros de poro, permitiendo mayores velocidades de difusión, y mejor adaptación a la superficie. Esta aproximación híbrida también muestra ventajas sobre polímeros sensores^{86,87} debido a la fácil funcionalización covalente en soportes inorgánicos, el elevado orden en las estructuras 3D y que permiten evitar problemas por hinchamiento.

En este tipo de sistemas no sólo puede haber diferencias por polaridad o tamaño debido a las propiedades de las cavidades, sino que se puede producir un aumento en la coordinación de las especies de interés unido a la generación de una señal medible. Esta estrategia se muestra en el siguiente ejemplo, donde un soporte mesoporoso tipo MCM-41 está funcionalizado con una gran cantidad de grupos alquilaminoantraceno (**M3**, Figura 1.11) para la detección fluorogénica de ATP.^{88,89} Estos grupos orgánicos anclados contienen simultáneamente (i) una

⁸⁴ A. B. Descalzo, M. D. Marcos, C. Monte, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, *J. Mat. Chem.*, **2007**, *17*, 4716.

⁸⁵ J. L. Meinershagen, T. J. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 448.

⁸⁶ T. A. Dickinson, J. White, J. S. Kauer, D. R. Walt, *Nature*, **1996**, *382*, 697.

⁸⁷ T. A. Dickinson, K. L. Michael, J. S. Kauer, D. R. Walt, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 2192.

⁸⁸ A. B. Descalzo, D. Jiménez, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. Soto, J. El Haskouri, C. Guillem, D. Beltrán, P. Amorós, M. V. Borrachero, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 966.

amina secundaria que actúa como unidad coordinante de aniones en su estado protonado y (ii) una unidad de antraceno anclada al grupo amino mediante un puente metilo que actúa como unidad indicadora. Los estudios de la respuesta del sólido se realizaron en agua ácida a pH 2.8. A dicho pH, las aminas se encuentran protonadas y es posible interactuar por vía electrostática y por enlaces de hidrógeno con un determinado anión, en este caso el anión adenosin trifosfato (ATP). La adición de ATP sobre una suspensión en medio acuoso ácido del sólido dio como resultado una disminución de la fluorescencia. El límite de detección encontrado para el ATP es dos órdenes de magnitud más bajo y la constante de asociación para la interacción ATP-**M3** dos órdenes de magnitud más alta que las correspondientes para la sonda molecular **P2** en disolución (Figura 1.11). Dicha respuesta mostrada por el sólido **M3** al anión ATP es debido a efectos cooperativos que están relacionados con la concentración efectiva existente favorecida por la proximidad de las unidades coordinantes e indicadoras en el material MCM-41. Nuevamente, del mismo modo que se ha comentado en los ejemplos anteriores, el sólido híbrido **M3** muestra una respuesta realzada cuando se compara con un sólido químicamente similar que no contiene mesoporos ordenados sólo una superficie lisa como es el caso del humo de sílice (**M4**, Figura 1.11). Aparentemente, sólo la densa capa de grupos alquilaminoantraceno en la superficie interna del material mesoporoso permite efectos de confinamiento que facilita el proceso de coordinación del anión con las unidades coordinantes. Este efecto no es posible conseguirlo cuando se usan materiales 2D.

⁸⁹A. B. Descalzo, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. Soto, D. Beltrán, P. Amorós, J. Mater. Chem., **2005**, 15, 2721.

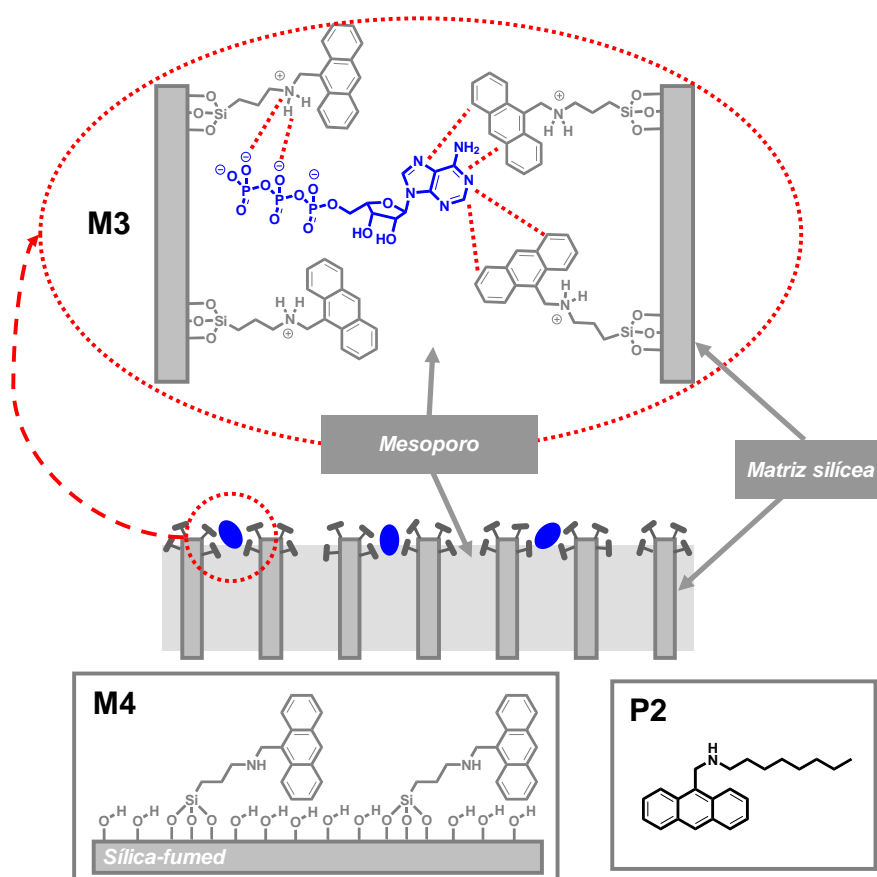


Figura 1.11 Representación de la superficie del material para la detección de ATP (**M3**) mostrando la posible coordinación entre los grupos aminoantraceno y el anión ATP. Abajo derecha: sonda molecular inactiva **P2**. Abajo izquierda: Material sensor no poroso **M4**.

1.6.2 Ensayos de desplazamiento

El aumento en la coordinación por preorganización en sólidos mesoporosos es una característica importante en el diseño de cavidades artificiales que contienen unidades coordinantes abióticas para ensayos de desplazamiento colorimétricos selectivos. El protocolo de reconocimiento implica diversos pasos; (i) primero los poros son funcionalizados con unidades coordinantes adecuadas, (ii) en un segundo paso los poros son cargados con un colorante que coordina con dichas

unidades ancladas y (iii) finalmente la presencia de un anión de interés en la disolución, que forma fuertes complejos con las unidades coordinantes, induce el desplazamiento del colorante y la difusión de este a la disolución, permitiendo la detección colorimétrica del anión de interés como muestra la Figura 1.12. Como en otros ensayos de desplazamiento^{90,91,92} la selectividad en la respuesta se alcanza con la elección adecuada de las unidades coordinantes y del colorante. Para que el protocolo sea satisfactorio, la constante de estabilidad entre las unidades coordinantes contenidas en las cavidades artificiales y el colorante ($K_{\text{colorante}}$) deben ser menor que con la especie de interés (K_{especie}) pero más grande que la de los potenciales analitos interferentes ($K_{\text{interferentes}}$). Esto es $K_{\text{especie}} > K_{\text{colorante}} > K_{\text{interferentes}}$.

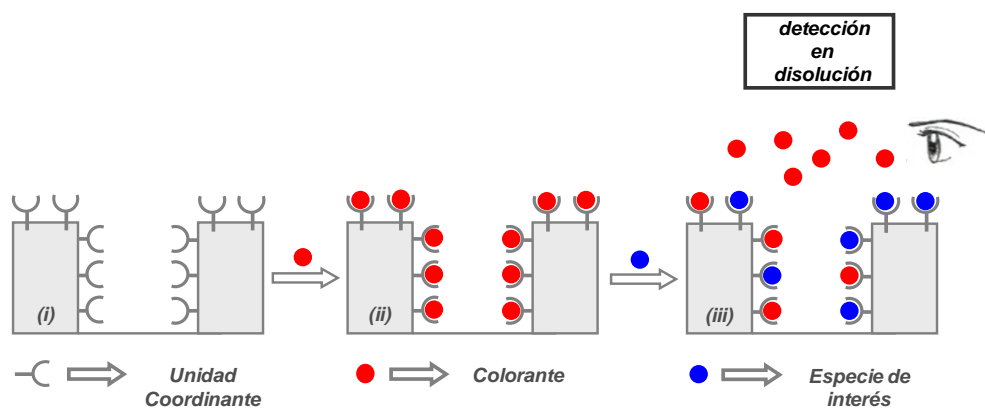


Figura 1.12 Protocolo de detección óptica usando ensayos de desplazamiento en sistemas mesoporosos

El primer ejemplo es un sólido mesoporoso del tipo MCM-41 que contiene grupos guanidinio como unidades coordinantes dentro de los poros y el compuesto Azul de Metiltimol como el colorante (**M1**).⁹³ Los grupos guanidinio son conocidos por experimentar interacciones por enlaces de hidrógeno con grupos carboxilato, por ello el material híbrido fue probado en agua en presencia de una serie de

⁹⁰ R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 4419.

⁹¹ B. T. Nguyen, E. V. Anslyn, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 3118.

⁹² L. Fabbrizzi, N. Marcotte, F. Stomeo, A. Taglietti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3811.

⁹³ M. Comes, G. Rodríguez-López, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2918.

carboxilatos. De entre todos los carboxilatos usados en estas experiencias, se encontró una marcada respuesta selectiva para el anión citrato, que indica que las cavidades artificiales que contienen dichas unidades coordinantes son capaces de reconocer a dicho anión a través de una coordinación favorable (Figura 1.13). Por analogía con otros casos, un material silíceo 2D, que carece de la porosidad homogénea de los sólidos mesoporosos, funcionalizados con grupos guanidinio y que contiene una cierta cantidad de Azul de Metiltimol adsorbido muestra una respuesta pobre (**M2**). Este comportamiento acentúa la importancia del aumento de coordinación observada en la estructura 3D de los sólidos mesoporosos en el proceso global de señalización. En el mismo artículo, un protocolo similar fue desarrollado para la detección cromogénica de borato. En este caso, la superficie de un sólido MCM-41 fue funcionalizada con un derivado de manosa que a su vez se hizo reaccionar con un colorante que contiene un ácido borónico, dando lugar a un éster borónico. En los experimentos de detección, la adición de borato en agua a concentraciones de ppm induce el desplazamiento parcial del colorante borónico, dando como resultado un ensayo simple y selectivo para borato en disolución acuosa. El colorante en el sólido no se desplazó en presencia de otros aniones y cationes comúnmente presentes en agua.

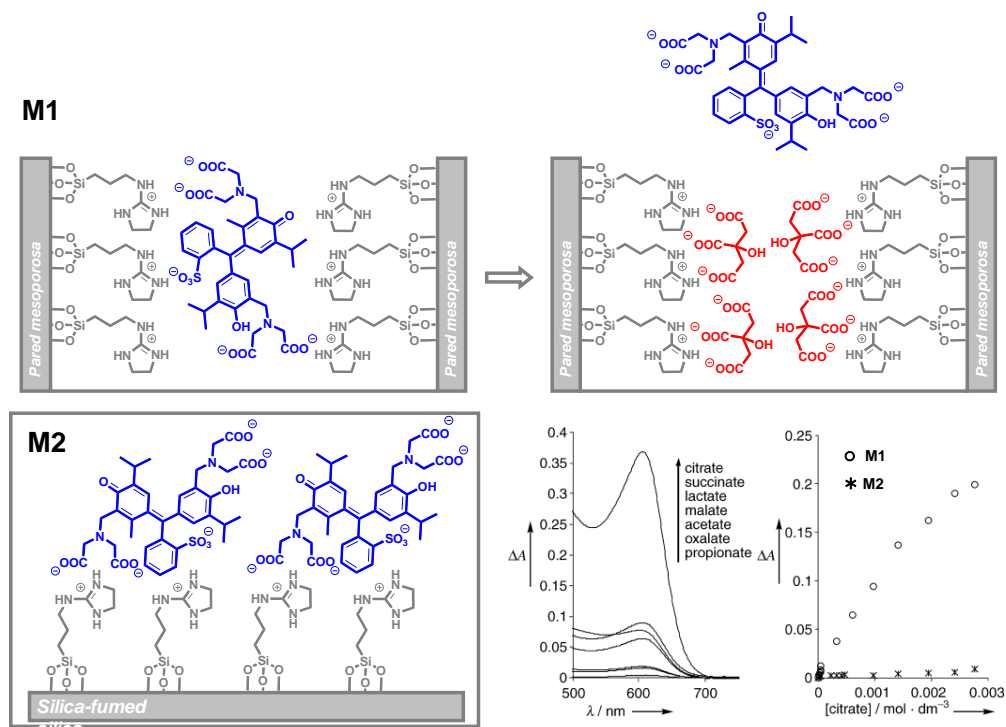


Figura 1.13 Arriba: Protocolo para la detección de citrato en agua usando el sólido **M1** con el azul de metileno como indicador. Abajo: (derecha) representación del sólido **M2**, (izquierda) espectro visible del colorante en presencia de una serie de carboxilatos y curvas de calibrado para citrato para los sólidos **M1** y **M2**.

Recientemente, se ha sido descrito un material híbrido para el reconocimiento colorimétrico de fosfato en agua usando ensayos de desplazamiento.⁹⁴ El sistema sensor consiste en un material del tipo MCM-41 funcionalizado con simples grupos amino como unidades coordinantes y conteniendo el colorante carboxifluoresceína. La adición de fosfato a la suspensión del sólido funcionalizado en agua da como resultado una preferente interacción del analito con las aminos ancladas y el desplazamiento del colorante de los poros a la disolución. La adición de sulfato también produce un desplazamiento pero con una extensión significativamente menor. Por otra parte, ni nitrato ni halogenuros inducen el desplazamiento del colorante. Este simple proceso de detección abre la

⁹⁴ M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, *Chem. Commun.*, **2008**, 3639.

posibilidad de desarrollar nuevas sondas cromofluorogénicas por combinación de unos simples grupos de coordinación y el anclaje no covalente de colorantes en materiales mesoporosos.

1.6.3 Determinación de metales pesados

Aparte de los ejemplos anteriores, la literatura más reciente muestra un gran número de citas que tratan el diseño de sílices mesoporosas híbridas que contienen sondas cromogénicas y fluorogénicas para la determinación de iones metálicos. Muchos de los ejemplos citados implican el uso de matrices inorgánicas del tipo MCM-41, MCM-48, SBA-15 o nanotubos de sílice, en los cuales ciertas sondas selectivas son ancladas covalentemente en las paredes de los poros. Adicionalmente, los límites de detección tan bajos observados para algunos de los sistemas sugieren que el “efecto quelato de superficie” también juega un papel aquí. Siguiendo esta aproximación, han sido descritos quimiosensores híbridos para el reconocimiento de Hg^{2+} ,^{95,96,97} Cu^{2+} ,^{98,99,100} Fe^{3+} ¹⁰¹ y Zn^{2+} ^{92,102}.

En el intento de evitar procesos de síntesis complejos para la obtención de precursores indicadores para el posterior anclaje covalente sobre los materiales, Matsunaga¹⁰³ y El-Safty^{104,105} ha preparado una familia de materiales sensores ópticos para la detección de ciertos iones metálicos en los cuales la sonda está electrostáticamente unida a la pared del poro. En un primer ejemplo, el material mesoporoso SBA-15 (con poros de 5-30 nm de diámetro) funcionalizado con grupos trimetilamonio se usó como soporte. En un segundo paso el compuesto 4-

⁹⁵ M. H. Lee, S. J. Lee, J. H. Jung, H. Lim, J. S. Kim, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 12087.

⁹⁶ R. Métivier, I. Leray, B. Lebeau, B. Valeur, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2965.

⁹⁷ S. J. Lee, J.-E. Lee, J. Seo, I. Y. Jeong, S.S. Lee, J. H. Jung, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 3441

⁹⁸ L. Gao, J. Q. Wang, L. Huang, X. X. Fan, J. H. Zhu, Y. Wang, Z. G. Zou, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10287

⁹⁹ H. Zhang, P. Zhang, K. Ye, Y. Sun, S. Jiang, Y. Wang, W. Pang, *J. Lumin.*, **2006**, 117,68

¹⁰⁰ L.-L. Li, H. Sun, C.-J. Fang, J. Xu, J.-Y. Jin, C.-H. Yan, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 4492

¹⁰¹ J.-Q Wang, L. Huang, M. Xue, Y. Wang L. Gao, J. H. Zhu, Z. Zou, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 5014.

¹⁰² L. Gao, Y. Wang, J. Wang, L. Huang, L. Shi, X. Fan, Z. Zou, T. Yu, M. Zhu, Z. Li, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6844.

¹⁰³ T. Balaji, M. Sasidharan, H. Matsunaga, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 384, 488.

¹⁰⁴ T. Balaji, S. A. El-Safty, H. Matsunaga, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7202.

¹⁰⁵ S. A. El-Safty, A. A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 9245.

(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) cargado negativamente, se ancla electrostáticamente a los poros. La unión del ión Cd^{2+} al PAR da como resultado un cambio de color de naranja-amarillo a violeta. Este sistema no es selectivo, pero los autores han demostrado que la selectividad cruzada frente a Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{3+} puede ser minimizada utilizando reactivos enmascarantes.

En un trabajo reciente, se preparan nuevos materiales nanoestructurados que contienen varios reactivos colorimétricos para la detección cromogénica de iones metálicos (Ver figura 1.14). Los autores usan cavidades de tamaño nanoscópico contenidas en monolitos cúbicos $\text{Fm}3\text{m}$ e incorporando a continuación los colorantes a través de interacciones electrostáticas y por enlaces de hidrógeno sobre la superficie silíceo. Por ejemplo, los autores anclan en un primer paso grupos N-trimetoxisililpropil-N, N, N-trimetilamonio dentro de las cavidades que, permiten en un segundo paso, el anclaje electrostático de colorantes catiónicos como el rojo de pirogalol (PR, **M2**) y el ácido tetrasulfónico de tetrafenilporfina (TPPS, **M4**). En un proceso similar, colorantes catiónicos como el p-toluenosulfonato de $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrakis(1-metilpiridinio-4-il)porfina (TMPyP, **M3**) son anclados electrostáticamente por la unión previa de grupos $-\text{SO}_3^-$ en la superficie nanoestructurada. Finalmente, el colorante neutro ditizona es anclado en la estructura a través de interacciones por enlaces de hidrógeno con los grupos silanol de la superficie (**M1**, Figura 1.14). Se ha encontrado que estos sistemas pueden ser usados para la detección selectiva y sensible de Sb^{2+} (con **M2**), Hg^{2+} (**M4**), Cd^{2+} (**M3**) y Pb^{2+} (**M1**) en niveles subnanomolares. En un último trabajo, los mismos autores describen un efecto debido a la geometría y tamaño del poro y a la morfología de las partículas en sistemas para la detección colorimétrica de Sb^{2+} . Para ello, se preparan unos monolitos nanoestructurados y se usa PR como colorante atrapado en el interior de las cavidades de tamaño nanoscópico.

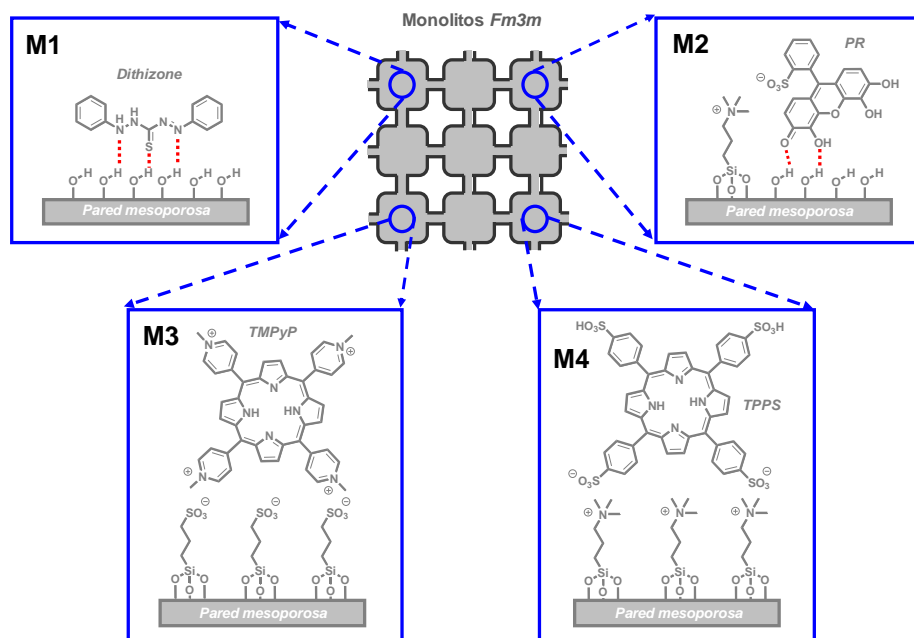


Figura 1.14 Monolitos nanoestructurados **M1-M4** conteniendo una serie de colorantes seleccionados para la detección de diversos iones metálicos.

Diferentes materiales sensores para la detección de Cd^{2+} en agua son preparados por los mismos autores usando TMPyP, difenilcarbazida (DPC), 4-n-dodecil-6-(2-tiazolilazo)resorcinol (DTAR) y 4-n-dodecil-6-(2-piridilazo)fenol (DPAR) como unidades indicadoras y un sólido mesoporoso como soporte. Mientras TMPyP se inmoviliza de manera similar a la descrita anteriormente, DTAR y DPAR son ancladas por simples interacciones de van der Waals y enlaces de hidrógeno con los abundantes grupos hidroxilo de la superficie mesoporosa. Además de estas interacciones, las cadenas alquílicas largas de los colorantes ofrecen una adecuada hidrofobicidad que previene la decoloración de la sonda en disolución acuosa. El cromóforo DPC fue inmovilizado mediante la incorporación de un surfactante catiónico, bromuro de dilaurildimetilamonio (DDAB) en la estructura mesoporosa que facilita la posterior incorporación de DPC en los poros.¹⁰⁶ Nanosensores similares han sido preparados para la detección de Bi^{3+} ,

¹⁰⁶ S. A. El-Safty, D. Prabhakaran, A. A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 3731.

usando una matriz inorgánica parecida y la difeniltiocarbazona (DZ) como el colorante adecuado.¹⁰⁷

El último ejemplo de este subapartado está relacionado con el intento reciente de unir en un mismo material las funciones de detección y almacenaje de iones metálicos. El objetivo es conseguir un material que pueda indicar la concentración de un ion metálico nocivo y a su vez sea capaz de secuestrar el metal cuando se encuentre en una concentración elevada. Existen en la bibliografía ejemplos de eliminación de Hg^{2+} con materiales híbridos mesoporosos funcionalizados con tioles.¹⁰⁸ Con la idea de desarrollar un potente material adsorbente y detector de Hg^{2+} se sintetizó un material mesoporoso MCM-41 funcionalizado por co-condensación con grupos tiol, los cuales además de secuestrar al ion Hg^{2+} son especies muy reactivas con el colorante escuridina. Esta última reacción da como resultado la formación de un derivado de 2,4-bis(4-dialquilaminofenil)-3-hidroxi-4-alquilsulfanilciclobut-2-enona (APC) que se encuentra anclado covalentemente a la matriz silíceo inorgánica.¹⁰⁹ Este sólido híbrido se comporta como un quimiosímetro para Hg^{2+} , ya que el Hg^{2+} reacciona con el fragmento APC dando como resultado la liberación del colorante escuridina a la disolución, la cual se vuelve azul oscuro y fuertemente fluorescente (Figura 1.15). Por el contrario, el mismo sólido permanece en silencio en presencia de otros metales de transición tiófilicos, metales alcalinos y de tierras raras o aniones presentes en aguas como cloruro, carbonato, sulfato y fosfato. El sólido no es sólo válido para señalar la presencia de Hg^{2+} por debajo de concentraciones de ppb sino que al mismo tiempo es un excelente adsorbente para la eliminación de mercurio de disoluciones acuosas. La cantidad de mercurio adsorbido oscila entre 0.7 y 1.7

¹⁰⁷ S. A. El-Safty, A. A. Ismail, H. Matsunaga, H. Nanjo, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 4825.

¹⁰⁸ Ver por ejemplo: (a) L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 500; (b) B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, *50*, 77; (c) R. I. Nooney, M. Kalyanaraman, G. Kennedy, E. J. Maginn, *Langmuir*, **2001**, *17*, 528; (d) V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, **2002**, 258; (e) V. Antochshuk, O. Olkhovik, M. Jaroniec, I.-S. Park, R. Ryoo, *Langmuir*, **2003**, *19*, 3031; (f) S. G. Wang, J. L. Li, *Chin. Chem. Lett.*, **2006**, *17*, 221; (g) R. C. Schroden, M. Al-Daous, S. Sokolov, B. J. Melde, J. C. Lytle, A. Stein, M. C. Carbajo, J. T. Fernandez, E. Rodriguez, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 3261.

¹⁰⁹ J. V. Ros-Lis, R. Casasús, M. Comes, C. Coll, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. El Haskouri, N. Garró, K. Rurack, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8267

mmoles g^{-1} , dependiendo del grado de funcionalización. Modelos basados en silica gel o humo de sílice no muestran características de reconocimiento, observándose el aspecto funcional discutido anteriormente en relación al aumento de coordinación por preorganización en espacios confinados (los poros). Estos sólidos funcionalizados son una nueva clase de soportes híbridos polifuncionales que pueden ser usados como eliminador de especies de importancia medioambiental y como sistema de alarma vía reconocimiento selectivo. Recientemente, otro ejemplo ha sido descrito para actuar como adsorbente y quimisorbente fluorescente para Cu^{2+} .¹¹⁰

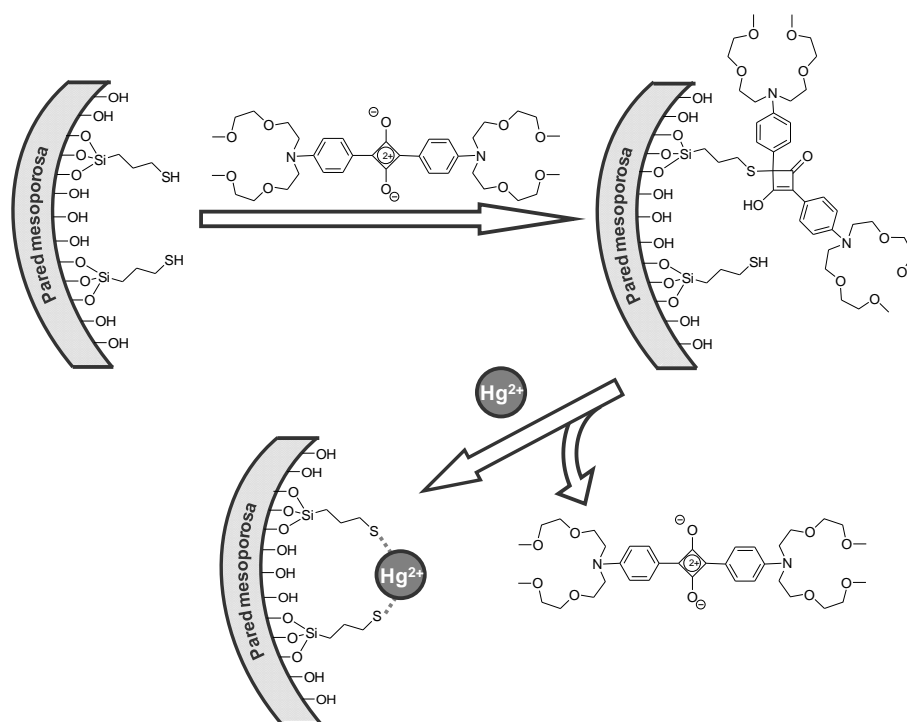


Figura 1.15 Ruta de preparación del material dual que actúa como adsorbente y sensor y la consiguiente reacción del mismo en presencia de Hg^{2+} .

¹¹⁰ S. L. Lee, D. R. Bae, W. S. Han, S. S. Lee, J. H. Jung, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 10,1559.

1.7 Puertas moleculares nanoscópicas.¹¹¹

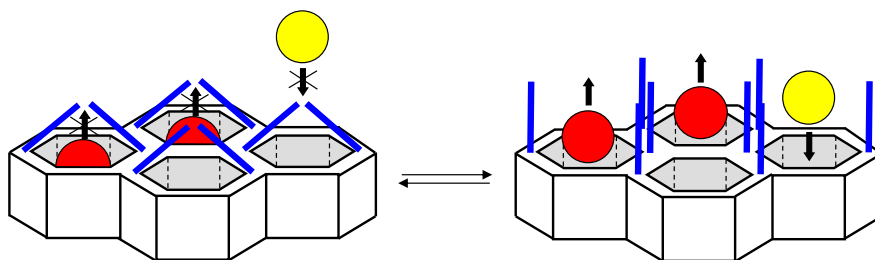
En este apartado, se van a describir una serie de nanoarquitecturas supramoleculares que incorporan entidades químicas sobre la superficie que pueden actuar como “puertas” y permitir el acceso controlado de materia.

Los materiales mesoporosos de la familia de la MCM-41 (estructura 3 D) han adquirido gran importancia e interés en los últimos tiempos para el empleo como soporte para este tipo de sistemas. Esta familia de materiales, como se ha explicado con anterioridad, presenta un gran potencial para su aplicación en un gran número de áreas de investigación debido a sus propiedades como la elevada porosidad, estabilidad térmica, la presencia de poros de un tamaño modulable, distribución homogénea de poros y la posibilidad de una fácil funcionalización de su superficie.

En estos sistemas por lo general, la superficie exterior de los poros del sólido mesoporoso se encuentra funcionalizada con los grupos orgánicos adecuados que actuaran como “puerta” y en el interior de los poros se encuentran secuestradas o atrapadas ciertas especies de interés que posteriormente se van a querer liberar. Esto si la puerta se abre por la aplicación de un estímulo externo o debido a la presencia de ciertas moléculas lo que permite la entrada de especies desde la disolución al interior de los poros o viceversa. En el Esquema 1.2 se muestra una representación gráfica del modo de operación de este tipo de sistemas.

Existen muchos ejemplos relevantes de este tipo de sólidos que se han desarrollado a lo largo de los últimos años para la entrada/salida de especies químicas de interés desde o hacia el interior de los poros del material. A continuación se expondrán una serie de ejemplos de este tipo de materiales, ordenados según el tipo de estímulo externo o especie causante de la apertura y del cierre.

¹¹¹ a) K. K. Cotí, M. E. Belowich, M. Liong, M. W. Ambrodio, Y. A. Lau, H. A. Khatib, J. I. Zink, N. M. Khashab, J. F. Stoddart, *Nanoscale*, **2009**, *1*, 16. b) E. aznar, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Expert Opin. Drug Deliv.*, **2009**, *6*, 643.



Esquema 1.2 Representación esquemática de una puerta molecular en la entrada de los poros de un material mesoporoso.

1.7.1 Apertura por luz.

El primer ejemplo que se encuentra en la bibliografía dedicado sobre este tipo de sistemas de puertas nanoscópicas fue desarrollado por Fujiwara y colaboradores¹¹², donde se realiza el anclaje en un material tipo MCM-41 de un derivado de la cumarina para el desarrollo de una puerta molecular fotoquímica. Cuando el material es irradiado a una longitud de onda superior a 350 nm se produce la fotodimerización de la cumarina, la consecuente formación de un dímero de ciclobutano, y el consecuente bloqueo de los poros. Posteriormente los poros pueden ser abiertos al irradiar el material a una longitud de onda de 250 nm, produciéndose la fotoruptura del dímero y la regeneración del monómero de cumarina. El funcionamiento del sistema se comprueba mediante la introducción, durante el proceso de síntesis de una especie generalmente colorada en el interior de los poros. Como se puede apreciar este sistema, basado en un proceso simple como la fotodimerización en combinación con un sólido mesoporoso 3D, permite la liberación de especies químicas de un modo controlado. Recientemente, los mismos autores han desarrollado un nuevo sistema similar al anterior mediante la isomerización reversible *cis-trans* del grupo azobenceno.¹¹³ En este caso, los ciclos de irradiación para producir la isomerización producen un aumento en la velocidad de liberación de la especie atrapada en los poros ya que actúan los azobencenos como si fueran un agitador.

¹¹²a) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature*, **2003**, 421, 350. b) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3385.

¹¹³ Y. Zhu, M. Fujiwara, *Angew. Chem Int. Ed.*, **2007**, 46, 2241.

Un sistema similar fue desarrollado por Zink y colaboradores usando la misma reacción de fotoisomerización *cis-trans* del azobenceno.¹¹⁴ En un trabajo posterior, se probaron dichos materiales para la liberación controlada de medicamentos en células cancerígenas,¹¹⁵ concretamente la liberación *in vitro* de camptotecina, observándose apoptosis al activar con luz la liberación del fármaco. En un ejemplo reciente, estos autores usaron la isomerización del azobenceno como estímulo y una ciclodextrina como tapón. Al isomerizar se desprende la ciclodextrina produciéndose la liberación.¹¹⁶

Un ejemplo destacable de la complejidad que pueden adquirir este tipo de sistemas lo encontramos en el desarrollo de una puerta molecular controlada química y fotoquímicamente desarrollada por Martínez-Mañez y colaboradores.¹¹⁷ La puerta molecular se basa en el anclaje sobre el sólido mesoporoso de un derivado sililado de un espiropirano y el uso de un dendrímero poliamidoamina de generación 1.5 (G 1.5 PAMAM) como tapón. Las propiedades fotoquímicas del espiropirano son ampliamente conocidas, en la oscuridad o irradiando con luz UV adquiere su forma de merocianina que a pH neutro presenta una carga positiva que puede interaccionar con los dendrímeros que presentan grupos carboxilato en sus extremos, cerrándose de este modo la puerta impidiendo la salida del colorante Ru(bipy)₃Cl₂ del interior de los poros a la disolución. Este sistema presenta una ventaja importante respecto al comentado anteriormente para la cumarina, ya que es capaz de funcionar en agua por lo que abre un gran abanico de posibilidades futuras de aplicación.

1.7.2 Redox.

Las puertas moleculares cuyo control de apertura esta controlado por reacciones redox usan espaciadores que contienen un enlace lábil para conectar las moléculas que actúan de tapón sobre la superficie del material. Generalmente

¹¹⁴S. Angelos, E. Choi, F. Vögtle, L. De Cola, J. I. Zink, *J. Phys.Chem. C*, **2007**, *111*, 6589.

¹¹⁵J. Lu, E. Choi, F. Tamanoi, J. I. Zink, *Small*, **2008**, *4*, 421.

¹¹⁶D. P. Ferris, Y. -L. Zhao, N. M. Khashab, H. A. Khatib, J. F. Stodaart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 1686.

¹¹⁷E. Aznar, R. Casasús, B. García-Acosta, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J.Soto, P. Amorós, *Adv. Matter.*, **2007**, *19*, 2228.

un agente reductor rompe la entidad supramolecular formada produciéndose la liberación de las especies encerradas en el interior de los poros.

Stoddart y colaboradores presentan una nanoválvula supramolecular controlada por una reacción redox, basada en la formación de un pseudorotaxano en la apertura de los poros del material. En un primer trabajo¹¹⁸, desarrollaron una puerta molecular usando un pseudorotaxano formado por un derivado del 1,5-dioxinaftaleno (DNP) y un ciclobis(paraquat-*p*-fenileno) (CBPQT⁴⁺), el cual forma interacciones no covalentes con los grupos DNP y actúa por tanto como tapón, impidiendo la liberación como muestra la Figura 1. 16. En presencia de un agente reductor, NaCNBH₃, se produce la reducción del grupo DNP con la consiguiente rotura de la interacción con CBPQT⁴⁺ permitiéndose la liberación.

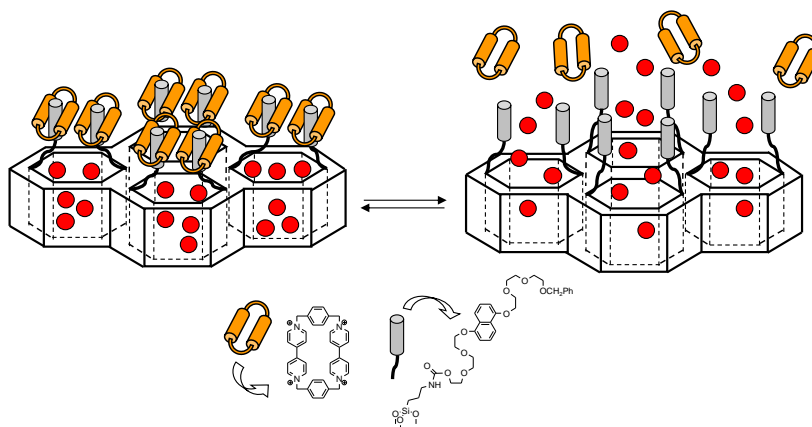


Figura 1.16 Representación de la puerta molecular cuya apertura esta controlada por una reacción redox basada en la formación de un pseudorotaxano

Dando un paso más, se incluyó en el pseudorotaxano un segundo centro redox activo,¹¹⁹ el tetratiafulvaleno (TTF), separándolo del grupo DNP por una cadena de oligoetilenglicol que incorpora un terpenileno rígido como espaciador. Como la energía de estabilización entre el grupo TTF y CBPQT⁴⁺ es mayor que

¹¹⁸ a) R. Hernandez, H.-R. Tseng, J. W. Wong, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3370. b) T. D. Nguyen, K. C. -F. Leung, M. Liang, Y. Liu, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 2101.

¹¹⁹ a) T. D. Nguyen, H.-R. Tseng, P. C. Celestre, A. H. Flood, Y. Liu, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2005**, 102, 10029. b) T. D. Nguyen, Y. Liu, S. Saha, K. C.-F. Leung, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 626.

entre DNP y CBPQT⁴⁺, este último prefiere estar coordinado con el TTF. Cuando al sistema se le añade un oxidante como el Fe(CIO₄)₃ se produce la oxidación del grupo TTF a TTF²⁺, generándose una repulsión electrostática con el grupo CBPQT⁴⁺ y el consiguiente desplazamiento de este último grupo hacia DNP para coordinar con él produciéndose la clausura de la puerta impidiendo que salgan las especies del interior de los poros en este caso Ir(ppy)₃ y Rodamina B. La reducción mediante ácido ascórbico para generar nuevamente el grupo TTF, induce el desplazamiento del grupo CBPQT⁴⁺ desde DNP a TTF, produciéndose la consecuente apertura de la puerta y la liberación de las especies del interior de los poros. Se realizó también un estudio de la longitud óptima que debe presentar el espaciador para un mejor control de la liberación.

Por otra parte, Feng y colaboradores han desarrollado una puerta molecular por control redox mediante el anclaje sobre la superficie de un polímero de entrecruzamiento; la poly (N-acriloxisuccinimida). El entrecruzamiento entre las hebras del polímero produce la clausura de la puerta, en presencia de ditiotreitól, DTT, como agente reductor se produce la oxidación de las cisteaminas en tioles produciéndose la liberación de las moléculas atrapadas en el interior de los poros.

1.7.3 pH.

El anclaje sobre la superficie del material a la salida de los poros de una molécula orgánica con grupos funcionales o átomos capaces de protonarse puede ser utilizado para el desarrollo de nuevos sistemas de puertas moleculares. La modulación de la puerta molecular esta basada en el cambio en el tamaño o por interacciones con otras especies cargadas tras la protonación.

En 2004, Martínez Máñez y colaboradores describieron la primera puerta molecular controlada por pH que es capaz de trabaja en medio acuoso¹²⁰ usando un material mesoporoso tipo MCM-41, UVM-7, funcionalizado con poliaminas en la superficie externa alrededor de los poros. La puerta molecular permanecerá abierta a pH neutro ya que las aminas se encuentran desprotonadas y forman

¹²⁰ R. Casasús, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. V. Ros-Lis, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, C. Guillem, J. Latorre, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8612

enlaces de hidrógeno entre ellas dejando libre la entrada de los poros. A pH ácido, las aminas se encuentran protonadas creándose una repulsión entre los grupos amino, que como se puede ver en la figura 1.17 produce la clausura de la puerta molecular impidiendo la entrada o salida de las especies al interior de los poros. Además del pH, la presencia de ciertos aniones puede favorecer el bloqueo efectivo del poro mediante formación de complejos fuertes por interacción de estos con los grupos amonio como sucede con el anión ATP. Recientemente, los mismos autores han realizado un trabajo completo comparando el comportamiento del sistema en presencia de distintos aniones de distinta naturaleza.¹²¹ En este caso el material silíceo es MCM-41 y se estudia la liberación de un complejo de rutenio, $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Se observa que los aniones más grandes coordinan mejor y por tanto disminuyen la apertura del poro, y si además los aniones tienen tendencia a formar enlaces de hidrógeno, como el fosfato, aun producen un bloqueo de los poros más efectivo. Este sistema ha sido aplicado para la liberación controlada de riboflavina como sistema potencial para protección de su degradación en las condiciones ácidas del estómago y su liberación en el intestino donde es necesaria.¹²²

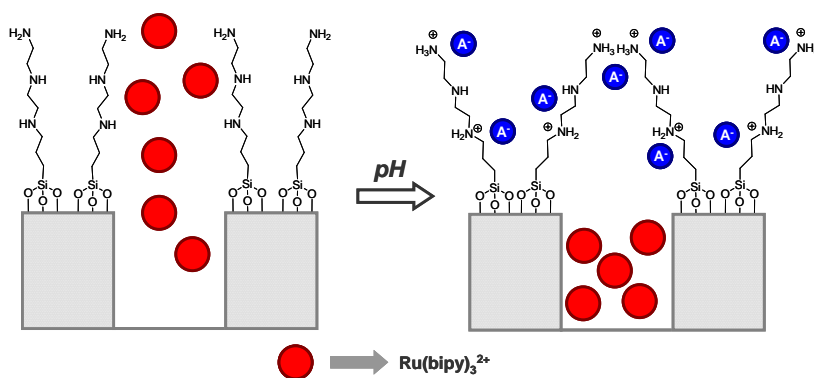


Figura 1.17 Mecanismo de actuación de puerta molecular controlada por cambios de pH o por coordinación con aniones.

¹²¹ R. Casasús, E. Climent, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. Cano, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1903.

¹²² A. Bernardos, E. Aznar, C. Coll, R. Martínez-Máñez, J. M. Barat, M. D. Marcos, F. Sancenón, A. Benito, J. Soto, *J. Control Release*, **2008**, *131*, 181.

Al contrario que en el caso de la puerta molecular con poliaminas, Xiao y colaboradores han desarrollado una puerta molecular que se encuentra abierta a pH ácido.¹²³ Sobre la superficie del material SBA-15 anclaron grupos carboxilato que al estar desprotonados interaccionan con el cloruro de poli-dimetildialilamonio protonado produciéndose un bloqueo del poro. A pH ácido, sin embargo, puede liberarse la vancomicina del interior de los poros debido a que se rompe dicha interacción electrostática entre ambos grupos.

Stoddart, Zink y colaboradores siguiendo con su estudio de pseudorotaxanos, han desarrollado una puerta molecular basada en el anclaje de un pseudorotaxano que contiene un grupo dialquilamonio sobre el material mesoporoso, el cual es capaz de coordinar con un grupo dibenzo[24]corona-8 (DB24C8), cerrándose de este modo la puerta e impidiendo la salida de la cumarina 460 o el IR 140.¹²⁴ Al basificar el medio, el grupo amonio sufre una desprotonación, por lo que deja de tener carga positiva, y se rompe la coordinación con DB24C8 produciéndose la apertura de la puerta y la consecuente liberación de las especies del interior de los poros. Debido a las características fluorescentes de estas especies es fácil realizar un seguimiento de las mismas. Por otra parte la presencia en el sistema de otras especies cargadas positivamente, como sales de fluorodialquilamonio, compiten por la coordinación con DB24C8 produciéndose la consecuente apertura y liberación de la carga.

Continuando con el uso de pseudorotaxanos para la obtenciones de nuevos sistemas de puertas moleculares, Zink y colaboradores¹²⁵ han desarrollado un sistema basado en la interacción ion-dipolo entre el grupo ácido del compuesto curcubit[6]urilo (CB[6]) y los dos grupos amino protonados del espaciador anclado sobre la superficie del material mesoporoso. A pH > 10, los grupos amino se encuentran desprotonados rompiéndose el pseudorotaxano, permitiéndose la

¹²³ Q. Yang, S. Wang, P. Fan, L. Wang, Y. Di, K. Lin, F. –S. Xiao, *Chem.- Mater.*, **2005**, *17*, 5999.

¹²⁴ a) T. D. Nguyen, K. C.-F. Leung, M. Liong, C. D. Pentecost, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 3363. b) K. C.-F. Leung, T. D. Nguyen, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 5919.

¹²⁵ S. Angelos, Y. –W. Yang, K. Patel, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2222.

liberación del colorante rodamina B de los poros. En un esfuerzo por desarrollar sistemas más complejos, se estudió la influencia de la presencia de otro grupo amino en el espaciador, en este caso un grupo anilina en el extremo superior.¹²⁶ A pH neutro, el CB[6] se mantiene entre los dos grupos amino y como se ha indicado la puerta permanece cerrada. A pH más alto los tres grupos amino están desprotonados y por tanto no hay interacción y se rompe el pseudorotaxano. En cambio al bajar el pH, la anilina está protonada, desplazándole el CB[6] hacia el extremo superior del espaciador separándose de la superficie del material, permitiendo la liberación de la rodamina B.

La preparación de pseudorotaxanos fue descrita también por Kim y colaboradores para el desarrollo de nuevas puertas moleculares controladas por el pH.¹²⁷ El sistema es un material mesoporoso funcionalizado con polietilenimina (PEI), cargado con calceína y cerrado con una ciclodextrina. A pH ligeramente ácidos, PEI se encuentra protonado, rompiéndose por tanto la interacción con la ciclodextrina y permitiendo la liberación de la calceína.

1.7.4 Bloqueo de los poros mediante nanopartículas no silíceas.

Otro tipo de sistemas desarrollados recientemente presentan nanopartículas metálicas o magnéticas para el bloqueo de los poros de los materiales silíceos. Las nanopartículas actúan como tapón a la entrada de los poros del material impidiendo la salida de las moléculas desde su interior, para conseguir así sistemas de liberación cero.

Lin y colaboradores¹²⁸ y Martínez-Máñez y colaboradores¹²⁹ han desarrollado sistemas de liberación controlada mediante el uso de nanopartículas de oro como tapones para los poros de los materiales mesoporosos. En el primer caso, las nanopartículas de oro están funcionalizadas con un espaciador fotolabil, el

¹²⁶ S. Angelos, N. M. Khashab, Y. -W. Yang, A. Trabolsi, H. A. Khatib, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12912.

¹²⁷ C. Park, K. Oh, S. C. Lee, C. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1455.

¹²⁸ J. L. Vivero-Escoto, I. I. Slowing, C. -W. Wu, V. S. -Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3462.

¹²⁹ E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, C. Guillem, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6833.

bromuro de tioundeciltetraetilenglicoester-o-nitrobenciletildimetilamonio (TUNA), que se une a la superficie del material mediante interacciones electrostáticas con los grupos silanol de la superficie. Al irradiar con luz UV, TUNA se convierte en la especie tioundeciltetraetilglicocarboxilato (TUEC) cargada negativamente, produciéndose la disociación de las nanopartículas de oro permitiendo la liberación de la fluoresceína cargada en los poros. En el segundo caso, se trata de un material mesoporoso tipo MCM-41 funcionalizado en la salida de los poros con un azúcar capaz de interactuar con nanopartículas de oro funcionalizadas, a su vez, con ácidos borónicos. Al bajar el pH o al irradiar la muestra con un laser, se produce la liberación del colorante atrapado en los poros.

Otros ejemplos interesantes y destacables han sido desarrollados por Lin y colaboradores, que incluyen en el sistema nanopartículas de CdS¹³⁰ (Ver Figura 1.18) y nanopartículas magnéticas de óxido de hierro¹³¹. La unión de las nanopartículas al sólido mesoporoso se realiza a través de una reacción de amidación que tiene lugar entre un grupo amina del sólido mesoporoso y un grupo ácido de la nanopartícula o viceversa. En ambos casos la apertura de la puerta se produce por adición de agentes reductores de puentes disulfuro, como por ejemplo el ditioneitol (DTT), que producen la rotura de este tipo de enlaces que se encuentran en la cadena carbonada que actúa como unión entre las nanopartículas y el sólido mesoporoso. A diferencia del caso de las nanopartículas de óxido de hierro donde el sólido está cargado con un colorante, en el caso de las nanopartículas de CdS se utilizaron medicamentos o neurotransmisores, como la vancomicina y el adenosin trifosfato (ATP), probándose su eficiencia en la liberación en astrositos *in vitro*. Los sistemas con nanopartículas magnéticas presentan una gran ventaja adicional debido a la posibilidad de ser dirigidas a los sitios de interés donde debe liberarse el fármaco.

¹³⁰ C.-Y. Lai, B. G. Trewyn, D. M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija, V. S.-Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4451.

¹³¹ S. Giri, B. g. Trewyn, M. P. Stellmaker, V. S.-Y. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5038.

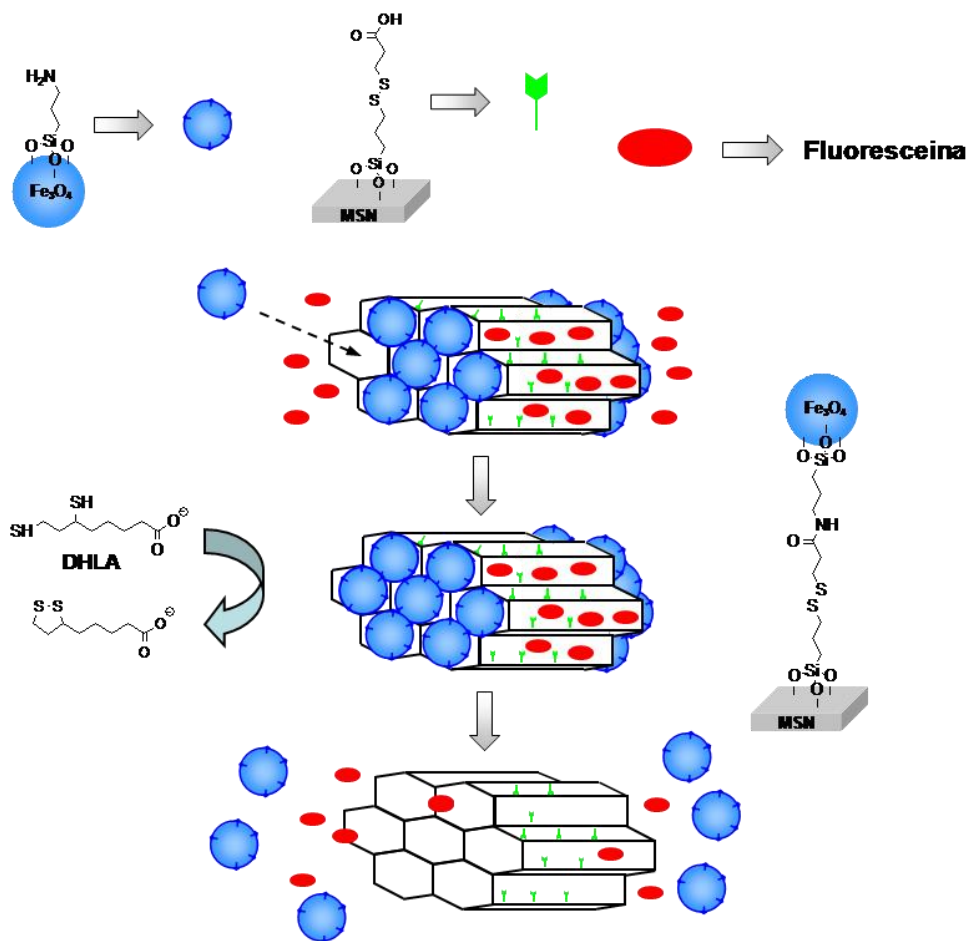


Figura 1.18 Representación gráfica del sistema mesoporoso de liberación controlada bloqueado por nanopartículas de CdS

**CAPITULO 2:
SUPERFÍCIES QUÍMICAMENTE MODIFICADAS
PARA LA DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA
DE SURFACTANTES EN AGUAS.**

Capítulo 2. SUPERFÍCIES QUÍMICAMENTE MODIFICADAS PARA LA DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE SURFACTANTES EN AGUAS.

2.1 Introducción.

Como se ha indicado en el capítulo 1 de la presente tesis doctoral, desde la formulación de los principios de la química supramolecular, se han desarrollado nuevos sistemas con elevadas funcionalidades y capacidades selectivas. Sin embargo, en muchos de los casos los avances basados en el uso de entidades moleculares complejas y arquitecturas supramoleculares han sido descritas únicamente en disolución.¹ Recientemente, la combinación de dichos principios químicos con los conocimientos adquiridos sobre estructuras sólidas ha dado lugar a nuevas estrategias sinérgicas y por tanto nuevas perspectivas de aplicación de conceptos supramoleculares.² Los nuevos sistemas surgen, de este modo, por el acercamiento de entidades moleculares/supramoleculares a estructuras nanoscópicas preorganizadas para diseñar sistemas híbridos, mostrando comportamientos supramoleculares cooperativos que dan como resultado procesos de amplificación química de la señal. De hecho, hay muchos ejemplos

¹ a) J. -M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**. b) J. P. Desvergne, A. W. Czarnik, *Chemosensors for ion and molecule recognition*, NATO Asi Series, Series C, Kluwer Academic Publishers, London, **1997**. c) B. Dietrich, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1457. d) F. P. Schmitdchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609. e) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486. f) M. Takagi, K. Ueno, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *121*, 39. g) L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 197. h) B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3.

² A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5924.

relacionados con la aparición de efectos sinérgicos en sistemas híbridos mostrando ciertos comportamientos (efectos funcionales) que no son observados en los sistemas de base molecular o en los sólidos individualmente. Por ejemplo, la mezcla de modelos relacionados con sensores químicos con sistemas inorgánicos ha dado como resultado la preparación de sistemas híbridos orgánico-inorgánicos con nuevos patrones de selectividad. Esta aproximación proporciona un simple método de creación de sistemas híbridos sensores que permiten determinar analitos cuya selectividad sería difícil de alcanzar con métodos convencionales o requieren un exhaustivo proceso de síntesis química para preparar receptores selectivos.³

En el curso de nuestra investigación hemos centrado la atención en los surfactantes aniónicos y catiónicos. Los surfactantes son uno de los contaminantes más comunes que se pueden encontrar en aguas naturales. Son un grupo de sustancias bien conocidas que poseen una gran capacidad para reducir la tensión superficial del agua incluso en muy bajas concentraciones. Las moléculas de surfactante están compuestas por dos partes; una cabeza hidrofílica polar, que determina sus aplicaciones, y una parte lipofílica formada por cadenas orgánicas generalmente con el motivo $(CH_2)_n$. Los surfactantes se pueden clasificar según la carga que posee la parte hidrofílica de la molécula en cuatro tipos; aniónicos, catiónicos, no iónicos y zwitteriónicos. Los surfactantes iónicos son producidos a gran escala para usos industriales y domésticos, productos de limpieza, cosmética, en laboratorios de investigación bioquímica y en productos químicos relacionados con la agricultura y horticultura.

Debido a su origen antropogénico y su extensivo uso, es bastante usual encontrarlos en el medio ambiente como por ejemplo en lagos y ríos, donde pueden causar graves problemas medioambientales debido a la formación de espuma. Pueden a su vez actuar como sistemas de transferencia a la fase acuosa de otros contaminantes (productos del petróleo, aceites, pesticidas y compuestos organoclorados). Además, a pesar de que muchos de los surfactantes aniónicos

³ C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 400.

que se usan hoy en día son biodegradables y no son tóxicos para los humanos, muchos autores han descrito su efecto sobre las funciones respiratorias en peces y otros organismos marinos.⁴ Aparte de los esfuerzos realizados en el estudio de la degradación y de diferentes caminos para reducir su impacto ambiental de esta familia de compuestos, otro importante aspecto es el diseño de nuevos métodos para su detección. Por ejemplo, los servicios de protección medioambiental muestran un considerable interés en el desarrollo de métodos rápidos para la detección de cantidades a nivel de trazas de surfactantes aniónicos. Han sido descritos un gran número de métodos de determinación de estas especies de gran importancia medioambiental, como son valoraciones,⁵ espectrofotometría,⁶ espectrofluorimetría,⁷ cromatografía⁸ y sensores ópticos.⁹ Muchos métodos comúnmente usados requieren por un lado procesos tediosos y por consiguiente mucho tiempo de experimentación (por ejemplo cromatografía líquida y gaseosa) o por otro lado el uso de disolventes clorados, como lo es el cloroformo utilizado en el método espectrofotométrico del “azul de metileno”, que no son fácilmente biodegradables. A todos estos inconvenientes podemos añadir que estos métodos generalmente no son adecuados para ensayos cuantitativos “in situ”. Los

⁴ a) M. Swedmark, B. Braaten, E. Emanuels, A. Granmo, *Mar. Biol.* **1971**, 9, 183. b) G. –G. Ying, *Environ. Int.*, 2006, **32**, 417. c) J. Blasco, M. Hampel, I. Moreno-Garrido, *Comp. Anal. Chem.*, 2003, **40**, 827.

⁵ See for instance: a) G. Eppert, G. Liebscher, *Z. Chem.* **1978**, 18, 188. b) C. J. Dowle, B. G. Cooksey, W. C. Campbell, *Anal. Proc.* **1988**, 25, 78. c) L. I. Makovetskaya, I. L. Maislina, S. P. Volosovich, Seifen, Oele, *Fette, Wachs* **1991**, 117, 565. d) H. W. Leuchte, H. D. Kahleyss, J. Faltermann, *Fett-Wiss-Technol.* **1992**, 94, 64. e) S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. Baro-Roma, J. Sanchez, M. del Valle, *Analyst* **1994**, 119, 2319. f) K. Vytras, J. Kalous, J. Jezkova, *Egypt J. Anal. Chem.* **1997**, 6, 107. g) R. Schulz, P. Bruttel, H. Reger, G. Wulk, J. Thiede, R. Unthan, C. Götz, Titrimetric determination of surfactants and pharmaceuticals, Metrohm. Switzerland, **1999**, p.242.

⁶ See for instance: a) H. Hellman, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1978**, 293, 359. b) S. Taguchi, K. Goto, *Talanta* **1980**, 27, 289. c) F. Canete, A. Rios, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2354. d) H. Liu, P. K. Dasgupta, *Anal. Chim. Acta* **1994**, 288, 237. e) S. Motomizu, Y. H. Gao, K. Uemura, S. Ihsibara, *Analyst* **1994**, 119, 473.

⁷ See for instance: a) S. Rubio-Barroso, M. Gómez-Rodríguez, L. M. Polo-Diez, *Microchem. J.* **1988**, 37, 93. b) S. Rubio-Barroso, V. Rodríguez-Gamonal, L. M. Polo-Diez, *Anal. Chim. Acta* **1988**, 206, 351.

⁸ See for instance: a) A. Nakae, K. Tsuji, M. Yamanaka, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 2275. b) S. I. Abidi, *J. Chromatogr.* **1980**, 200, 216. c) T. Saito, K. Higashi, G. Hagiwara, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1982**, 313, 21. d) M. Y. Ye, R. G. Walkup, K. D. Hill, *J. Liq. Chromatogr.* **1994**, 17, 4087.

⁹ See for instance: Z. M. Shakhsher, W. R. Seitz, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 1758.

electrodos son a veces usados como método alternativo, por ejemplo electrodos selectivos de iones o transistores de efecto campo selectivos a iones.^{10,11,12} No obstante, muchos electrodo usados presentan algunos inconvenientes o problemas en su aplicación, relacionadas básicamente con la reproducibilidad y estabilidad de la señal. A la vista de las desventajas mencionadas, hay una necesidad de desarrollar nuevos métodos aplicables para la determinación de surfactantes en aguas que sean aplicables en un amplio rango de situaciones y es ahí donde las metodologías cromo-fluorogénicas selectivas son especialmente atractivas.

Debido a nuestro interés en el desarrollo de nuevos protocolos cromo-fluorogénicos para la determinación de especies de interés^{13,14} a continuación se

¹⁰ a) T. Fuginaga, S. Okazaki, H. Freiser, *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1842. b) B. J. Birch, D. E. Clarke, *Anal. Chim. Acta* **1974**, *69*, 473. c) N. Ishibashi, T. Masadome, T. Imato, *Anal. Sci.* **1986**, *2*, 487. d) T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi, *Anal. Sci.* **1987**, *3*, 121. e) C. J. Dowie, B. G. Cooksey, J. M. Ottaway, W. C. Campbell, *Analyst* **1988**, *113*, 117. f) W. Szczepaniak, *Analyst* **1990**, *115*, 1451. g) T. Tominaga, D. Hachisu, M. Kamado, *Langmuir* **1994**, *10*, 4676.

¹¹ a) M. Gerlache, Z. Sentürk, J. C. Viré, J. M. Kauffmann, *Anal. Chim. Acta* **1997**, *349*, 59. b) F. A. Chmilenko, I. V. Koroboca, L. N. Danilenko, *J. Anal. Chem.* **2000**, *55*, 1058. c) J. Sanchez, M. del Valle, *Talanta* **2001**, *54*, 893. d) B. Kovács, B. Csóka, G. Nagy, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta* **2001**, *437*, 67. e) S. Matysik, F. M. Matysik, W. D. Einicke, *Sensors and Actuators B*, **2002**, *85*, 104. f) H. Fukui, A. Kaminaga, T. Maeda, K. Hayakawa, *Anal. Chim. Acta* **2003**, *481*, 221. g) M. Arvand- Barmchi, M. F. Mousavi, M. A. Zanjanchi, M. Shamsipur, *Microchemical Journal* **2003**, *74*, 149-156.

¹² a) M. J. Seguí, J. Lizondo-Sabater, A. Benito, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, F. Sancenón, J. Soto, *Talanta* **2007**, *71*, 333. b) M. J. Seguí, J. Lizondo-Sabater, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, F. Sancenón, J. Soto, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *525*, 83.

¹³ a) A. M. Costero, S. Gil, M. Parra, P. M. E. Mancini, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, S. Royo, *Chem. Commun.* **2008**, 6002. b) J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, M. Spieles, K. Rurack, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10101. c) B. García-Acosta, R. Martínez-Máñez, J. V. Ros-Lis, F. Sancenón, J. Soto, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1997. d) S. Royo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, A. M. Costero, M. Parra, S. Gil, *Chem. Commun.* **2007**, 4839. e) B. García-Acosta, F. García, J. M. García, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, N. San-José, J. Soto, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2429. f) J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, K. Rurack, H. Weißhoff, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2449. g) B. García-Acosta, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, K. Rurack, M. Spieles. E. García-Breijo, L. Gil, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3123. h) J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, J. Soto, C. McDonagh, A. Guckian, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2647.

¹⁴ a) P. Calero, E. Aznar, J. M. Lloris, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. V. Ros-Lis, J. Soto, F. Sancenón, *Chem. Commun.* **2008**, 1668. b) A. B. Descalzo, M. D. Marcos, C. Monte, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4716. c) R. Casasús, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6661. d) M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, M. C.

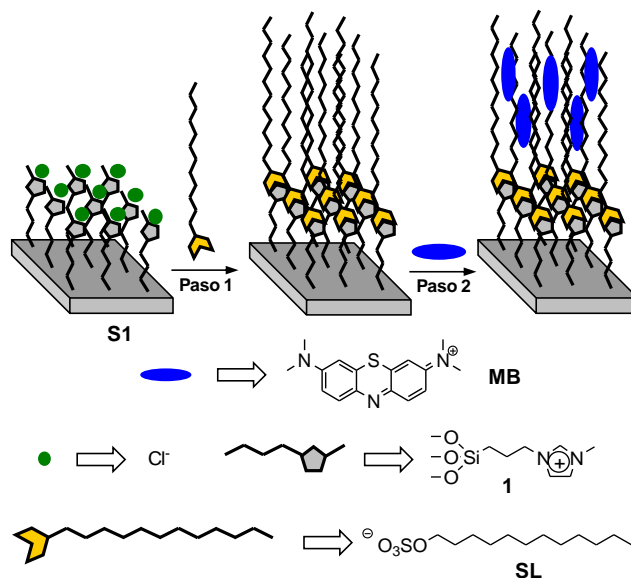
describe un nuevo método colorimétrico en dos pasos para la determinación de surfactantes aniónicos y catiónicos en agua usando unidades coordinantes aniónica y catiónica sobre un soporte silíceo y un colorante adecuado.

2.2 Estrategias de síntesis y síntesis de los sólidos sensores.

El proceso de detección propuesto se muestra de forma esquemática en los Esquemas 1 y 2 y como se ha comentado anteriormente implica un proceso en dos pasos. El Esquema 2.1 describe el protocolo para la determinación de surfactantes aniónicos y está parcialmente inspirado en el método del “azul de metileno”. El material sensor es en este caso una sílice funcionalizada con grupos imidazol. El esquema muestra como cuando el sólido **SG-Im** se ponga en contacto con una disolución de surfactantes aniónico se producirá un autoensamblaje de los tensoactivos sobre la superficie cargada negativamente. De hecho, los grupos imidazol han sido ampliamente descritos como una unidad coordinante adecuada para aniones mediante interacción electrostática o enlaces de hidrogeno iónicos (C-H)⁺...X⁻.¹⁵ La monocapa formada presentará un carácter marcadamente hidrofóbico debido a las cadenas alquílicas largas, que se posicionaran probablemente señalando hacia la disolución acuosa. En un segundo paso la monocapa sobre el sólido inorgánico podrá extraer al colorante (por ejemplo azul de metileno) de la disolución acuosa. El principio de detección reside en el hecho de que el proceso de autoensamblaje de los surfactantes aniónicos podría ser selectivo como consecuencia de la interacción fuerte e hidrofóbica entre las moléculas de surfactante en la monocapa. El comportamiento final, determinación de surfactantes aniónicos, se vería como una decoloración de la disolución del colorante y la coloración del sólido.

Millán, J. V. Ros-Lis, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2162.

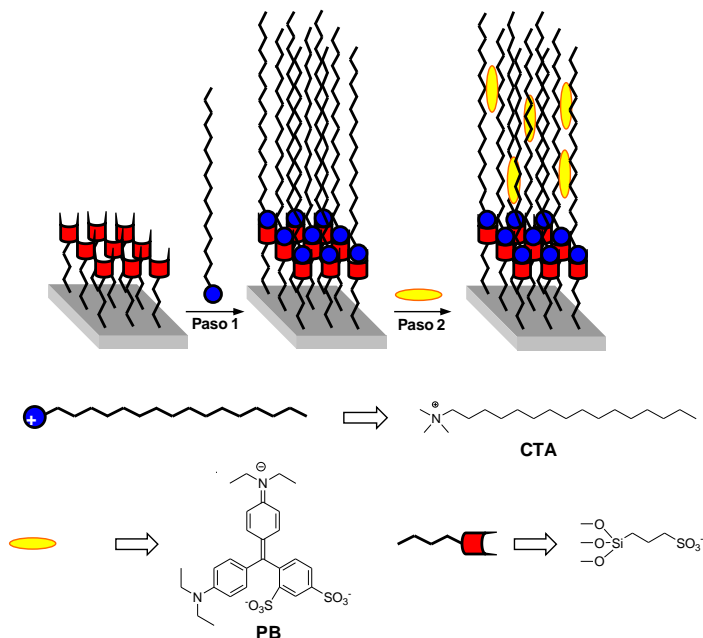
¹⁵ See for instance: a) J. Y. Kwon, N. J. Singh, H. Kim, S. K. Kim, K. S. Kim, J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8892. b) S. K. Kim, B.-G. Kang, H. S. Koh, Y. J. Yoon, S. J. Jung, B. Jeong, K.-D. Lee, J. Yoon, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4655. c) J. Yoon, S. K. Kim, N. J. Singh, J. W. Lee, Y. J. Yang, K. Chellappan, K. S. Kim, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 581. d) C. E. Willans, K. M. Anderson, P. C. Junk, L. J. Barbour, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2007**, 3634. e) C. Coll, R. Casasús, E. Aznar, MD. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *Chem. Commun.* **2007**, 1957.



Esquema 2.1 Representación del protocolo en dos pasos para la determinación colorimétrica de surfactantes aniónicos usando el sólido **SG-Im** funcionalizado con grupos imidazol y el azul de metileno (MB) como colorante señalizador.

El Esquema 2 muestra el protocolo adaptado para la determinación de surfactantes catiónicos. El material sensor **SG-SO₃** consiste en un soporte silíceo funcionalizado con grupos sulfonato. En este caso, la interacción de los surfactantes catiónicos con la superficie de **SG-SO₃** dará como resultado un autoensamblaje de los tensoactivos catiónicos sobre la superficie negativa del sólido. Al igual que en el caso de los surfactantes aniónicos, la adición de un colorante aniónico adecuado (por ejemplo "Patent Blue") en un segundo paso señalará la presencia de surfactantes catiónicos en disolución acuosa.

El material híbrido **SG-Im** es preparado por anclaje de un derivado de imidazol sobre sílice en acetonitrilo a temperatura ambiente, mientras que **SG-SO₃** se prepara por anclaje del 3-mercaptopropiltrióxido de silano (MPTS) sobre una superficie silíceo en tolueno anhidro y posterior oxidación de los grupos tiol a grupo sulfonato en presencia de agua oxigenada. Los sólidos finales consisten en una matriz inorgánica cubierta por cationes imidazol o aniones sulfonato para **SG-Im** y **SG-SO₃** respectivamente.



Esquema 2.2 Representación del protocolo en dos pasos para la determinación colorimétrica de surfactantes catiónicos usando el sólido **SG-SO₃** funcionalizado con grupos sulfonato y el “Patent Blue” (PB) como colorante señalizador.

2.3 Caracterización de los materiales preparados.

Los sólidos preparados han sido caracterizados siguiendo los procesos estándar de caracterización de materiales funcionalizados con moléculas orgánicas.

En la Figura 2.1 se muestra los espectros IR de los sólidos sensores **SG-Im** y **SG-SO₃** preparados, después de la funcionalización del soporte silíceo. Se observa que la baja funcionalización con respecto al conjunto de la matriz silícea, no permite apreciar claramente ninguna banda característica de los grupos funcionales anclados sobre la superficie. Se observan bandas intensas debido a la matriz silícea a 1250, 1087, 802, 462 cm⁻¹ y vibraciones debidas a moléculas de agua a 3420 y 1620 cm⁻¹.

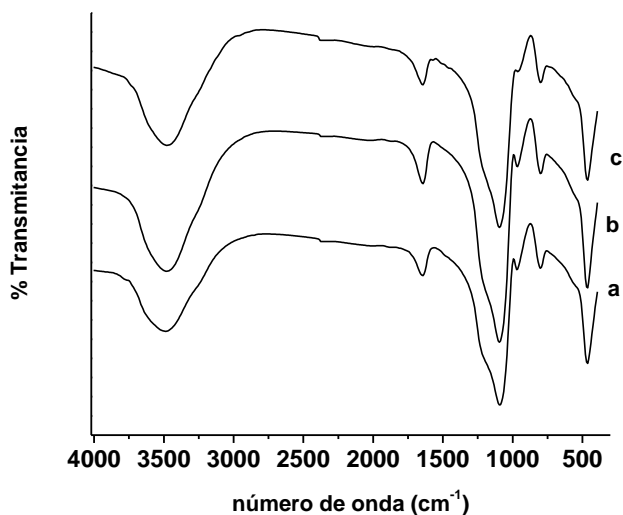


Figura 2.1 Espectros de IR para a) **SG**, b) **SG-Im** y c) **SG-SO₃**.

Un factor importante relacionado con la caracterización de los materiales sensores obtenidos es la determinación del grado de funcionalización y por tanto el cálculo de la cantidad de grupos imidazol y sulfonato en la superficie de **SG-Im** y **SG-SO₃**. Esto se calcula mediante estudios termogravimétricos y por análisis elemental de los sólidos híbridos preparados. De los datos de C, H, N y S del análisis elemental de los distintos sólidos es posible determinar la cantidad de grupos imidazol y sulfonato anclados a la superficie que contiene cada material expresada en milimoles por gramo de SiO₂ (mmol g⁻¹ SiO₂) usando la ecuación 2.1:

$$\alpha_A = \frac{\Delta W_i \% \times 1000}{\Delta W_{SiO_2} \% \times nM_i} \quad [\text{mmol g}^{-1} \text{SiO}_2] \quad (2.1)$$

donde $\Delta W_i \%$ (i=C, N, S) es el porcentaje en peso de carbono, nitrógeno o azufre, M_i es el correspondiente peso atómico y n es el correspondiente número de átomos de ese tipo en una molécula. $\Delta W_{SiO_2} \%$ es el contenido en SiO₂ inorgánico (residuo de sílice) expresado en porcentaje en peso. El valor de

contenido orgánico como milimoles de imidazol y sulfonato por gramo de SiO₂ para los sólidos **SG-Im** y **SG-SO₃** se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Moles de grupos imidazol y sulfonato por gramo de SiO₂, porcentaje de recubrimiento e interdistancia entre los grupos anclados en la superficie para los materiales **SG-Im** y **SG-SO₃**.

Sólido	α_{Im} (mmol/g SiO ₂)	$\alpha_{\text{Sulfonato}}$ (mmol/g SiO ₂)	β_{total} (moléculas/nm ²)	Distancia (Å)
SG-Im	0.749		0.885	10.63
SG-SO₃		0.52	0.623	12.66

Teniendo en cuenta estos contenidos y el valor promedio de la superficie específica del soporte silica gel usado (510 m²/g), puede ser calculado el promedio de recubrimiento (β_A en grupos por nm²) de la superficie de los sólidos **SG-Im** y **SG-SO₃** con imidazol y sulfonato respectivamente, mediante la ecuación 2.2.

$$\beta_A = \alpha_A \times 10^{-3} \times S^{-1} \times 10^{-18} \times N_A = \alpha_A \times S^{-1} \times 602.3 \quad (2.2)$$

En la que α_A es el contenido de imidazol o sulfonato (mmol g⁻¹ SiO₂), S es la superficie específica (m² g⁻¹) del soporte silica gel sin funcionalizar y N_A el número de Avogadro. Se ha obtenido un recubrimiento de la superficie de 0.88 y 0.62 moléculas nm⁻² para los materiales **SG-Im** y **SG-SO₃**, respectivamente. Estos resultados se traducen en una distancia promedio entre moléculas ancladas de 10.6 para **SG-Im** y 12.6 para **SG-SO₃**.

La determinación de la transformación efectiva de los grupos tiol a sulfonato en presencia de agua oxigenada es un aspecto importante relacionado con la caracterización del material híbrido **SG-SO₃**. Este propósito se podría alcanzar usando un reactivo colorimétrico selectivo a grupos tiol para así poder determinar si todos los grupos SH se han transformado en el correspondiente grupo aniónico sulfonato. De las diferentes posibilidades de que se dispone, se ha elegido la

utilización de un derivado de la familia de las escuaridinas ampliamente estudiados en el grupo de investigación donde se ha llevado a cabo la presente tesis doctoral. Una disolución de dicho derivado se decolora en presencia de grupos tiol gracias a un ataque nucleofílico por parte de los tioles sobre el anillo de cuatro miembros electrón deficiente de la estructura de la escuaridina como se muestra en la Figura 2.2.¹⁶

Para este propósito, 30 mg del sólido **SG-SO₃** se suspendieron en 60 mL de una mezcla agua tamponada/acetronitrilo (5:1, v/v, pH 9.6, CHES 0.01 M) a la que se le añadieron 0.13 mL de una disolución del derivado bis(4-(bis(2-(2-metoxi-etoxi)-etil))-amino-fenil)escuaridina (1.5 mM). Como se muestra en la Figura 2.3 se observa que la disolución permanece azulada y que no disminuye la intensidad de la banda a 642 nm característicos de este compuesto, indicando así la ausencia de grupos tiol en la superficie del sólido **SG-SO₃**. Estos datos sugieren, por tanto, que la oxidación de los grupos tiol a sulfonato ha sido cuantitativa después del tratamiento del material con la disolución de agua oxigenada. En un experimento similar se confirmó también que el sólido **SG-SH** no oxidado induce rápidamente la decoloración de la disolución del derivado de escuaridina.

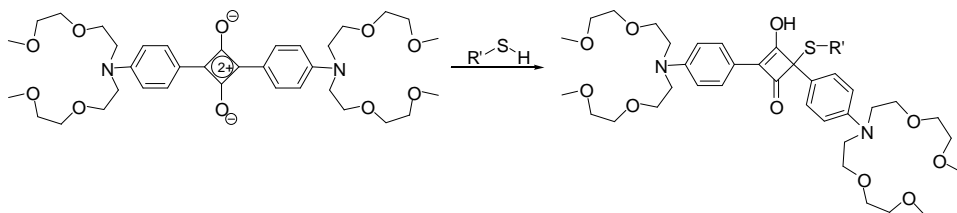


Figura 2.2 Ataque nucleofílico del grupo tiol sobre el anillo de cuatro miembros del derivado de escuaridina dando lugar a la forma incolora de éste.

¹⁶ a) J. V. Ros-Lis, B. García, D. Jiménez, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, F. Gonzalvo, M. C. Valldecabres, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4064. b) J. V. Ros-Lis, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, J. Soto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4405. c) E. Climent, R. Casasús, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, *Chem. Commun.* **2008**, 6531. d) J. V. Ros-Lis, R. Casasús, M. Comes, C. Coll, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. El Haskouri, N. Garró, K. Rurack, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8267. e) S. Yagi, Y. Hyodo, M. Hirose, H. Nakazumi, Y. Sakurai, A. Ajayaghosh, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1999. f) A. Ajayaghosh, P. Chithra, R. Varghese, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 230.



Figura 2.3 Detección del grado de oxidación de los sólidos **SG-SO₃** (izquierda) y **SG-SH** (derecha) en presencia del colorante escuaridina

2.4 Comportamiento como sensores de los sólidos **SG-Im** y **SG-SO₃**.

El comportamiento como sensores de los sólidos **SG-Im** y **SG-SO₃** ha sido estudiado en medio acuoso. A partir de este momento y en favor de la claridad se va a detallar el comportamiento de cada uno de los sólidos (**SG-Im** y **SG-SO₃**) por separado.

2.4.1 Sólido **SG-Im**

Se llevaron a cabo ciertos ensayos preliminares usando 50 mg del sólido **SG-Im** suspendidos en una disolución acuosa (50 mL) que contiene diferentes surfactantes aniónicos, catiónicos y neutros a una concentración de 10^{-3} mol dm^{-3} . La suspensión se ajusta a pH 4, se agita (30 min) y se filtra (primer paso). El sólido híbrido con el surfactante adsorbido es entonces suspendido en una disolución acuosa del colorante azul de metileno (MB) (10 mL, 10^{-5} mol dm^{-3}), se agita durante 10 minutos y finalmente se filtra. Al final del proceso se observan diferencias tanto en el color del sólido como en la coloración de la disolución de colorante resultante. Después de este proceso la disolución es totalmente incolora cuando en la primera disolución se encuentran presentes los siguientes surfactantes aniónicos: sodio laurilsulfato (SLS), tetradecilsulfato o dodecilbenzenosulfonato (LAS). Se observa una decoloración parcial de la disolución cuando está presente el dodecilfosfato. Cabe destacar por otro lado que el sólido no muestra respuesta alguna en presencia de surfactantes neutros como

el Triton X-100 y surfactantes catiónicos como el bromuro de n-cetiltrimetilamonio (CTABr). Estos resultados se muestran en la Figura 2.4.

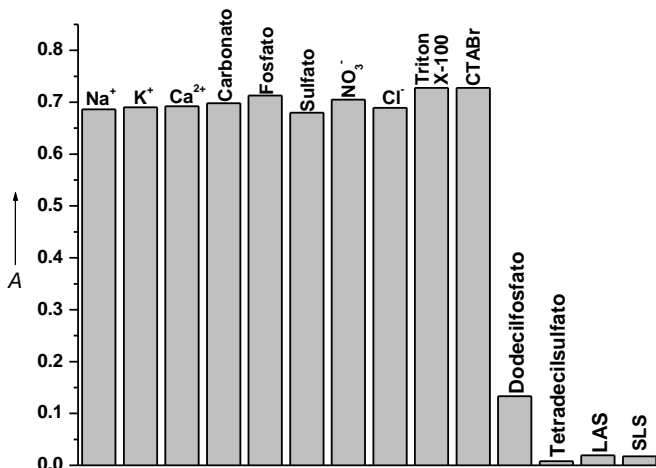


Figura 2.4 Absorbancia a 664 nm del azul de metileno en presencia de ciertos aniones y cationes. 50 mg del sólido **SG-Im** con 50 mL del correspondiente anión o catión ($C = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) a pH 4 y después 10 mL de MB ($C_{MB} = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$).

Para continuar con el estudio del nuevo sólido sensor, se lleva a cabo el mismo proceso en dos pasos para la detección de SLS pero en presencia de otros aniones (carbonato, fosfato, sulfato, nitrato y cloruro) o cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). En todos los casos se observa que el sólido permanece blanco y la disolución de MB mantiene la absorbancia inicial (Ver Figura 2.4). Estos resultados justifican la adecuación de este método para la determinación de surfactantes aniónicos, mediante el autoensamblaje de los mismos sobre la superficie cubierta con grupos imidazol y la posterior adsorción del colorante.

En vista de la buena respuesta observada para los surfactantes aniónicos con grupos sulfato en un extremo, se ha realizado un estudio en profundidad de la influencia de la longitud de la cadena. Se ha encontrado que el sólido **SG-Im** responde adecuadamente a surfactantes con grupos sulfato de 12 y 14 átomos de carbono en su cadena hidrófoba y sólo lo hace parcialmente para los de cadenas

de 10 carbonos y no muestra ninguna respuesta para los de 8 y 6 carbonos (Ver Figura 2.5). Dicha dependencia con la longitud de la cadena ha sido descrita de manera similar para los electrodos de membrana selectivos a surfactantes aniónicos.^{12b} En nuestro caso la diferente respuesta obtenida para cada longitud de cadena es debida a las diferencias de intensidad de las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas alquílicas cuando estas se autoensamblan en la superficie aniónica del sólido **SG-Im**. Estas interacciones serán más fuertes cuando mayor sea la longitud de la cadena alquílica de los surfactantes. También en el segundo paso, la adsorción del colorante será más probable que ocurra en una monocapa hidrofóbica densa formada por cadenas alquílicas largas que en monocapas formadas por surfactantes aniónicos cortos.

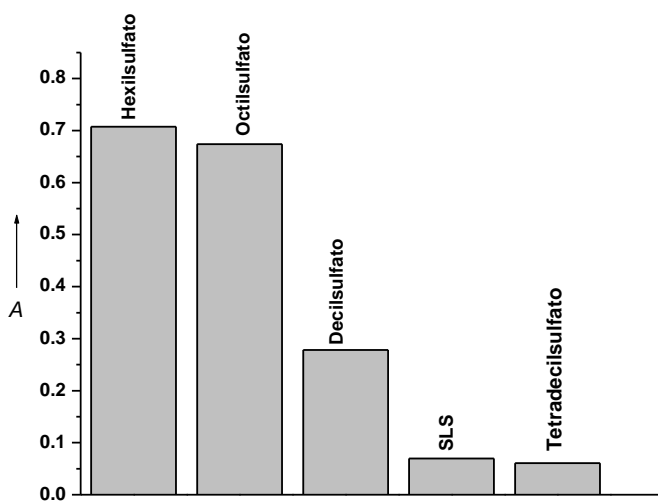


Figura 2.5 Absorbancia a 664 nm del azul de metileno después del proceso en dos pasos en presencia de surfactantes aniónicos con distinta longitud de cadena.

2.4.2 Sólido SG-SO₃

El comportamiento como sensor del sólido **SG-SO₃** es estudiado siguiendo el mismo procedimiento que se ha usado para el sólido **SG-Im**. De este modo, en un experimento típico, 50 mg del sólido **SG-SO₃** se añadieron a diversas disoluciones que contenían 10^{-3} mol dm⁻³ de surfactantes catiónicos, aniónicos y neutros a pH 5.5 en agua. En el caso de los surfactantes catiónicos fue necesaria la adición de un 5 % en volumen de etanol a la disolución acuosa. La presencia de esta pequeña cantidad de etanol es necesaria para obtener una disolución completa del surfactante catiónico. Al igual que con **SG-Im**, la suspensión se agita durante 30 minutos y se filtra. El material híbrido se suspende posteriormente en una disolución acuosa que contiene al colorante "Patent Blue" (PB) (10 mL, 10^{-5} mol dm⁻³) y la suspensión se agita 10 min. Después de los dos pasos expuestos, la disolución pasa a ser totalmente incolora en presencia de los surfactantes catiónicos como el bromuro de n-cetiltrimetilamonio (CTABr) y el cloruro de cetilbencildimetilamonio (CDBACl), como cabía esperar según el diseño del material sensor **SG-SO₃**. Por otro lado, la disolución mantiene su absorbancia inicial y por tanto su color en presencia de SLS, LAS y Triton X-100. Estos resultados se muestran claramente en la Figura 2.6. Para completar el estudio del comportamiento del sólido sensor **SG-SO₃** y al igual que se realizó con el otro sólido sensor, el proceso en dos pasos se llevó a cabo en presencia de otros aniones (carbonato, fosfato, sulfato, nitrato y cloruro) o cationes (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺). En todos los casos la absorbancia de la disolución permanece inalterada y el sólido mantiene su color blanco original. Estos resultados confirman que el método de determinación de surfactantes catiónicos vía autoensamblaje es un proceso adecuado como el descrito anteriormente para los surfactantes aniónicos.

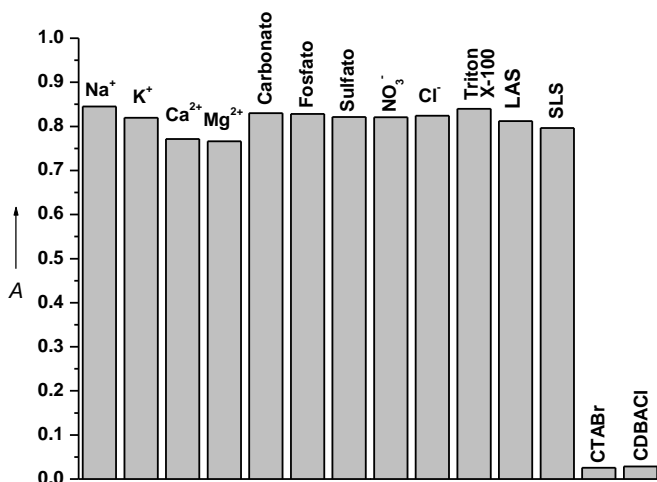


Figura 2.6 Absorbancia a 639 nm del colorante “Patent Blue” en presencia de ciertos aniones y cationes. 50 mg del sólido **SG-SO₃** con 50 mL del correspondiente anión o catión ($C = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) a pH 5.5 y después 10 mL de PB ($C_{PB} = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$).

2.5 Influencia del pH sobre la respuesta de los sólidos sensores SG-Im y SG-SO₃.

Antes de continuar con el estudio de los sistemas descritos, fue necesario el estudio de la influencia del pH de la disolución de surfactante en el color observado en el sólido y en la disolución de colorante después del protocolo en dos pasos descritos en los esquemas 2.1 y 2.2. Para ello, 50 mg del sólido **SG-Im** son suspendidos en una disolución acuosa (250 mL) que contiene una disolución de SLS a una concentración de $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. A continuación se ajusta el pH, se agita durante 30 min y se filtra (primer paso). El sólido híbrido con el surfactante adsorbido es entonces suspendido en una disolución acuosa del colorante azul de metileno (MB) (10 mL, $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), se agita durante 10 minutos y finalmente se filtra. En la figura 2.7 se muestra la absorbancia final de la disolución de colorante después de seguir el proceso descrito anteriormente para dicha concentración fija de SLS a diferentes valores de pH de la disolución inicial de surfactante. Como se

puede observar, el material **SG-Im** no muestra una variación importante en el valor de la absorbancia en el rango de pH entre los valores de 3 y 7 y por tanto podría ser utilizado cualquiera de ellos sin producirse ningún error. Se observa una desviación importante cuando se trabaja a pH muy básico, esta desviación es debida a que en el medio hay presente una gran cantidad de aniones hidróxido que podrían en cierta medida competir con las moléculas de surfactante en el proceso de coordinación. Por otra parte, un rango de uso similar se encontró cuando se usan otras concentraciones de surfactante como son 10^{-5} y 10^{-4} mol dm⁻³.

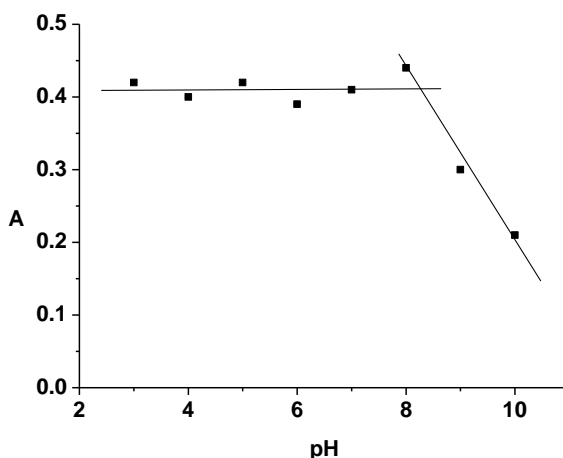


Figura 2.7 Absorbancia a 664 nm del colorante azul de metileno ($C_{SLS} 5 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³) en función del pH después del protocolo en dos pasos para el sólido **SG-Im**.

Si se realizan estudios similares para el sólido **SG-SO₃** se observa nuevamente un rango de pH donde la respuesta es estable, en este caso entre los valores de pH 5 y 10, como se observa en la figura 2.8. En este caso la desviación más importante se observa a valores de pH muy ácidos por debajo de 4, donde los protones pueden competir con los surfactantes catiónicos. Nuevamente, el rango de pH se mantiene a pesar de modificar la concentración de surfactante hacia otros valores como 10^{-5} y 10^{-4} mol dm⁻³.

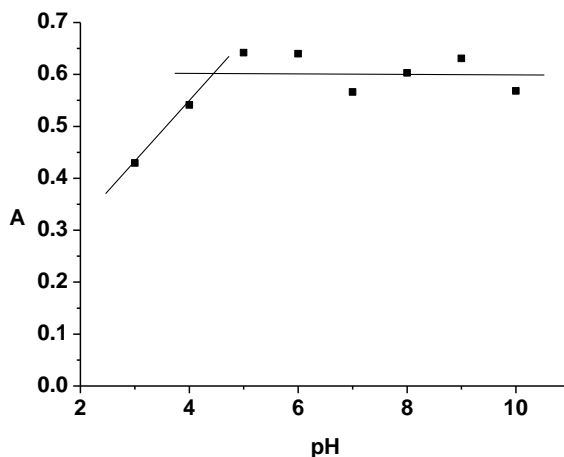


Figura 2.8 Absorbancia a 639 nm del colorante “Patent Blue” ($C_{CTABr} 3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) en función del pH después del protocolo en dos pasos para el sólido **SG-SO₃**.

2.6 Comportamiento de los sólidos sensores **SG-Im** y **SG-SO₃** en función de la concentración de surfactante.

Dando un paso más en el estudio de la respuesta de los sólidos sensores **SG-Im** y **SG-SO₃** es necesario conocer la respuesta del sistema en presencia de distintas concentraciones de surfactante.

Para llevar a cabo dicho estudio se realizó el procedimiento en dos pasos descritos anteriormente para 50 mg de ambos sólidos sensores usando distintas disoluciones acuosas de concentraciones distintas de surfactante aniónico o catiónico según el tipo de sólido sensor que se utilice. Una vez finalizado todo el proceso, se mide la absorbancia que presentan las disoluciones obtenidas con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Visible.

En la Figura 2.9 se muestra la respuesta del material híbrido **SG-Im** en función de la concentración de SLS presente en la muestra inicial. En ella se representa la absorbancia a 664 nm del colorante azul de metileno después de realizar el protocolo en dos pasos frente a la concentración de SLS. Si se realiza un estudio similar para el sólido **SG-SO₃** en presencia de distintas concentraciones de

surfactante CTABr, se obtienen los resultados mostrados en la Figura 2.10 en cuya grafica se representa la absorbancia a 639 nm del colorante "Patent Blue" después del protocolo frente a la concentración de CTABr.

En ambas gráficas se observa que la cantidad de colorante que migra desde la disolución acuosa al material híbrido **SG-Im-SLS** o **SG-SO₃-CTAB** (obtenido en el primer paso) es proporcional a la extensión de la monocapa formada y por tanto de la cantidad de surfactante presente en la muestra inicial.

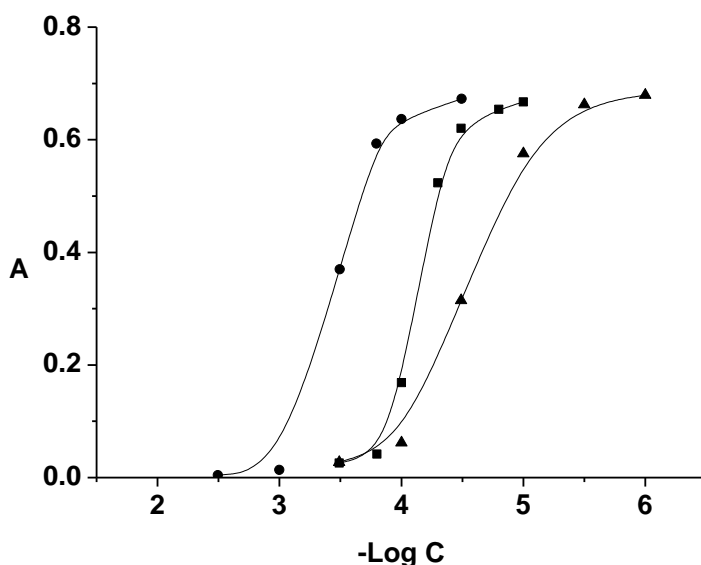


Figura 2.9 Absorbancia a 664 nm del colorante azul de metileno después del proceso en dos pasos, para disoluciones de diferente concentración de SLS (desde $10^{-2.5}$ a 10^{-6}) usando una disolución acuosa 10^{-5} mol dm^{-3} de MB. De izquierda a derecha; curvas obtenidas para 50 mL de disolución de SLS-10 mL de disolución de MB (●), 250 mL de disolución de SLS - 10 mL de disolución de MB (■) y 250 mL de disolución de SLS - 3 mL de disolución de MB (▲).

Para llevar a cabo un estudio más completo del nuevo sólido sensor se han llevado a cabo dos experiencias más siguiendo el protocolo en dos pasos descrito hasta el momento, pero modificando el volumen de muestra y de colorante empleados. Se pretende ver si la modificación de dichos parámetros produce una

mejor respuesta y por tanto mejor límite de detección. En las Figuras 2.9 y 2.10 se muestran los resultados obtenidos para estas nuevas experiencias.

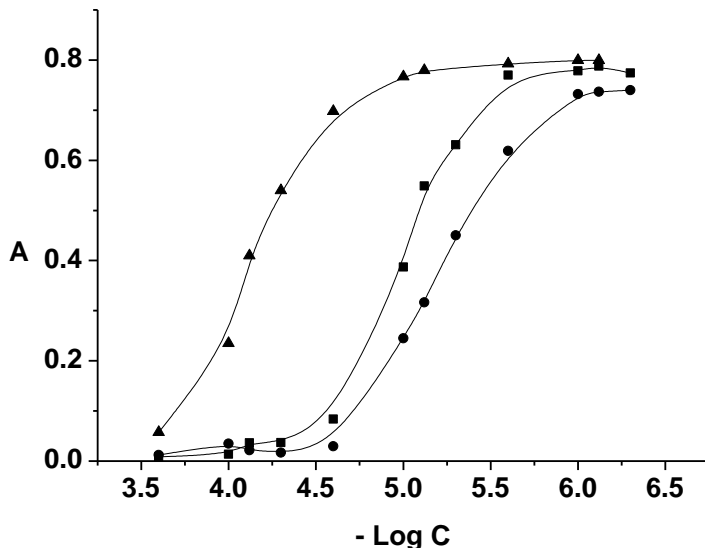


Figura 2.10 Absorbancia a 639 nm del colorante “patent blue” después del proceso en dos pasos, para disoluciones de diferente concentración de SLS (desde $10^{-3.6}$ a $10^{-6.3}$) usando una disolución acuosa 10^{-5} mol dm^{-3} de PB. De izquierda a derecha; curvas obtenidas para 50 mL de disolución de SLS-10 mL de disolución de MB (\blacktriangle), 250 mL de disolución de SLS - 10 mL de disolución de MB (\blacksquare) y 250 mL de disolución de SLS - 3 mL de disolución de MB (\bullet).

De estos estudios se pone de manifiesto que la forma de la curva puede ser seleccionada a voluntad por una simple modificación del volumen de disolución de colorante (V_d) o del volumen de la disolución de surfactante a estudiar (V). Este efecto se observa experimentalmente en las figuras 2.9 y 2.10. Por ejemplo, un aumento en el volumen total de la muestra de SLS o una reducción del volumen de disolución de MB es un método simple de reducir el límite de detección o controlar el rango dinámico del protocolo de señalización. En esta línea, límites de detección experimentales para los surfactantes aniónicos inferiores a 1 ppm se pueden alcanzar en las condiciones de 250 mL de muestra que contiene el surfactante SLS y 3 mL de una disolución acuosas de azul de metileno de

concentración 10^{-5} mol dm^{-3} . Del mismo modo, para los surfactantes catiónicos se puede encontrar límites de detección inferiores a 0.5 ppm para las mismas condiciones anteriores para el surfactante CTABr y usando el colorante "Patent Blue".

2.7 Modelo teórico que predice el comportamiento.

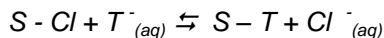
Para interpretar y analizar los resultados experimentales obtenidos en el apartado anterior del presente capítulo, se ha desarrollado un modelo que explique las diferencias encontradas según las condiciones en que se llevan a cabo las experiencias.

2.7.1 Desarrollo del modelo.

Siguiendo un análisis matemático convencional, se ha encontrado que el comportamiento de los materiales sensores **SG-Im** y **SG-SO₃** puede ser interpretado y analizado por la ecuación 2.14, deducida del protocolo en dos pasos mostrado en el Esquema 1 y 2: (i) adsorción del surfactante sobre la superficie cargada y (ii) extracción posterior del colorante correspondiente. La demostración de la ecuación se ha particularizado al caso de los surfactantes aniónicos con el sólido **SG-Im**, aunque la ecuación final puede ser empleada también para los surfactantes catiónicos.

El primer proceso que tiene lugar es el desplazamiento del contraión cloruro (Cl^-) adsorbido sobre la sílice funcionalizada con imidazol por el correspondiente surfactante aniónico (T^-). El modelo asume también que la constante de adsorción para la interacción de los sólidos con los aniones en agua puede ser estudiada usando la isoterma de adsorción de Langmuir. Este modelo asume que (i) el adsorbato forma una monocapa; (ii) sólo una molécula se adsorbe por cada sitio de unión; (iii) todos los sitios presentan la misma energía de adsorción y (iv) no hay interacción entre sitios. En la isoterma de Langmuir el recubrimiento de la superficie θ es función de la temperatura y de la concentración de adsorbato. Si la temperatura es constante, entonces el recubrimiento es sólo función de la concentración de adsorbato.

Para el primer paso correspondiente al desplazamiento del cloruro por el surfactante (ver Esquema 1) se puede escribir:



donde S-Cl representa el contraión cloruro asociado a los grupos imidazol de la superficie, que son los que actúan como sitios de unión, T^- es el surfactante aniónico, S-T es el surfactante anclado a los grupos imidazol y Cl^- son los iones cloruro libres.

Para dicho equilibrio planteado, la constante de equilibrio correspondiente es:

$$K_I = \frac{(Cl^-) \cdot \theta_T}{(T^-) \cdot \theta_{Cl}} \quad (2.1)$$

donde (Cl^-) y (T^-) son las actividades de cloruro y surfactante en disolución respectivamente, mientras que θ_T y θ_{Cl} son los recubrimientos de dichas especies sobre el sólido sensor.

Se define (Cl^-) como el cociente n_{Cl}/V , donde n_{Cl} es el número de moles de cloruro en el volumen V de la muestra, los cuales migran desde el sólido a la disolución. Además asumiendo que $\theta_T + \theta_{Cl} = 1$ y sustituyendo todos estos datos en la ecuación 2.3 se obtiene la siguiente ecuación:

$$K_I = \frac{\left(\frac{n_{Cl}}{V}\right) \cdot \theta_T}{(T^-) \cdot (1 - \theta_T)} \quad (2.2)$$

Además, se puede definir la capacidad de la monocapa como la cantidad de adsorbato que es necesaria para ocupar todos los centros de coordinación. Si se toman como referencia los aniones cloruro, la capacidad (n_m) se puede definir

como la suma de los moles de cloruro que quedan adsorbidos (n_{Clad}) y los aniones cloruro que hay presentes en la disolución (n_{Cl}) una vez alcanzado el equilibrio, de este modo:

$$n_m = n_{Cl} + n_{Clad} \quad (2.3)$$

Por otra parte se puede definir la superficie cubierta por la adsorción del surfactante (θ_T) como:

$$\theta_T = \frac{n_{Tad}}{n_m} \quad (2.4)$$

donde n_m es la capacidad de la monocapa y n_{Tad} es el número de moles de surfactante adsorbido sobre los centros de unión de la superficie.

Incluyendo estas definiciones en la ecuación 2.2 y reordenando los términos se obtiene la siguiente ecuación:

$$n_m - n_{Clad} = V \cdot K_I \cdot (T^-) \cdot \frac{n_m - n_{Tad}}{n_{Tad}} \quad (2.5)$$

La capacidad de la monocapa puede a su vez definirse desde el punto de vista de lo que sucede sobre la superficie del material, por todo ello es posible definir la capacidad (n_m) como la suma de los moles de cloruros que quedan adsorbidos sobre la superficie del material sensor (n_{Clad}) no intercambiados por surfactante y los moles de surfactante adsorbido (n_{Tad}) una vez alcanzado el equilibrio, de este modo:

$$n_m = n_{Tad} + n_{Clad} \quad (2.6)$$

Se puede considerar también (Γ^-) como el cociente $n_{T_0} - n_{T_{ad}}/V$ (n_{T_0} : moles iniciales de surfactante), incluyendo las anteriores definiciones en la ecuación 2.5 y reordenando los términos se obtiene la siguiente ecuación:

$$K_I \cdot n_{T_0} \cdot n_m - K_I \cdot n_{T_{ad}} \cdot (n_{T_0} + n_m) + K_I \cdot n_{T_{ad}}^2 = n_{T_{ad}}^2 \quad (2.7)$$

Reorganizando los términos y agrupándolos para despejar el valor de $n_{T_{ad}}$ se obtiene una ecuación de segundo grado como se muestra a continuación (Ec. 2.8) Lógicamente, este tipo de ecuaciones dan dos soluciones posibles, siendo los cálculos posteriores los que nos inducirán a elegir la solución de la ecuación 2.8 más correcta en función de su sentido físico.

$$n_{T_{ad}}^2 + \frac{K_I}{1 - K_I} \cdot (n_m + n_{T_0}) \cdot n_{T_{ad}} - \frac{K_I}{1 - K_I} \cdot n_m \cdot n_{T_0} = 0 \quad (2.8)$$

Para el segundo paso correspondiente a la adsorción del colorante en el material se supone la formación de un par iónico entre el surfactante y el colorante y su posterior adsorción en la superficie del sólido sensor (ver Esquema 1). En este caso se puede escribir el siguiente balance de masas para el tensoactivo adsorbido:

$$n_{T_{ad}} = n_{T_m} + n_{DT_{ad}} \quad (2.9)$$

donde $n_{T_{ad}}$ es el número de moles de surfactante intercambiados en la primera etapa del proceso y cuyo valor se calcula con la ecuación 2.8, $n_{DT_{ad}}$ es el número de moles de pares iónicos surfactante-colorante adsorbidos en la monocapa y n_{T_m} es número de moles de surfactante en la monocapa sin interactuar con el colorante.

A su vez, se puede escribir un balance de masas para el colorante:

$$n_0 = n_D + n_{DT_{ad}} \quad (2.10)$$

donde n_0 son los moles iniciales de colorante, n_D son los moles iniciales del colorante en disolución y n_{DTad} son los moles de colorante que están formando un par iónico con los surfactantes de la superficie.

Para este segundo equilibrio, la correspondiente ecuación de adsorción en el equilibrio del colorante formando pares iónicos es:

$$K_{AIP} = \frac{\theta_{DTad}}{\theta_{Tm}(D)} = \frac{n_{DTad}}{n_{Tm}(D)} \quad (2.11)$$

donde θ_{DTad} y θ_{Tm} son las fracciones de centros cubiertos para los pares iónicos surfactante-colorante y surfactante en la superficie respectivamente, y (D) es la concentración inicial de colorante (en este caso azul de metileno).

Despejando el valor de n_{Tm} de la ecuación anterior, sustituyendo esta en la ecuación 2.9 y reorganizando los términos se obtienen:

$$n_{DTad} = \frac{n_{Tad}}{1 + \frac{1}{K_{AIP}(D)}} \quad (2.12)$$

A continuación, reemplazando la ecuación 2.12 en la ecuación 2.10 y dividiendo por el volumen de colorante (V_d) que se ha puesto en contacto con el sólido sensor, dicha ecuación se puede expresar como:

$$(D)_o = (D) + \frac{n_{Tad}}{V_d \left(1 + \frac{1}{K_{AIP}(D)} \right)} \quad (2.13)$$

Despejando el valor de (D) se obtiene la ecuación final:

$$(D)^2 + (D) \left(- (D)_o + \frac{1}{K_{AIP}} + \frac{n_{Tad}}{V_d} \right) - \frac{(D)_o}{K_{AIP}} = 0 \quad (2.14)$$

donde (D) es la concentración de colorante que permanece en la disolución después de tener lugar el segundo paso del protocolo de reconocimiento, $(D)_o$ es la concentración inicial de colorante, K_{AIP} es la constante de adsorción del colorante al sólido, n_{Tad} es el número de moles de surfactante adsorbido sobre el sólido en el primer paso del protocolo y V_d es el volumen de disolución de colorante que se pone en contacto con el sólido.

Para el caso del sólido **SG-SO₃**, del mismo modo que para el sólido **SG-Im**, es posible deducir una ecuación similar a la ecuación 2.14 pero en este caso para surfactantes catiónicos.

2.7.2 Aplicación del modelo a los datos experimentales.

Para interpretar y analizar el comportamiento de los materiales **SG-Im** y **SG-SO₃**, como se ha comentado anteriormente se ha desarrollado un modelo cuya ecuación final es la siguiente:

$$(D)^2 + (D) \left(- (D)_o + \frac{1}{K_{AIP}} + \frac{n_{Tad}}{V_d} \right) - \frac{(D)_o}{K_{AIP}} = 0 \quad (2.14)$$

donde (D) es la concentración de colorante que permanece en la disolución después de tener lugar el segundo paso del protocolo de reconocimiento, $(D)_o$ es la concentración inicial de colorante, K_{AIP} es la constante de adsorción del colorante al sólido, n_{Tad} es el número de moles de surfactante adsorbido sobre el sólido en el primer paso del protocolo y V_d es el volumen de disolución de colorante que se pone en contacto con el sólido.

Para aplicar la ecuación 2.14 bajo condiciones estrictas de equilibrio termodinámico tal y como ha sido deducida, fue necesario repetir en unas condiciones concretas la curva en función de la concentración de surfactante, alargando la duración de los dos pasos de los que consta el protocolo. Por tanto, 50 mg del sólido **SG-Im** y **SG-SO₃** se suspendieron en 250 mL de una disolución acuosa que contienen diferentes concentraciones de surfactante aniónico y catiónico (SLS y CTABr respectivamente). La suspensión se ajusta al pH adecuado y se deja en agitación durante 20 horas, pasado dicho tiempo se filtra (primer paso). El correspondiente sólido híbrido con el surfactante adsorbido es suspendido a continuación en una disolución acuosa que contiene al colorante, Azul de metileno o "Patent Blue" según el caso (3 mL, 1×10^{-5} mol dm⁻³), se agita durante 7.5 horas, se filtra y finalmente se mide la absorbancia de la disolución resultante.

La figura 2.11 y 2.12 muestra la curva obtenida en las condiciones específicas mencionadas anteriormente para la detección de surfactantes aniónico y catiónicos respectivamente, y la curva de ajuste de los datos experimentales usando la ecuación 2.14. De las figuras podemos deducir que el modelo que predice el comportamiento de los sólidos sensores ajusta bastante bien a las medidas experimentales y que a su vez permite explicar como modificando la concentración y el volumen de colorante como el volumen de muestra se puede modificar la curva.

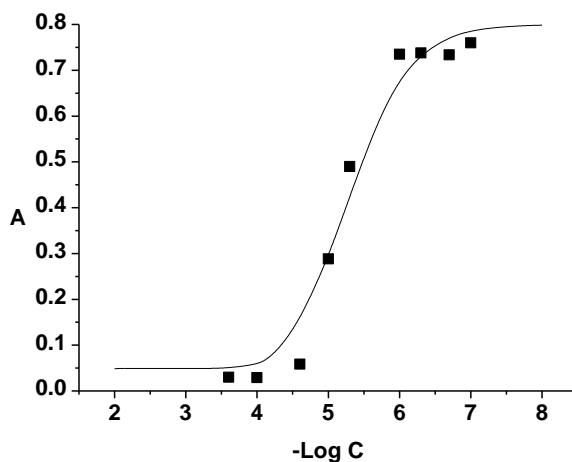


Figura 2.11 Absorbancia a 639 nm del colorante "patent blue" después del proceso en dos pasos, para disoluciones de diferente concentración de SLS (250 mL, desde $10^{-3.6}$ a $10^{-6.3}$) usando 3 mL de una disolución acuosa 10^{-5} mol dm^{-3} de PB.

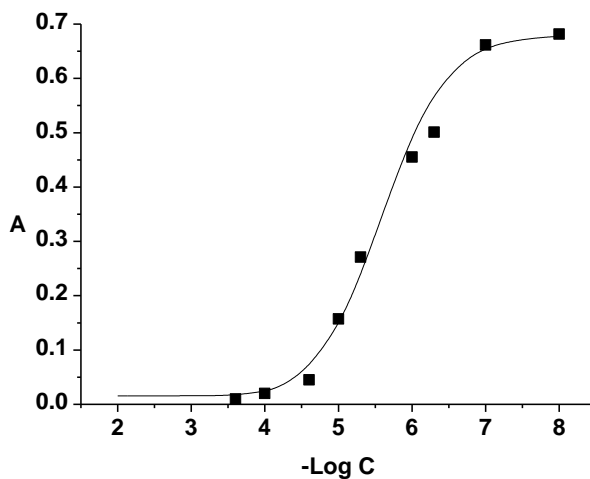


Figura 2.12 Absorbancia a 639 nm del colorante azul de metileno después del proceso en dos pasos, para disoluciones de diferente concentración de SLS (250 mL, desde $10^{-3.6}$ a $10^{-6.3}$) usando 3 mL de una disolución acuosa 10^{-5} mol dm^{-3} de MB.

De la ecuación 2.14 también podemos calcular que el logaritmo de la constante de adsorción (K_{AIP}) de los colorantes azul de metileno y "Patent Blue" para el correspondiente sólido que contiene el surfactante adsorbido presenta unos valores de 3.67 y 3.34, respectivamente.

Sin embargo, cabe señalar que a pesar de las condiciones usadas para la determinación de las constantes de adsorción, los tiempos usado en los ensayos del protocolo de determinación han sido optimizados en 30 minutos y 10 minutos respectivamente para el primero y segundo paso de dicho protocolo. En todos los casos, las curvas de calibración bajo estas condiciones son altamente reproducibles.

2.8 Aspecto de los sólidos sensores después del protocolo en dos pasos.

Los estudios desarrollados hasta el momento están basados en la medida de la banda de absorción del correspondiente colorante en la disolución una vez finalizado el proceso en dos pasos. Se ha encontrado que a mayor es la concentración de surfactante presente en la muestra menor es el valor de la absorbancia en la disolución final del colorante a la longitud de onda del máximo de adsorción del colorante. Otro modo de usar estos sólidos como sensores cromogénicos cualitativos es la medida de la coloración del sólido final obtenido por filtración. En este caso una concentración elevada de surfactante en la muestra inicial produce una coloración más elevada del sólido sensor. Como ejemplo, se puede ver en la Figura 2.13 la respuesta del sólido **SG-Im** en presencia de SLS, se muestra una fotografía del sólido después de los dos pasos que componen el protocolo de detección usando disoluciones de muestra con distintas concentraciones conocidas de SLS. Se observa a simple vista una clara modulación del color en función de la concentración de SLS, lo cual demuestra la adecuación de este método para el desarrollo de una prueba simple para determinaciones cualitativas o semi-cualitativas.



Figura 2.13 Color del sólido **SG-Im** después del protocolo en dos pasos mostrado en el esquema 2.1 ($V = 250$ mL) usando disoluciones que contienen cantidades conocidas de SLS. De izquierda a derecha, $C_{SLS} = 10^{-3}$, 3.2×10^{-4} , 10^{-4} , 3.2×10^{-5} , 3.2×10^{-6} y 3.2×10^{-7} mol dm^{-3}

Del mismo modo, en la Figura 2.14 se observa la respuesta del sólido **SG-SO₃** en presencia de CTABr después del protocolo en dos pasos. En ella se muestra nuevamente una modulación del color similar a la que se ha observado para el sólido sensor **SG-Im**.



Figura 2.14 Color del sólido **SG-SO₃** seco después del protocolo en dos pasos mostrado en el esquema 2.2 ($V = 250$ mL) usando disoluciones que contienen cantidades conocidas de CTABr. De izquierda a derecha, $C_{CTABr} = 2.5 \times 10^{-4}$, 5×10^{-5} , 10^{-5} , 7.5×10^{-6} , 5×10^{-6} , 2.5×10^{-6} and 7.5×10^{-7} mol dm^{-3}

2.9 Coordenadas de color de los sólidos obtenidos.

Las conclusiones del apartado anterior plantean la posibilidad de usar el color del sólido después del protocolo en dos pasos anteriormente descrito como un método en potencia para la determinación de la concentración de SLS “in situ”. Esta idea puede ser interesante debido a que en los últimos años se ha producido una reducción de los costes de los diodos emisores de luz (Light-Emitting Diodes, LEDS) y fotodetectores que permite la medida de las coordenadas de color RGB (Ver anexo 1) relacionadas con el desarrollo de “ojos electrónicos” con una instrumentación barata y portátil.

Centrandonos en este aspecto, se ha llevado a cabo un estudio del color del sólido usando el procedimiento descrito anteriormente. Para ello, 50 mg del sólido **SG-Im** son suspendidos en una disolución acuosa (250 mL) que contiene distintas concentraciones de surfactante aniónico, en este caso sodio lauril sulfato (SLS). A continuación se ajusta el pH, se agita durante 30 min y se filtra (primer paso). El sólido híbrido con el surfactante adsorbido es entonces suspendido en una disolución acuosa del colorante azul de metileno (MB). Se agita durante 10 minutos y finalmente se filtra. Posteriormente, se procede a realizar una fotografía de los sólidos obtenidos y con ayuda del programa “Photoshop” se obtienen las coordenadas RGB para cada uno de los sólidos, que se corresponden con una concentración conocida de surfactante aniónico.

La Figura 2.15 representa la coordenada R (rojo, red), ya que de las tres es la que presenta mayores variaciones, del sólido **SG-Im** en función de la concentración de surfactante aniónico después de realizarse todo el protocolo mostrado en el Esquema 2.1. En todos los casos, se comparan los valores medidos para la coordenada con una muestra blanca para eliminar las posibles variaciones de luz. La coordenada R disminuye a medida que aumenta la concentración de surfactante. La respuesta del sólido es nuevamente función de la concentración de surfactante, del mismo modo que se había observado al medir las absorbancias del colorante. Se han obtenido resultados similares para el sólido **SG-SO₃** en la determinación de surfactantes catiónicos.

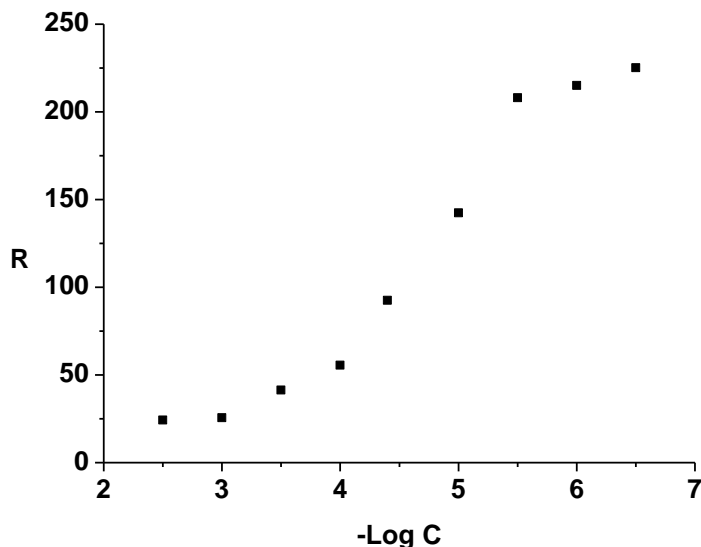


Figura 2.15 Coordenada R para el sólido **SG-Im** después del protocolo en dos pasos mostrados en el Esquema 2.1 para disoluciones de diferente concentración de SLS (from $10^{-2.5}$ – 10^{-7}) 250 mL of SLS - 3 mL of MB ($C_{MB} = 3 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}).

2.10 Interferentes

Alentados por los resultados favorables obtenidos hasta el momento para los materiales híbridos preparados, se llevó a cabo una nueva experiencia para poner a prueba el uso de los sólidos **SG-Im** y **SG-SO₃** como potenciales quimiosensores colorimétricos. En una primera etapa, en un experimento de control, se estudió la influencia en la respuesta del sólido **SG-Im** en presencia de un surfactante aniónico cuando en la misma muestra hay presentes también otros aniones y cationes que se pueden encontrar comúnmente en muestras acuosas. Para ello, 50 mg del sólido **SG-Im** se suspenden en 250 mL una disolución acuosa que contiene una concentración fija de sodio lauril sulfato (SLS), $C_{SLS} = 3.2 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}) y además en cada caso las especies Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , fosfato y cloruro, $C = 1.0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} ; carbonato, fosfato y nitrato, $C = 5.0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} y sulfato $C = 1.0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} . En todos los casos la respuesta obtenida para cada uno de ellos muestra valores de absorbancia de la disolución, después del proceso en dos

pasos descrito en el Esquema 2.1, cercanos al valor obtenido cuando sólo se encuentra en la muestra el sodio lauril sulfato (Ver Figura 2.16). Este hecho indica que no hay una interferencia en la determinación de SLS por la presencia de dichas especies.

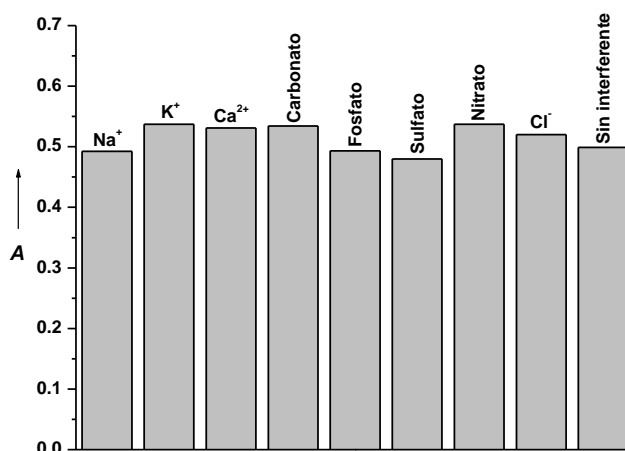


Figura 2.16 Absorbancia del azul de metileno a 664 nm después del protocolo en dos pasos para el sólido **SG-Im** para una concentración de SLS de $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ en agua a pH 4 en presencia de ciertas especies aniónicas y catiónicas (para las concentraciones ver el texto)

A pesar de los buenos resultados obtenidos se ha observado también un cierto grado de interferencia por parte del anión sulfato en la determinación del surfactante aniónico para el sólido en estudio cuando la concentración de dicho anión es superior a 40-50 ppm. Sin embargo, este hecho no limita la aplicación de dicho protocolo para aguas en donde la concentración de este anión se encuentra generalmente en el rango de 10-30 ppm.

En el caso del sólido **SG-SO₃** para la determinación de surfactantes catiónicos, se realizó el estudio a una concentración fija de surfactante CTABr de $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ y los distintos interferentes en una concentración de $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Los resultados obtenidos para cada uno de ellos se muestran en la Figura 2.17. Se observa que la absorbancia final después del protocolo de detección en dos pasos

para cada una de las especies en estudio es similar al obtenido cuando en la muestra sólo está presente el surfactante catiónico.

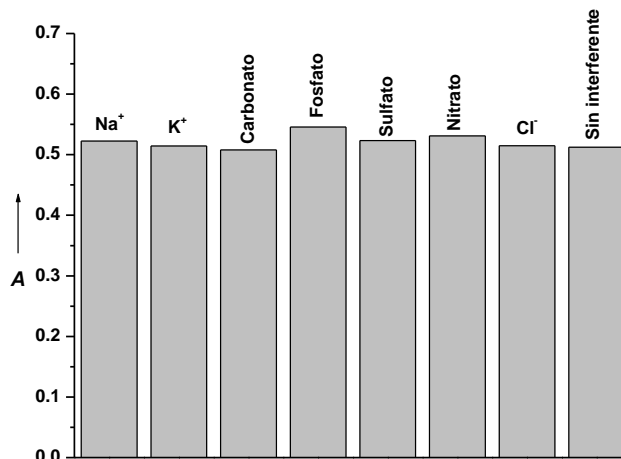


Figura 2.17 Absorbancia del colorante patent blue a 639 nm después del protocolo en dos pasos para el sólido **SG-SO₃** para una concentración de CTAB de 7.5×10^{-5} mol dm⁻³ en agua a pH 5 en presencia de ciertas especies aniónicas y catiónicas (para las concentraciones ver el texto).

2.11 Estabilidad de los materiales.

Una vez se ha comprobado que los materiales preparados pueden ser útiles para la determinación de surfactantes aniónicos y catiónicos, surge la necesidad de realizar un estudio de estabilidad de los mismos con el tiempo. Para ello, los sólidos **SG-Im** y **SG-SO₃** se almacenaron a 25 °C y su respuesta como sensores de surfactantes fue probada cada 4 semanas durante seis meses después de su síntesis. Para ello, 50 mg de los sólidos **SG-Im** y **SG-SO₃** se suspendieron en 250 mL de una disolución acuosa que contienen diferentes concentraciones de surfactante aniónico y catiónico al pH correspondiente, ($C_{SLS} = 10^{-5}$, 5×10^{-5} , 10^{-4} y 5×10^{-4} mol dm⁻³ y $C_{CTABr} = 3 \times 10^{-4}$, 3×10^{-5} , 3×10^{-6} y 3×10^{-7} mol dm⁻³). Pasados 30 min, se filtran y se resuspenden los sólidos obtenidos en 3 mL de una disolución 10^{-5} mol dm⁻³ del colorante, Azul de metileno y "Patent Blue" respectivamente. Pasados 10 min, se filtra nuevamente y se mide la absorbancia de la disolución

resultante. De los estudios realizados se encuentra que, en ausencia de cualquier condición especial de almacenamiento, los materiales **SG-Im** y **SG-SO₃** mantenían su respuesta como sondas colorimétricas de surfactantes sin ninguna variación significativa al menos durante 6 meses desde su síntesis. Esta amplia estabilidad es debida al uso de soportes estables como lo son los sólidos silíceos y por otra parte por el uso de receptores de aniones y cationes estables como lo son los derivados del grupo imidazol y el grupo sulfonato.

2.12 Determinación de surfactantes en muestras reales.

Para verificar la viabilidad del método desarrollado para la determinación de surfactantes aniónicos y catiónicos mediante el uso de los sólidos **SG-Im** y **SG-SO₃**, se han realizado determinaciones en muestras reales y se han comparado con otros métodos de determinación de surfactantes. Los resultados obtenidos para ambos sólidos se muestran a continuación de manera separada para permitir mayor claridad en la exposición de los resultados obtenidos.

2.12.1 Método estándar de determinación de surfactantes aniónicos en aguas.

Primero de todo, es importante describir brevemente el método estándar de determinación de surfactantes aniónicos¹⁷ aprobado por el comité de métodos estándar en 1988.

El método estándar, también conocido como método del azul de metileno, se basa en la formación de un par iónico entre el surfactante aniónico en estudio y un colorante catiónico, el azul de metileno, que permite a este último ser transferido a una fase orgánica, generalmente cloroformo. El proceso comprende tres extracciones sucesivas desde un medio acuoso ácido que contiene un exceso del colorante azul de metileno a la fase cloroformo, seguido de una etapa de lavado de dicha fase cloroformica. A continuación, se procede a la medida espectroscópica de las disoluciones obtenidas a 652 nm.

¹⁷ *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eds: L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, A. D. Eaton), 20 th ed., American Public Health Association, Washington, DC, **1999**, pp. (5-44)-(5-51).

Los jabones no responden a este método ya que en las condiciones en que se lleva a cabo el método no son fácilmente ionizables a sus sales sódicas. Son los surfactantes del tipo sulfato o sulfonato los que más respuesta dan siendo el sulfonato de alquilbenceno el que se usa para estandarizar ya que es ampliamente utilizado en muchas formulaciones. Se debe tener siempre en mente que puede haber presente en la muestra otro tipo de sustancias las cuales pueden ser también activas al azul de metileno y por tanto dar una interferencia positiva. Para evitar este tipo de interferencias se lleva a cabo el lavado de la fase clorofórmica, ya que son dichas especies nuevamente transferidas a la fase acuosa ya que es pobre la fuerza de extracción que presenta el cloroformo para este tipo de pares iónicos. A su vez, pueden producir interferencias negativas por la presencia de surfactantes catiónicos o otras especies catiónicas como las aminas ya que se establece una competencia entre ellas y el azul de metileno por formar pares iónicos con los surfactantes aniónicos.

De manera general, el proceso implica dos etapas: extracción y lavado. En la extracción, se añaden 100 mL de muestra a analizar en un embudo de extracción sobre la que se añaden unas gotas fijas de fenoftaleina al 10% en etanol (por ejemplo 5 gotas). Se basicifica la disolución, por adición gota a gota de una disolución de NaOH 1N, hasta que se produce el viraje de la fenoftaleina de transparente a rosa intenso. A continuación, se acidifica con H₂SO₄ 1N hasta que vuelve a virar la fenoftaleina. Una vez a pH neutro, se realizan 3 extracciones sucesivas con 10 mL de CHCl₃ recogiendo todas las fases clorofórmicas en un segundo embudo de extracción. En esta nueva etapa de lavado, se añaden 50 mL de la disolución de lavado (H₂SO₄, NaHPO₄) realizándose una nueva extracción. La fase clorofórmica se vierte a un aforado de 100 mL pasando previamente por un embudo de vidrio donde se ha colocado un tapon de lana de vidrio. A continuación se extrae dos veces la fase acuosa con 10 mL de CHCl₃ cada vez añadiéndose todas las fases al aforado de 100mL. Se lava la lana de vidrio con más CHCl₃ y se enrasa el aforado.

Por último se registra la adsorbancia de la disolución clorofórmica a 652 nm.

2.12.2 Determinación de surfactantes aniónicos.

Para llevar a cabo el estudio de la respuesta del sólido **SG-Im** en presencia de surfactantes aniónicos en muestras reales se realizó una comparación entre los resultados obtenidos con el sólido **SG-Im** y los obtenidos mediante el método estándar del azul de metileno en la determinación de la concentración de surfactante en una serie de muestras de aguas residuales.

Previamente al análisis de las muestras problemas fue necesario obtener una curva de calibrado para el método estándar del azul de metileno. Para ello, se prepararon seis disoluciones de concentración conocida a partir de la disolución estándar de LAS (obtenida a partir de diluir 10 veces una disolución stock de 1 g de LAS/L de agua), obteniéndose después del proceso la curva de calibrado que se muestra en la Figura 2.18.

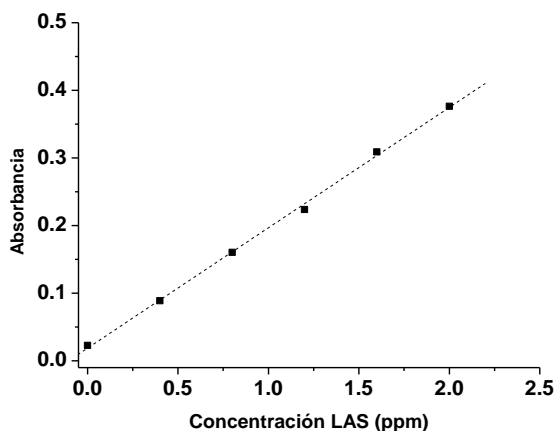


Figura 2.18 Recta de calibrado obtenida para los patrones de LAS aplicando el método estándar del azul de metileno.

Al ajustar los valores experimentales obtenidos a una recta se obtiene la siguiente ecuación de ajuste, que servirá para la determinación posterior de la cantidad de surfactante presente en cada una de las muestras a analizar.

$$y = 0.178x + 0.0188$$

Como se ha comentado en el apartado 2.6 del presente capítulo, el mejor límite de detección experimental observado en la determinación de surfactantes aniónicos por parte del sólido **SG-Im** se pueden alcanzar en las condiciones de 250 mL de muestra que contiene el surfactante y 3 mL de una disolución acuosa de azul de metileno de concentración 10^{-5} mol dm^{-3} . Por esta razón se han tomado estas condiciones y 50 mg de sólido como las condiciones idóneas para la determinación de surfactantes en muestras reales. Previamente a determinar la concentración de surfactantes en muestras reales, se realizaron cuatro réplicas del procedimiento en dos pasos anteriormente descrito para todas y cada una de las concentraciones de surfactante en el rango de 10^{-4} - 1.25×10^{-5} mol dm^{-3} que aparecen en la zona de mayor pendiente de la curva obtenida y que se mostraba en la Figura 2.9 del presente capítulo. Se observa que el método es muy reproducible ya que no se aprecian diferencias significativas en los valores obtenidos para cada punto en cada una de las réplicas. Con todas estas medidas experimentales a 664 nm se ajustaron los valores de absorbancia a una curva, cuya ecuación permitirá determinar la concentración de surfactante en las muestras. La ecuación es la siguiente, siendo x el logaritmo de la concentración:

$$y = 1.221 x^3 - 17.3 x^2 + 81.937x - 12888$$

Se nos facilitaron una serie de aguas residuales con distinta concentración de surfactantes aniónicos para estudiar la respuesta del sólido **SG-Im** en este tipo de aguas. Antes de llevar a cabo cualquier determinación, se realizó un filtrado de ambas muestras, mediante filtros de celulosa, para eliminar cualquier partícula en suspensión que pudiera interferir en la determinación. Hay que indicar en este punto que los colorantes son moléculas orgánicas generalmente polares y con una gran variedad de grupos funcionales que fácilmente pueden interaccionar con superficies de cualquier tipo, como por ejemplo carbón activo, sílice, etc., quedándose adsorbidas en su superficie. Como se indicó anteriormente al aplicar el método propuesto en este capítulo, si no hay presentes surfactantes el material no adquiere ninguna tonalidad azulada pero si por el contrario en la muestra hubiera presentes otras partículas podrían dar resultados positivos erróneos.

Previamente se había observado que los valores exactos en la determinación de LAS podían ser obtenidos de igual modo reduciendo el tiempo en que el sólido está en suspensión con la disolución de surfactante (paso 1) y con la disolución de azul de metileno (paso 2) en únicamente 1 min. La sensibilidad se mantiene con este tiempo corto de contacto, indicando su adecuación para aplicaciones donde sólo sea necesario una rápida determinación *in-situ*.

Los resultados obtenidos para las dos muestras de agua a dos concentraciones diferentes se muestran en la Tabla 2.2 junto a los valores obtenidos usando el método del azul de metileno para facilitar la comparación. Los resultados obtenidos sugieren que este proceso puede ser usado para la determinación de surfactantes aniónico con relativa exactitud y reproducibilidad en determinaciones rápidas semicuantitativos o cualitativas de este tipo de especies de interés medioambiental.

Tabla 2.2 Determinación de surfactantes aniónicos en aguas residuales.

Muestra	Método del azul de metileno	Método propuesto	R ^a
	Encontrado, ppm	Encontrado, ppm	
S01	< 0.1	< 1	-
S02	0.121	< 1	-
S03	0.335	< 1	.-
S04	11.78 ± 0.02	14.5 ± 0.4	123
S05	23.25 ± 0.04	20.0 ± 0.5	86
S06	24.75 ± 0.03	25.9 ± 0.4	105

^a R: Recovery in percentage

2.12.3 Determinación de surfactantes catiónicos.

En el caso de los surfactantes catiónicos no existe un método estándar para su determinación ya que hasta hace no muchos años no han sido considerados

contaminantes, a diferencia de lo que sucede con los surfactantes aniónicos. En la bibliografía se encuentran ejemplos de determinación de surfactantes catiónicos mediante extracciones clorofórmicas con distintos colorantes aniónicos como son el orange II,¹⁸ el azul de bromotimol¹⁹ y el patent blue.²⁰ Debido a que este último era el más adecuado, ya que no mostraba modificaciones de color con el pH, para trabajar con el sólido **SG-SO₃**, es el que se ha utilizado para realizar extracciones y poder comparar los resultados obtenidos con el material **SG-SO₃** al trabajar con muestras reales.

Siguiendo el mismo protocolo de extracciones descrito anteriormente para el método estándar se obtuvo la siguiente curva de calibrado mostrada en la Figura 2.19, cuya ecuación de ajuste es:

$$y = 0.10452x - 0.00642$$

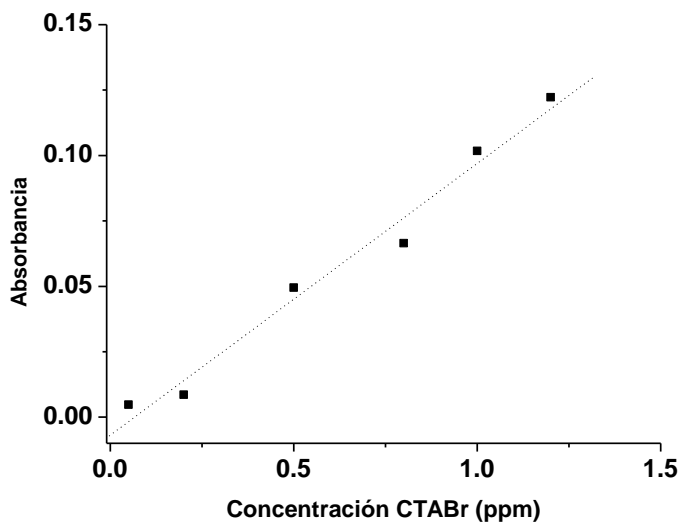


Figura 2.19 Curva de calibrado obtenida para los patrones de CTABr aplicando usando como el “Patent Blue” como colorante.

¹⁸ G. V. Scott, *Anal. Chem.*, **1968**, *40*, 768.

¹⁹ T. Sakai, n. Ohno, T. Kawamoto, H. Sasaki, *Mikrochim. Acta* **1992**, *106*, 45.

²⁰ H. K. Biswas, B. M. Mandal, *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, 1636.

Del mismo modo que para los surfactantes aniónicos, para este tipo de surfactantes, en el apartado 2.6, se ha encontrado que el mejor límite de detección por parte del sólido **SG-SO₃** se pueden alcanzar en las condiciones de 250 mL de muestra que contiene el surfactante y 3 mL de una disolución acuosa del colorante "Patent Blue" de concentración 10⁻⁵ mol dm⁻³. Nuevamente, previo a la determinación en muestras reales, se realizarán cuatro réplicas del procedimiento en dos pasos anteriormente descritos para todas y cada una de las concentraciones de surfactante que aparecen en la zona de mayor pendiente de la curva obtenida y que se mostraba en la Figura 2.10 del presente capítulo. Se observa que el método es muy reproducible ya que no se aprecian diferencias significativas en los valores obtenidos para cada punto en cada una de las réplicas. Con todas estas medidas experimentales a 639 nm se ajustaron los valores de absorbancia a una curva, cuya ecuación permitirá determinar la concentración de surfactante en las muestras. La ecuación es la siguiente, siendo x el logaritmo de la concentración:

$$y = -0.403x^3 - 6.2623x^2 - 31.78x + 52.911$$

En este caso, una cierta cantidad de CTABr se añadió sobre dos aguas de distinto origen (agua del grifo y agua de una fuente) y la concentración se determinó usando las dos curvas de calibración obtenidas en los pasos anteriores. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.3. En este respecto, se obtienen mejores resultados para la muestra de agua de la fuente que para el agua del grifo, esta interferencia puede ser debida a la mayor concentración de sales en esta última. De todos modos, estos resultados sugieren que el sólido **SG-SO₃** puede ser utilizado para determinaciones semicuantitativas o cualitativas de surfactantes catiónicos en aguas naturales.

Tabla 2.3 Determinación de surfactantes catiónicos en aguas naturales.

Muestra	Añadido, ppm	Método del azul de metileno		Método propuesto	
		Encontrado, ppm	R ^a	Encontrado, ppm	R
Agua del grifo, Valencia	1.7	1.46 ± 0.02	85.7	1.32 ± 0.05	78
	2.7	2.44 ± 0.04	90.5	1.96 ± 0.16	73
Agua de una fuente, Serra (Valencia)	1.7	1.55 ± 0.04	91	1.48 ± 0.13	87
	2.7	2.56 ± 0.04	95	2.05 ± 0.11	76

^a R: Recovery in percentage

2.13 Conclusiones.

- Se han descrito diseñado dos nuevos materiales para la determinación de surfactantes en muestras acuosas. Se han preparado dos sólidos **SG-Im** y **SG-SO₃** que contienen grupos imidazol y sulfonato respectivamente. Dichos materiales han sido caracterizados mediante procesos estándar.
- Con estos materiales, se ha desarrollado un nuevo protocolo para la determinación de surfactantes iónicos en agua, basados en conceptos de química supramolecular mediante la formación de monocapas hidrofóbicas de surfactantes aniónicos o catiónicos en las superficies recubiertas con grupos imidazol y sulfonato, respectivamente, y la posterior extracción de un colorante desde la disolución a la monocapa formada.
- La parcial decoloración de la disolución o la correspondiente coloración del sólido esta relacionada con la concentración de surfactante presente en el muestra.
- Se trata de un nuevo protocolo de deteminación sin utilizar disolventes clorados y es por tanto una alternativa a los métodos clásicos debido a sus aplicaciones en determinaciones rápidas.

- Los sólidos **SG-Im** y **SG-SO₃** permiten la determinación colorimétrica selectiva y sensible de este tipo de especies de gran importancia medioambiental.
- Debido a los resultados positivos obtenidos, se cree que este tipo de aproximación basado en una organización en monocapa por coordinación con grupos anclados sobre una superficie y la posterior adsorción de un colorante puede ser utilizada para la determinación rápida de otro tipos de especies de interés.
- Estos resultados también animan a desarrollar nuevos sistemas que sean una alternativa a los métodos clásicos analíticos de procesos de extracción en fase orgánica para conseguir nuevos protocolos “verdes” que permitan eliminar el uso de disolventes orgánicos peligrosos.

**CAPITULO 3:
ELIMINACIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS DE
MUESTRAS ACUOSAS USANDO SÓLIDOS HÍBRIDOS
MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS.**

Capítulo 3. ELIMINACIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS DE MUESTRAS ACUOSAS USANDO SÓLIDOS HÍBRIDOS MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS

3.1 Introducción.

Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, los surfactantes son uno de los contaminantes más comunes que se pueden encontrar en aguas de uso humano y naturales. Están presentes en formulaciones de jabones, pastas de dientes, detergentes, lavavajillas y champús. Otros usos importantes de los surfactantes relacionados con aplicaciones industriales implican procesos textiles, floculantes en minería, alimentación, pinturas, cosmética, recuperación de petróleo, polimerización por emulsión y formulaciones de pesticidas.

Se estima que la producción mundial de surfactantes es de diez millones de toneladas al año, de los cuales aproximadamente el 60 %¹ de esa cantidad corresponde a surfactantes aniónicos. Los surfactantes aniónicos son ingredientes comunes en formulaciones de detergentes, como se ha comentado anteriormente, debido a la simplicidad de su síntesis y el consiguiente bajo coste de producción. Por todo ello, es fácil encontrar sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS) en concentraciones domésticas entre 3 y 21 mg/l en aguas residuales. Los surfactantes causan a corto y largo plazo cambios en el ecosistema. De este modo, debido a sus orígenes antropogénicos y su extensivo uso, no es difícil encontrar estos aniones en medios acuosos como lagos y ríos, donde pueden causar serios problemas medioambientales muchas veces relacionados con la formación de espuma, su acumulación o dispersión y porque además pueden

¹ K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman, **2003**. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed. Wiley, Chichester, England.

actuar como sistemas de transporte de otros contaminantes como productos del petróleo, aceites, pesticidas y compuestos organoclorados. Además, aunque muchos surfactantes aniónicos que se usan en la actualidad son biodegradables y no tóxicos para los humanos, muchos autores han descrito un efecto sobre los peces y sobre otros organismos acuáticos por afección de su función respiratoria.²

Además de los esfuerzos realizados en el estudio del diseño de métodos nuevos y mejores para su determinación, otro aspecto importante es el estudio de procesos de eliminación de esta familia de compuestos para reducir su impacto medioambiental en un amplio rango de situaciones. Se han descrito diversas metodologías para la eliminación de surfactantes aniónicos como por ejemplo la oxidación química o electroquímica,³ tecnología de membranas,⁴ precipitación química o procesos de coagulación/floculación,⁵ degradación fotocatalítica⁶ y varios métodos biológicos.⁷ Una alternativa atractiva a estos procesos descritos para la eliminación de surfactantes aniónicos es el uso de tecnologías de adsorción. De hecho, los protocolos de adsorción de surfactantes aniónicos de agua han sido extensamente estudiados y han sido probados un amplio rango de materiales adsorbentes. Para este fin se ha descrito el uso de carbón activo,⁸

² a) M. Swedmark, B. Braaten, E. Emanuels, A. Granmo, *Mar. Biol.*, **1971**, 9, 183. b) L. Q. Jia, Z. Q. Ou, Z. Y. Ouyang, *Pedosphere*, **2005**, 15, 216.

³ a) S. H. Lin, C. M. Lin and H. G. Leu, *Water Res.*, **1999**, 33, 1735. b) G. Lissens, J. Pieters, M. Verhaege, L. Pinoy and W. Verstraete, *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 1655. c) S. Mozia, M. Tomaszewska and A. W. Morawski, *Appl. Catal. Environ.*, **2005**, 59, 155.

⁴ a) I. Kowalska, M. Kabsch-Korbutowicz, K. Majewska-Nowak and T. Winnicki, *Desalination*, **2004**, 162, 33. b) E. Fernández, J. M. Benito, C. Pazos and J. Coca, *J. Mem. Sci.*, **2005**, 246, 1. c) I. Kowalska, *Desalination*, **2008**, 221, 351.

⁵ a) F. I. Talens-Alesson, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2001**, 180, 199. b) B. Shiau, J. H. Harwell and J. F. Scamehorn, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1994**, 167, 332. c) M. A. Aboulhassan, S. Souabi, A. Yaacoubi and M. Baudu, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **2006**, 3, 327. d) H. Sun, N. P. Hankins, B. J. Azzopardi, N. Hilal and C. A. P. Almeida, *Sep. Pur. Technol.*, **2008**, 62, 273.

⁶ a) M. Ohtaki, H. Sato, H. Fujii and K. Eguchi, *J. Molecul. Catal.*, **2000**, 155, 121. b) T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, J. Zhao, N. Serpone and H. Hidaka, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**, 42, 13.

⁷ a) M. J. Scott and M. N. Jones, *Biochimica and Biophysica Acta (BBA)*, **2000**, 1508, 235. b) A. Dhoub, N. Hamad, I. Hassaïri and S. Sayadi, *Proc. Biochem.*, **2003**, 38, 1245. c) M. C. Ncibi, B. Mahjoub and M. Seffen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2008**, 83, 77.

⁸ a) P. D. Purakayastha, A. Pal and M. Bandyopadhyay, *J. Chem. Technol.*, **2005**, 12, 281. b) S. H. Wu, and P. Pendleton, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 243, 306. c) C. M.

resinas,⁹ arena,¹⁰ caolinita y crisolita,¹¹ sílica gel,¹² zeolitas,¹³ alúmina,¹⁴ bentonita,¹⁵ sedimentos,¹⁶ fango,¹⁷ goma de caucho residual,¹⁸ etc. También han sido descritos estudios interesantes comparando diferentes materiales adsorbentes.¹⁹ A pesar de estos avances, los sólidos silíceos mesoporosos nunca han sido estudiados como soporte adecuado para el desarrollo de materiales adsorbentes para la eliminación de surfactantes aniónicos. Las características particulares de este tipo de soportes silíceos, como son una elevada superficie específica de aproximadamente 1200 m²/g, ser inertes, su estabilidad térmica, la presencia de tamaños de poro de un diámetro entre 2 y 10 nm, la facilidad con que su superficie puede ser funcionalizada, etc, hacen que este tipo de estructuras sean ideales para el diseño de materiales eliminadores con elevada efectividad. De hecho, ciertos sólidos mesoporosos funcionalizados han sido recientemente usados como estructuras para la eliminación de cationes metálicos como plata y cobre,²⁰ oro,²¹ mercurio,^{22,23} plomo²³ y para la eliminación de especies aniónicas

Gonzalez-Garcia, M.L. Gonzalez-Martin, A. M. Gallardo-Moreno, V. Gomez-Serrano, L. Labajos-Broncano and J. M. Bruque, *Sep. Sci. Technol.*, **2002**, 37, 2823. d) S. Gupta, A. Pal, P. Kumar Ghosh and M. Bandyopadhyay, *J. Environ. Sci. Health Pt A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, **2003**, 38, 381.

⁹ a) R. A. Garcia-Delgado, L. M. Cotoruelo-Minguez and J. J. Rodriguez, *Sep. Sci. Technol.*, **1992**, 27, 975. b) W. B. Yang, A. Li, J. Fan, L. Yang and Q. Zhang, *Chemosphere*, **2006**, 64, 984.

¹⁰ M. N. Khan and U. Zareen, *J. Hazardous Mater.*, **2006**, 133, 269.

¹¹ a) A. Fachini, I. Joekes, *Colloids Surf.*, **2002**, 201, 151. b) P. A. Siracusa, P. Somasundaran, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1987**, 120, 100. c) H. S. Hanna, P. Somasundaran, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1979**, 70, 181.

¹² P. D. Purakayastha, A. Pal, M. Bandyopadhyay, *Indian J. Chem. Technol.*, **2005**, 12, 281.

¹³ A. C. Savitsky, B. H. Wiers, R. H. Wendt, *Environ. Sci. Technol.*, **1981**, 15, 1191.

¹⁴ A. Adak, M. Bandyopadhyay, A. Pal, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, 254, 165.

¹⁵ E. Gunister, S. Isci, A. Alemdar, N. Gungor, N., *Bull. Mater. Sci.*, **2004**, 27, 317.

¹⁶ J. C. Westall, H. Chen, W.J. Zhang, B.J. Brownawell, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 3110.

¹⁷ M. T. Garcia, E. Campos, M. Dalmau, I. Ribosa, J. Sanchez-Leal, *Chemosphere*, **2002**, 49, 279.

¹⁸ P.D. Purakayastha, A. Pal, M. Bandyopadhyay, *Sep. Purif. Technol.*, **2005**, 46, 129.

¹⁹ N. Schouten, L.G.J. van der Ham, G.-J.W. Euverink, A.B. de Haan, *Wat. Res.*, **2007**, 41, 4233.

²⁰ a) K. F. Lam, K. L. Yeung, G. McKay, *Langmuir*, **2006**, 22, 9632. b) S. J. Lee, D. R. Bae, W. S. Has, S. S. Lee, J. H. Jung, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1559. c) J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 163, 213.

²¹ K. F. Lam, K. L. Yeung, G. McKay, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 2187.

tóxicas como los oxoaniones arsenato, selenato, molibdato y cromato²⁴ y boro,²⁵ además de los aniones que podrían ser potencialmente tóxicos como son fluoruro,²⁶ nitrato y fosfato,²⁷

Tomando como referencia el interés en el desarrollo de nuevas propiedades funcionales usando sólidos mesoporosos por parte de nuestro grupo de investigación²⁸ en este capítulo se va a describir la funcionalización de un soporte tipo MCM-41 con diferentes grupos que coordinan con aniones, como por ejemplo grupos imidazol, amina y piridina, y el estudio de las propiedades como adsorbentes de estos materiales sintetizados de surfactantes aniónicos en agua.

-
- ²² a) X. Feng, G. E. Fryxell, L. -Q Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science*, **1997**, 276, 923. b) L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 500. c) R. I. Nooney, M. Kalynaraman, G. Kennedy, E. J. Maginn, *Langmuir*, **2001**, 17, 528. d) V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, **2002**, 258. e) O. Olkhovik, M. Jaroniec, *Adsorption*, **2005**, 11, 685. f) S. J. L. Billinge, E. J. McKimmy, M. Shatnawi, H. Kim, V. Petkov, D. Wermeille, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8492. g) J. V. Ros-Lis, R. Casasús, M. Comes, C. Coll, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. El Haskouri, N. Garró, K. Rurack, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 8267. h) M. Puanngam, F. Unob, *J. Hazard. Mat.*, **2008**, 154, 578.
- ²³ a) R. C. Schrodén, M. Al-Daous, S. Sokolov, B. J. Melde, J. C. Lytle, A. Stein, M. C. Carbajo, J. T. Fernández, E. Rodríguez, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 3261.
- ²⁴ a) G. E. Fryxell, J. Liu, T. A. Hauser, Z. Nie, K. F. Ferris, S. Mattigod, M. Gong, R. T. Hallen, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2148. b) H. Yoshitake, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 4603. c) H. Yoshitake, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1713. d) T. Yokoi, T. Tatsumi, H. Yoshitake, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2004**, 274, 451. e) M. -J. Yu, X. Li, W. -S. Ahn, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 113, 197.
- ²⁵ G. Rodríguez-López, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, *Chem. Commun.*, **2004**, 2198.
- ²⁶ L. N. Ho, T. Ishihara, S. Ueshima, H. Nishiguchi, Y. Takita, , *J. Colloid Interf. Sci.*, **2004**, 272, 399.
- ²⁷ a) R. Saad, K. Belkacemi, S. Hamoudi, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2007**, 311, 375. b) R. Saad, S. Hamoudi, K. Belkacemi, *J. Porous Mater.*, **2008**, 15, 315.
- ²⁸ a) M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, L. A. Villaescusa, A. Graefe, G. J. Mohr, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 5815. b) P. Calero, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 5649. c) E. Climent, R. Casasús, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, *Chem. Commun.*, **2008**, 6531. d) A. Bernardos E. Aznar, C. Coll, R. Martínez-Máñez, J. M. Barat, M. D. Marcos, F. Sancenón, A. Benito, J. Soto, *J. Control. Release.*, **2008**, 131, 181. e) M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, *Chem. Commun.*, **2008**, 3639. f) A. B. Descalzo, M. D. Marcos, C. Monte, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 4716. g) E. Aznar, R. Casasús, B. García-Acosta, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2228.

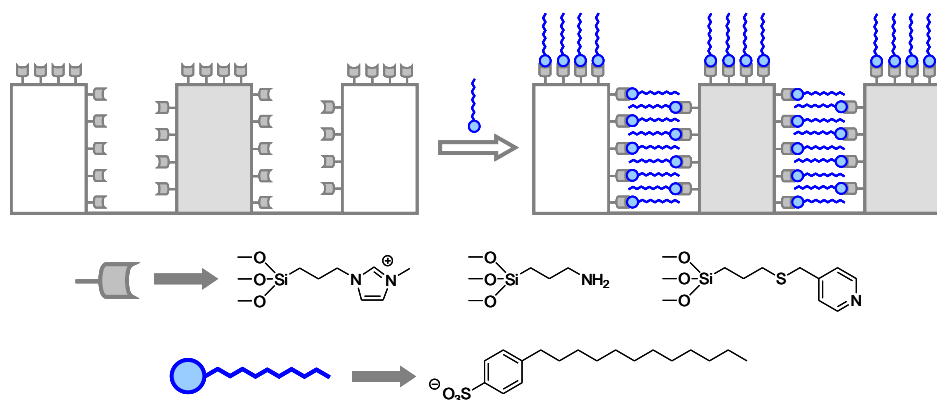
3.2 Estrategias de diseño y síntesis de los sólidos adsorbentes de surfactantes.

Como se ha comentado anteriormente, la estrategia que se ha seguido para la síntesis de adsorbentes de surfactantes aniónicos ha estado inspirada en las propiedades atractivas que presentan de los sólidos mesoporosos (elevada superficie específica, capacidad de funcionalización, etc.) para su uso como matrices en protocolos de eliminación. Utilizando esta idea, el sólido MCM-41 fue elegido en este caso como soporte. El material mesoporoso MCM-41 se sintetiza siguiendo la denominada “ruta de los atranos”,²⁹ basada en el uso de complejos que incluyen ligandos de trietanolamina (TEAH₃) (en general atranos o silatranos si los complejos contienen silicio) como precursores inorgánicos hidrolíticos y de surfactantes como agentes generadores de la estructura porosa. En un primer paso, se procedió a la síntesis y posterior calcinación del material mesoporoso MCM-41 siguiendo la receta detalladamente descrita en el capítulo 5 de la presente tesis doctoral

En un segundo paso se realizó la inmovilización de los grupos que actuarán como unidades coordinantes de surfactantes aniónicos. Para ello, se hace reaccionar mediante “grafting” sobre el sólido mesoporoso MCM-41 los productos cloruro de N-metil-N-propiltrimetoxisilimidazol, 3-aminopropiltrimetoxisilano o 4-[(trietoxisililpropil)metil]-piridina para obtener los sólidos adsorbentes objeto del estudio; **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina** respectivamente. Cabe destacar que para el caso del imidazol y la piridina se requiere la síntesis previa de los dos trialcoxisilanos. El derivado de imidazol se obtiene a partir del N-metilimidazol y del 3-(cloropropil)trimetoxisilano y por otra parte el derivado de piridina se obtiene por reacción en etanol del 3-mercaptopropiltrióxido de silicio y hidrobromuro de 4-(bromometil)piridina en presencia de etóxido sódico. La síntesis detallada de estos compuestos se encuentra en el capítulo 5 de la presente tesis doctoral. Los trialcoxisilanos se condensaron con los silanoles de la superficie de la MCM-41 en

²⁹ S. Cabrera, J. El Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, D. Beltrán, M. D. Marcos, P. Amorós, *Solid State Sci.*, **2000**, 2, 405.

sólidos mesoporosos anteriormente descritos. Se espera que los tres sólidos coordinen con surfactantes aniónicos por interacciones electrostáticas con la carga positiva permanente del grupo imidazol y la carga positiva que se genera a pH ácido en los grupos amino y piridina. Se producirá un intercambio entre el anión cloruro que acompaña a cada uno de los distintos grupos como contraión y los surfactantes aniónicos quedando estos de este modo retenidos en la superficie del sólido.



Esquema 3.2 Esquema representativo del protocolo de eliminación de surfactantes aniónicos en agua usando sólidos mesoporosos funcionalizados.

3.3 Caracterización de los materiales preparados.

Los sólidos preparados han sido caracterizados siguiendo los procesos estándar de caracterización de materiales funcionalizados con moléculas orgánicas.

La Figura 3.1 muestra el espectro de difracción de rayos-X del sólido **MCM-41** calcinado, y de los sólidos híbridos **MS-Im**, **MS-Amina**, **MS-Piridina**. El espectro de difracción para la fase MCM-41 calcinada muestra el típico pico intenso a $2\theta = 2^\circ$, característico de materiales mesoporosos que usan surfactantes como agentes directores de la estructura. Este pico no sufre importantes cambios en su posición en los sólidos híbridos, lo cual indica que la funcionalización de la superficie no daña sustancialmente la estructura mesoporosa de la matriz silícea. En los

materiales tipo MCM-41 el aumento o disminución de la intensidad del pico de difracción de rayos X no es necesariamente una indicación de un cambio en la regularidad de la ordenación de los canales. La generación de los picos de difracción de rayos X de polvo resulta de la diferencia en el poder de dispersión entre los dos componentes estructurales (la pared de sílice y los canales) de la estructura de MCM-41. La introducción de grupos orgánicos en los canales puede ocasionar la pérdida de contraste, y por tanto causar la disminución de la intensidad de los picos observada.³¹

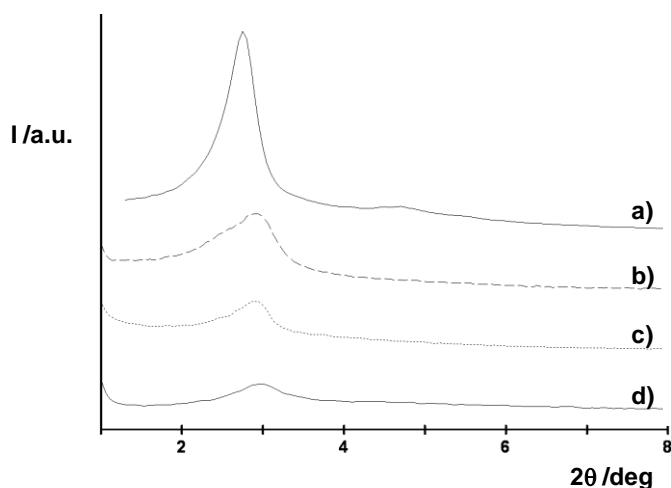


Figura 3.1 Patrón de difracción de Rayos X para los sólidos a) **MCM-41** calcinada y de los sólidos finales b) **MS-Im**, c) **MS-Amina**, **MS-Piridina**.

La presencia de estructura mesoporosa en los sólidos funcionalizados puede ser confirmada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La Figura 3.2 muestra una imagen captada en el TEM, donde se observa claramente la estructura porosa típica de los sólidos MCM-41 en el sólido **MS-Amina**. Los demás sólidos preparados presentan imágenes de TEM similares.

³¹ B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mat.*, **1996**, 6, 375.

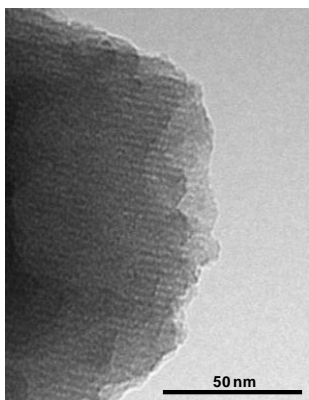


Figura 3.2 Imagen de TEM del sólido **MS-Amina** donde se muestra la estructura porosa típica de los materiales MCM-41.

La Figura 3.3 muestra los espectros de IR de los materiales obtenidos por funcionalización y el sólido de partida, MCM-41 calcinado. Se observan bandas intensas debido a la matriz silíceica a 1250, 1087, 802, 462 cm^{-1} , vibraciones debidas a moléculas de agua a 3420 y 1620 cm^{-1} y vibraciones C-H a 2954-2850 cm^{-1} de las moléculas orgánicas ancladas a la superficie en cada uno de los sólidos. Además, la baja proporción de grupos orgánicos anclados en los sólidos funcionalizados hace que no se aprecie claramente ninguna banda característica debida a los grupos funcionales.

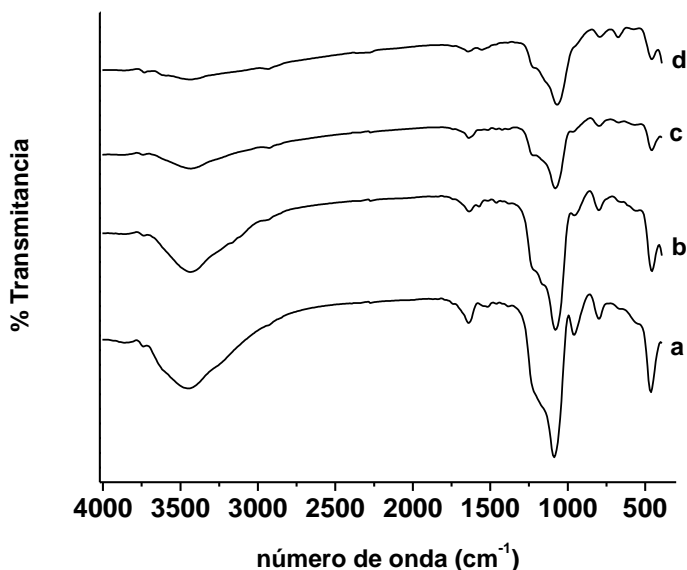


Figura 3.3 Espectros de IR para a) **MCM-41** calcinada, b) **MS-Im** c) **MS-Piridina** y d) **MS-Amina**.

Otro factor importante, como se ha destacado en el capítulo anterior, relacionado con la caracterización de los materiales absorbente es la determinación del grado de funcionalización y por tanto el cálculo de la cantidad de grupos imidazol, amina y piridina en la superficie de **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina**. Este se calcula a partir de estudios termogravimétricos y por análisis elemental de los materiales preparados. De los datos de C, H, N y S del análisis elemental de los distintos sólidos es posible determinar la cantidad de grupos anclados a la superficie que contiene cada material expresada en milimoles por gramo de SiO_2 ($\text{mmol g}^{-1} \text{SiO}_2$) usando la ecuación 3.1:

$$\alpha_A = \frac{\Delta W_i \% \times 1000}{\Delta W_{\text{SiO}_2} \% \times nM_i} \quad [\text{mmol g}^{-1} \text{SiO}_2] \quad (3.1)$$

donde $\Delta W_i \%$ ($i=\text{C, N, S}$) es el porcentaje en peso de carbón, nitrógeno o azufre, M_i es el correspondiente peso atómico y n es el correspondiente número de

átomos de ese tipo en una molécula. $\Delta W_{SiO_2} \%$ es el contenido en SiO_2 inorgánico (residuo de sílice) expresado en porcentaje en peso. El valor de contenido orgánico como milimoles de imidazol, amina y piridina por gramo de SiO_2 para los sólidos **S1**, **S2** y **S3** se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Moles de grupos imidazol, amina y piridina por gramo de SiO_2 , porcentaje de recubrimiento e interdistancia entre los grupos anclados en la superficie para los materiales **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina**.

Sólido	α_{Im} (mmol/g SiO_2)	α_{Amina} (mmol/g SiO_2)	$\alpha_{Piridina}$ (mmol/g SiO_2)	β_{total} (moléculas/nm ²)	Distancia (Å)
MS-Im	2.07			1.13	9.38
MS-Amina		2.91		1.59	7.92
MS-Piridina			2.95	1.61	7.86

Teniendo en cuenta estos contenidos y el valor promedio de la superficie específica del soporte MCM-41 (1092.33 m²/g), puede ser calculado mediante la ecuación 3.2, el promedio de recubrimiento (β_A en grupos por nm²) de la superficie de los sólidos **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina** con imidazol, amina y piridina, respectivamente.

$$\beta_A = \alpha_A \times 10^{-3} \times S^{-1} \times 10^{-18} \times N_A = \alpha_A \times S^{-1} \times 602.3 \quad (3.2)$$

En la que α_A es el contenido de imidazol, amina o piridina (mmol g⁻¹ SiO_2), S es la superficie específica (m² g⁻¹) del soporte MCM-41 sin funcionalizar y N_A el número de Avogadro. Se ha obtenido un recubrimiento de la superficie de 1.13, 1.59 y 1.61 moléculas nm⁻² para los materiales **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina**, respectivamente. Estos resultados se traducen en una distancia promedio entre moléculas ancladas de 9.38 Å para **MS-Im**, 7.92 Å para **MS-Amina** y 7.86 Å para **MS-Piridina**.

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ para el material MCM-41 calcinado muestra la curva típica de este tipo de materiales mesoporos con un salto de adsorción a valores de P/P₀ intermedios (0.3). Esta curva se corresponde con una isoterma de tipo IV, en la cual el salto observado puede ser relacionado con la condensación de nitrógeno en el interior de los poros. La ausencia de un ciclo de histéresis en este intervalo y la estrecha distribución de poro sugiere la existencia de mesoporos cilíndricos uniformes. El volumen y el tamaño de poro se obtienen de la aplicación del modelo de Barret-Joyner-Haselda (BJH)³² a los datos de la isoterma, con lo que se obtiene para el material mesoporoso MCM-41 un valor de tamaño de poro de 2.58 nm y un volumen de 0.86 cm³ g⁻¹. La aplicación del modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET)³³ a los datos de la isoterma permite calcular un valor para la superficie específica total de 1092.33 m² g⁻¹.

Para este tipo de materiales es importante conocer sus parámetros estructurales como son el diámetro de poro y el espesor de la pared. Para ello, de la figura 3.1 se obtiene el valor de 2θ para el pico (100), sustituyendo el valor obtenido en la ecuación de Bragg (ecuación 3.3), se puede obtener el valor de la distancia (d) entre planos. A partir de este dato se puede calcular siguiendo la ecuación 3.4 el parámetro de celda, a₀.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.3)$$

$$a_0 = \frac{2d}{\sqrt{3}} \quad (3.4)$$

Por otro lado y a la vista de la figura 3.4 se puede definir el espesor de la pared como la resta entre el parámetro de celda a₀ y el diámetro de poro.

³² E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Haselda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.

³³ S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.

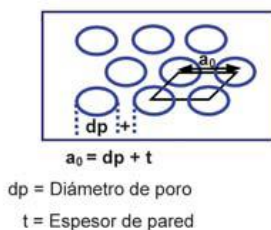


Figura 3.4 Esquema representativo del parámetro de celda y el espesor de la pared de un material mesoporoso.

En este caso para la MCM-41 sintetizada que sirve como soporte para la obtención de los materiales adsorbentes en estudio, se obtiene un parámetro de celda de 37.06 Å, y con el diámetro de poro de 2.58 nm de las isothermas, se calcula un espesor de la pared de 11.26 Å.

A partir de estudios de isothermas de adsorción-desorción de N₂ se observó que los sólidos **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina** muestran una considerable reducción de la superficie total específica de alrededor del 70-80 % como consecuencia del anclaje de los grupos imidazol, amina y piridina, respectivamente, a la superficie del material.

3.4 Estudios de adsorción de surfactantes aniónicos.

Los sólidos **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina** fueron probados como agentes adsorbentes de surfactantes aniónicos. En un ensayo típico, 50 mg del correspondiente sólido se suspenden en 100 mL de disolución que contiene diferentes concentraciones de la sal sódica del ácido dodecibencenosulfónico (LAS) a un cierto pH (vide infra) y la suspensión se agita toda la noche. A continuación se procede al filtrado de la suspensión. La concentración de surfactante residual de la disolución resultante se determina mediante el método colorimétrico estándar del azul de metileno.³⁴

³⁴ *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eds: L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, A. D. Eaton), 20 th ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1999, pp. (5-44)-(5-51).

Como se describió en capítulo 2 de la presente Tesis doctoral, el método del azul de metileno comprende tres sucesivas extracciones desde un medio ácido acuoso que contiene un exceso de azul de metileno a una fase de cloroformo, seguido a continuación por un lavado de la fase orgánica mediante agua ácida y la posterior medida del color azul de la fase clorofórmica mediante espectroscopia UV-Vis a 652 nm.

Cabe destacar que, si se sigue el método estándar de análisis de surfactantes aniónicos descrito en la bibliografía, para concentraciones muy elevadas de surfactantes, será necesario realizar una dilución considerable de la muestra previamente a la aplicación del método. De este modo el valor de adsorbancia obtenido se situará dentro del rango lineal de la curva de calibrado realizada previamente. Por otra parte, Koga y colaboradores³⁵ mostraron que una modificación al alza en la concentración del colorante azul de metileno utilizado permite la extracción total del surfactante presente en la muestra en muestras muy concentradas. Por tanto, sólo es necesario preparar una disolución del colorante azul de metileno de una concentración tal que el número de moles de colorante utilizado sea 10 veces mayor al número de moles de surfactante máximo a analizar.

Debido a que se desconocía inicialmente la capacidad frente a la adsorción de cada uno de los sólido se procedió a realizar la determinación de la cantidad de surfactante no adsorbido por los materiales mediante el método del azul de metileno usando una disolución inicial de azul de metileno de 10^{-3} mol dm⁻³, superior a la descrita en el procedimiento estándar y a su vez superior a la cantidad máxima de surfactante a determinar. De este modo se puede estar seguro de que sea cual sea la capacidad de adsorción de cada uno de los sólidos jamás iba a estar el colorante en defecto y la extracción a la fase clorofórmica sería completa.

³⁵ M. Koga, Y. Yamamichi, Y. Nomoto, M. Irie, T. Tanimura, T. Yoshinaga, *Anal. Sci.*, **1999**, *15*, 563.

3.5 Comportamiento como adsorbentes.

3.5.1 Sólido MS-Im

Como se ha comentado anteriormente, el material híbrido **MS-Im** contiene grupos imidazolio como unidades coordinantes anclados a la superficie. Los grupos imidazol han sido ampliamente descritos como centros de unión adecuados para la coordinación con aniones mediante interacciones electrostáticas o enlaces de hidrógeno iónicos (C-H)⁺...X⁻.³⁶ En el capítulo anterior de la presente tesis doctoral se ha descrito un método colorimétrico selectivo para la detección de surfactantes aniónicos en aguas.³⁷ Dicho material consiste en una sílica gel funcionalizada con grupos imidazol. De este estudio se deriva que los grupos imidazol muestran una interacción adecuada con los surfactantes aniónicos. El sólido **MS-Im** es un sólido similar al descrito anteriormente pero en este caso mostrando una mayor superficie específica debido a que el anclaje se realiza sobre un material mesoporoso y no sobre una sílica gel.

La Figura 3.5 muestra la isoterma de adsorción de LAS usando el sólido **MS-Im** a pH neutro. Se observa una interesante adsorción máxima de surfactante de 1.52 mmol por gramo de material sugiriendo de este modo una fuerte interacción entre el surfactante aniónico LAS y los grupos imidazol que cubren la superficie del material. De estos datos se puede calcular que por ejemplo 50 mg de sólido **MS-Im** son capaces de eliminar el 80% del surfactante de 100 mL una disolución que contiene 200 ppm de LAS.

³⁶ Ver por ejemplo: a) J. Y. Kwon, N. J. Singh, H. Kim, S. K. Kim, K. S. Kim, J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8892-8893; b) S. K. Kim, B.-G. Kang, H. S. Koh, Y. J. Yoon, S. J. Jung, B. Jeong, K.-D. Lee, J. Yoon, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4655-4658; c) J. Yoon, S. K. Kim, N. J. Singh, J. W. Lee, Y. J. Yang, K. Chellappan, K. S. Kim, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 581-583; d) C. E. Willans, K. M. Anderson, P. C. Junk, L. J. Barbour, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2007**, 3634-3636; e) C. Coll, R. Casasús, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *Chem. Commun.* **2007**, 1957-1959; f) J. Yoon, S. K. Kim, N. J. Singh, K. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 355-360.

³⁷ C. Coll, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1675.

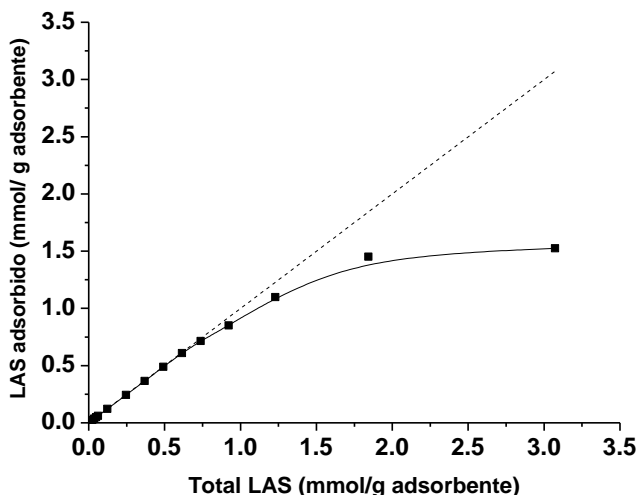


Figura 3.5 Isoterma de adsorción de LAS a 25 °C para el sólido funcionalizado **MS-Im**. La línea punteada corresponde con máxima adsorción teórica.

Se obtienen curvas similares de adsorción cuando se usa el sólido **MS-Im** en agua a pH 3 o 5 lo cual está de acuerdo con la naturaleza del sólido el cual muestra una superficie cargada positivamente independientemente del pH.

3.5.2 Sólido **MS-Amina**.

El sólido **MS-Amina** contiene como se ha indicado anteriormente grupos amina anclados a la superficie. Las unidades coordinantes poliamina/poliamonio han sido ampliamente estudiadas para el diseño de receptores sintéticos y se ha descrito que son capaces de dar interacciones con una gran variedad de aniones importantes en el área de la química inorgánica, orgánica y la biología,³⁸ a través de la formación de enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas.

³⁸ a) Bianchi, A.; Micheloni, M.; Paoletti, P. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *151*, 269-272; b) V. Král, A. Andrievsky, J. L. Sessler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2349-2350; c) C. De Stefano, C. Foti, A. Gianguzza, O. Giuffrè, S. Sammartano, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1511-1518; d) M. T. Albelda, M. A. Bernardo, E. García-España, M. L. Godino-Salido, S. V. Luis, M. J. Melo, F. Pina, C. Soriano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2545-2549; e) J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, M. E. Padilla-Tosta, T. Pardo, J.

Para determinar el pH al cual debían ser realizados los estudios de la capacidad de adsorción por parte del material **MS-Amina**, se llevo a un experimento típico de adsorción descrito anteriormente a 3 pH diferentes. Para ello, 50 mg del sólido **MS-Amina** se suspende en 100 mL de una disolución de 10 ppm de LAS a pH 5, 3 y 2 respectivamente y la suspensión se agita toda la noche. La cantidad de LAS que no ha sido adsorbido por el material se determina nuevamente mediante el método estándar del azul de metileno. En la figura 3.6 se muestra el grafico de barras donde se representa el % de LAS adsorbido a cada pH. Un análisis rápido de los resultados, muestra que la capacidad de adsorción del sólido sigue el siguiente orden pH 2 > 3 > 5.

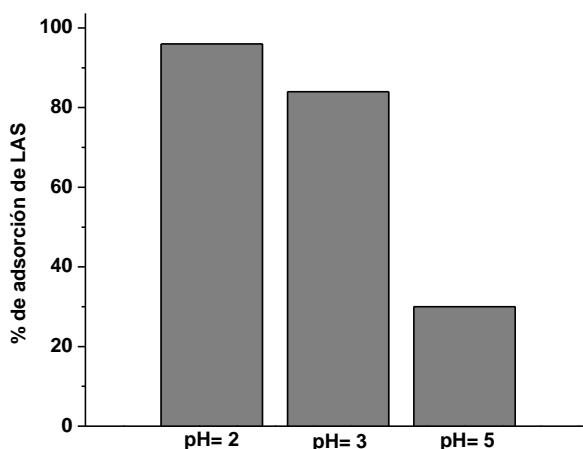


Figura 3.6 % de adsorción de surfactante aniónico LAS en función del pH al que se encuentra la disolución (Ver texto).

Soto, P. D. Beer, J. Cadman, D. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1999**, 2359-2369; f) M. T. Albelda, J. Aguilar, S. Alves, R. Aucejo, P. Diaz, C. Lodeiro, J. C. Lima, E. García-España, F. Pina, C. Soriano, *Helv. Chim. Acta*, **2003**, 86, 3118-3135; g) M. J. L. Tendero, A. Benito, J. Cano, J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, J. Soto, A. J. Ewdards, P. R. Raithby, M. A. Rennie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1643-1944; h) J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, J. Soto, M. E. Padilla-Tosta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2635-2641; i) F. Sancenón, A. Benito, F. J. Hernandez, J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, *J. Soto Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 866-875; j) P. D. Beers, J. Cadman, J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, J. Soto, T. Pardo, M. D. Marcos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1805-1812.

De acuerdo con estas observaciones, se obtuvo la isoterma de adsorción de LAS usando el sólido **MS-Amina** a pH 2, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.7.

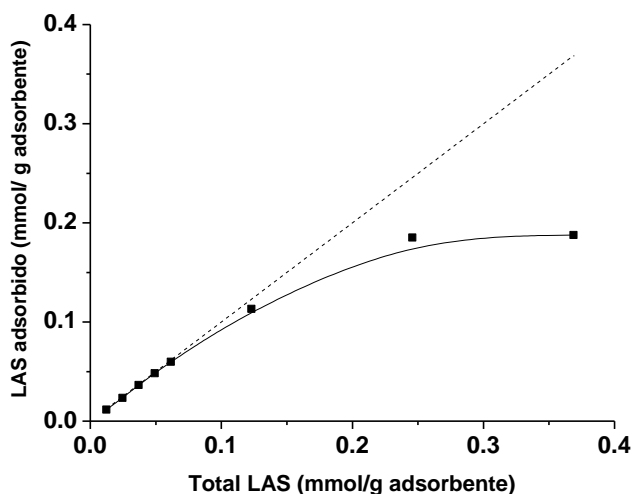


Figura 3.7 Isotherma de adsorción de LAS a 25 °C para el sólido funcionalizado **MS-Amina**. La línea punteada corresponde con máxima adsorción teórica.

En este caso, para el presente sólido, se observa un máximo de adsorción de surfactante LAS de 0.197 mmol por gramo de sólido adsorbente. Para estos datos por ejemplo, se observan eficiencias de adsorción de un poco más del 75 % para disoluciones que contienen 40 ppm de surfactante LAS y 50 mg del sólido **MS-Amina**.

La adsorción máxima de surfactante encontrada en el sólido, es claramente menor que cuando se usa el sólido **MS-Im** con grupos imidazol anclados a su superficie, lo que pone de manifiesto la importancia del tipo de unidad coordinante. Para entender estas diferencias de comportamiento se ha de tener en cuenta que, mientras el grupo imidazol presenta una carga positiva permanente en todo el rango de pH en que se lleva a cabo el estudio, los grupos $-NH_2$ son neutros y necesitan ser protonados, dando lugar a los correspondientes grupos amonio,

para poder así interactuar electrostáticamente con el surfactante aniónico LAS de una manera apreciable. Una amina secundaria presenta un valor de pKa de alrededor de 9.5. Sin embargo, es de esperar que este valor de pKa se vea significativamente modificado cuando un número elevado de poliaminas están densamente ancladas sobre la superficie del material silíceo mesoporoso. De este modo, modelos de predicción de protonación de aminas muestran que es más difícil protonar aminas que se encuentran cerca de otros grupos amino ya protonados y esta es la razón de que los valores de pKa en poliaminas disminuyen cuando el número aminas protonadas aumenta.³⁹ Así, aunque los valores de pKa de las aminas alifáticas (monoaminas) se encuentran típicamente alrededor de 9-10, en una superficie con un densa capa que contiene grupos $-NH_2$, como las que presenta el sólido **MS-Amina**, se comportaría como si tuviera un amplio rango de valores de pKa, por ejemplo desde muy básicos (primera protonación) hasta muy poco ácidos (última protonación). Se ha descrito en la bibliografía un sólido mesoporoso cuya superficie estaba funcionalizada con grupos amina, y en el que se demostró que la protonación del 100% de los grupos amina anclados sobre la superficie sólo pudo alcanzarse a valores de pH muy ácidos.⁴⁰ Los experimentos de valoración en este sólido descrito muestran además que hay una protonación gradual que es función del pH más que de una completa y simultánea protonación de aminas a pH ácido.

En este caso, el sólido **MS-Amina** muestra una relación cantidad de surfactante adsorbido/unidad coordinante (mol/mol) de 0.092 indicando que sólo el 9% del total de las aminas presentan una interacción fuerte con el surfactante aniónico LAS a pH 2 y a su vez sugiere que no todas las aminas ancladas al sólido mesoporoso están protonadas. Además hay que tener en cuenta que también puede existir algún tipo de interacción entre las poliaminas y los grupos silanol de

³⁹ a) J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, E. Perales, J. Soto, *J. Chem. Research*, **1998**, 432. b) A Benito, R. Martínez-Máñez, J. Soto, M. J. L. Tendero, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, 93, 2175.

⁴⁰ R. Casasús, E. Climent, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. Cano, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1903.

la superficie silícea que podría inhibir alguna posible interacción de los grupos poliamonio con el LAS.

3.5.3 Sólido MS-Piridina.

El sólido **MS-Piridina** contiene, como se ha indicado anteriormente, grupos piridina en la superficie como unidad coordinante de surfactantes aniónicos cuando estos grupos se encuentren protonados. Sin embargo, las piridinas son mucho menos básicas que las aminas primarias alifáticas, mostrando valores de pKa típicos de alrededor de 5. Además, como se ha explicado anteriormente para las aminas, el anclaje de un derivado de piridina formando una monocapa densa da como resultado la existencia de un comportamiento distinto según el pH debido a la proximidad entre las unidades coordinantes. En la figura 3.8 se muestra la isoterma de adsorción de LAS usando el sólido **MS-Piridina** a pH 2. En la figura se observa un máximo de adsorción de surfactante aniónico de 0.335 mmol por gramos de sólido adsorbente. Este dato se corresponde con una relación cantidad de surfactante adsorbido/unidad coordinante (mol/mol) de 0.182 indicando así que sólo el 20% de las piridinas del mesoporoso son capaces de presentar una coordinación efectiva con el surfactante aniónico LAS a este pH e sugiriendo que, como en el caso del sólido **MS-Amina**, relativamente poco grupos piridina están protonados en la superficie del mesoporoso.

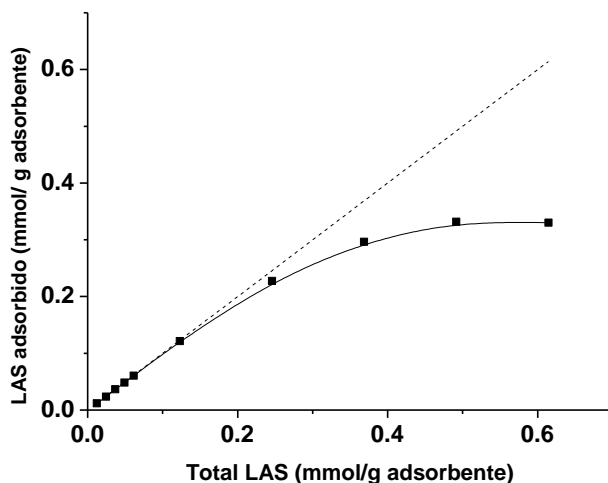


Figura 3.8 Isoterma de adsorción de LAS a 25 °C para el sólido funcionalizado **MS-Piridina**. La línea punteada corresponde con máxima adsorción teórica.

3.6 Estabilidad de los materiales.

Se han realizado estudios de estabilidad de los distintos sólidos preparados con el tiempo. Para ello, los sólidos **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina** se almacenaron a 25 °C y su actividad como adsorbentes fue probada dos y seis meses después de su síntesis. De los estudios realizados se encuentra que, en ausencia de cualquier condición especial de almacenamiento los materiales **MS-Im** y **MS-Piridina** mantenían su actividad como adsorbentes sin ninguna variación significativa. Por el contrario, el sólido **MS-Amina** no conserva su actividad pasados 2 meses desde su preparación, posiblemente debido a la oxidación parcial de los grupos amino de la superficie.

3.7 Ajuste de la respuesta como adsorbentes de los sólidos sintetizados a la isoterma de Langmuir.

3.7.1 *Isoterma de Langmuir.*

La isoterma de Langmuir fue desarrollada por Irving Langmuir⁴¹ en 1916 para describir la dependencia del recubrimiento de una superficie por adsorción de un gas a la presión del gas sobre la superficie a una temperatura fija

Cuando se consideran isotermas de adsorción es conveniente definir un parámetro crítico para evaluar la adsorción en la superficie como es la fracción de centros cubiertos, θ , que viene definida como el número de centros activos ocupados entre el número total de centros activos disponibles.

A raíz de esta ecuación, se define el concepto de máxima fracción de centros cubiertos cuando el valor de θ tiene un valor de 1 para un adsorbente dado. La variación del parámetro θ con la concentración a una temperatura específica se denomina isoterma de adsorción.

La isoterma de Langmuir que, siendo físicamente posible, es la más sencilla, está basada en cuatro supuestos o hipótesis:

- 1- La superficie adsorbente posee una uniformidad y homogeneidad tal que todos los centros son equivalentes.
- 2- Se considera que no existen interacciones entre las especies químicas y por ello se pueden tratar como especies ideales.
- 3- Existe una interacción despreciable entre las moléculas adsorbidas, de modo que la capacidad de las especies químicas por adsorberse en un centro activo es independiente de que haya o no próximos a ella centros ocupados.
- 4- Las moléculas se adsorben sobre la superficie hasta formar una monocapa completa (saturación), en cuyo momento cesa la adsorción neta.

⁴¹ a) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, 2221. b) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, 40, 1361.

Esta isoterma se usa generalmente para la adsorción de gases y se puede deducir termodinámicamente, considerando el equilibrio entre el gas (A), los centros superficiales libres (S) y las moléculas adsorbidas (A-S).

El equilibrio dinámico que se plantea es:



Para dicho equilibrio se puede definir la siguiente constante de equilibrio:

$$K = \frac{(A-S)}{(A)(S)} \quad (3.5)$$

Cabe indicar que por cómo se han definido, (A-S) es proporcional al recubrimiento de la superficie y que por tanto es proporcional a la fracción de centros cubiertos θ . A su vez, (S) es proporcional al número de centros vacantes, $(1-\theta)$. La concentración del gas en el equilibrio es proporcional a la presión de la especie. Sustituyendo todas estas observaciones en la ecuación 1, se obtiene la siguiente ecuación:

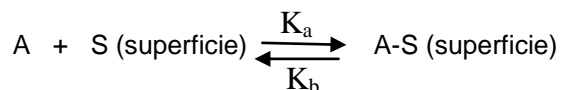
$$K = \frac{\theta}{P(1-\theta)} \quad (3.6)$$

Despejando de la ecuación 2 el valor de θ se obtiene la ecuación general de la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (3.7)$$

Para presiones altas, $1+KP \sim KP$ por lo que $\theta = 1$, que indica que se ha producido el recubrimiento completo de la monocapa. Para valores bajos de presiones, $1+KP \sim 1$, por lo que la pendiente de la curva a presiones muy bajas tiende a K.

También es posible llegar a la misma ecuación 3.7 mediante consideraciones cinéticas. Se plantea para este caso el siguiente equilibrio para el que se puede definir una constante de velocidad para el proceso de adsorción K_a y una de desorción K_d :



La velocidad del proceso de adsorción se puede expresar como:

$$v_a = \frac{d\theta}{dt} = K_a PN(1-\theta) \quad (3.8)$$

La velocidad con la que varía el grado de recubrimiento superficial debido al fenómeno de adsorción es proporcional a la presión y al número de centros no ocupados, $N(1-\theta)$, donde N es igual al número total de centros activos y por tanto el máximo de especies en la superficie.

La velocidad del proceso de desorción, será proporcional al número de sitios ocupados, $N\theta$, tal que:

$$\frac{d\theta}{dt} = -K_d N\theta \quad (3.9)$$

En el equilibrio ambas velocidades son iguales, de manera que igualando las ecuaciones 4 y 5 y despejando θ se obtiene la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (3.10)$$

donde K es la constante de equilibrio definida como K_a/K_d .

Nótese que conforme la constante de velocidad de desorción aumenta con relación a la adsorción, debe emplearse concentraciones más altas para alcanzar $\theta = 1$, y este comportamiento se puede comprender sobre la base de la competencia entre los procesos de adsorción y desorción. Correspondientemente,

si la constante de velocidad de desorción es pequeña, la cobertura se hace independiente de la concentración a valores bajos de esta.

Estas ecuaciones desarrolladas por Langmuir son también aplicables a sistemas en disolución sin más que sustituir la presión por la concentración. De este modo la ecuación de la isoterma de Langmuir para sistemas en disolución se expresaría de la forma siguiente:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (3.11)$$

donde q_m (mmol g⁻¹) es la capacidad máxima de adsorción de cada material correspondiente al recubrimiento completo de la monocapa formada por los grupos orgánicos anclados a la superficie, C_e (mol dm⁻³) la concentración del soluto, en este caso surfactante, en el equilibrio, y K es la constante de adsorción relacionada con la afinidad entre el adsorbato y la superficie del sólido.

3.7.2 Aplicación del modelo de Lagmuir a los datos experimentales de adsorción.

En la Figura 3.9 se muestran los valores de adsorción de surfactantes aniónicos obtenidos experimentales para cada uno de los sólidos en estudio. En este caso se representan la fracción de centros cubiertos frente a la concentración en el equilibrio de surfactante.

Dichos datos de adsorción obtenidos siguen el modelo de isoterma de Langmuir, cuya ecuación 3.11 se ha descrito en el apartado anterior.

De este modo mediante un ajuste simple se puede calcular el valor de K que permitirá comparar la capacidad de adsorción de los distintos sólidos en estudio.

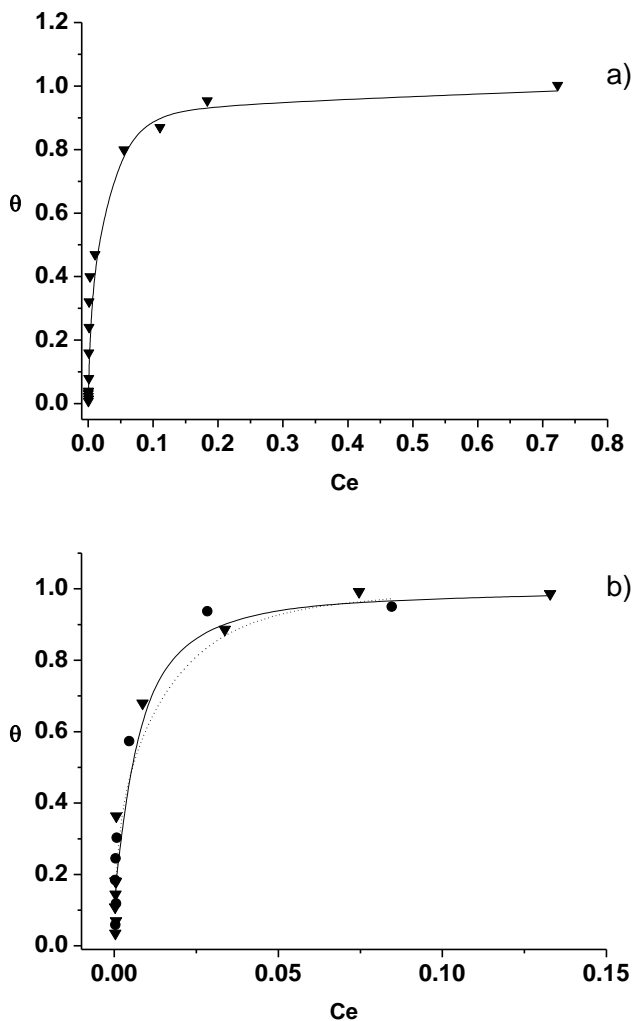


Figura 3.9 Isothermas de adsorción de LAS experimentales con el ajuste a la isoterma de Langmuir para los materiales a) **MS-Im** (■) y b) **MS-Amina** (●, línea punteada) y **MS-Piridina** (▼, línea sólida).

El modelo de Langmuir ha sido seleccionado por su simplicidad y porque además ha sido demostrada previamente en la bibliografía su aplicación para describir adsorciones en materiales mesoporosos.^{20c, 21, 22h, 26e} La geometría simple de los materiales tipo MCM-41 y el alto grado de simetría de poros ofrece una

descripción matemática fácil y su pared de poros amorfa es una buena aproximación a una superficie de Langmuir ideal.

Todas las isotermas presentan una pendiente inicial pronunciada que indica que los materiales actúan como un adsorbente muy eficiente a concentraciones bajas de surfactantes, en cambio cuando la concentración aumenta se alcanza un valor de saturación.

En la tabla 3.2 se resumen los parámetros estimados según el modelo de Langmuir para la adsorción de LAS para cada uno de los sólidos sintetizados; **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina**. En ella se muestra la máxima cantidad de surfactante adsorbida por unidades coordinantes (mol/mol) y la capacidad de adsorción (mmol/g) para los distintos sólidos. La isoterma de Langmuir sirve como una descripción aceptable de los datos experimentales.

Tabla 3.2 Características como adsorbentes de los materiales **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina**.

Sólido	Máx. surfactante adsorbido/unidad coordinante (mol/mol)	Capacidad de adsorción de surfactante (mmol/g) q_m	Log K	R^2
MS-Im	1.08	1.52	1.94	0.954
MS-Amina	0.092	0.197	2.61	0.962
MS-Piridina	0.182	0.335	2.59	0.963

Si se analizan las constantes y las capacidades de absorción obtenidas para cada uno de los sólidos, se observa que a pesar de presentar una constante de adsorción menor, es el sólido **MS-Im** el que mayor capacidad presenta. Esta aparente contradicción se puede explicar si se analizan las propiedades de la carga que presenta el grupo imidazol. La carga positiva en este grupo se encuentra deslocalizada en todos los átomos del anillo y por tanto su capacidad de

coordinación es menor debido a que la distancia promedio entre el anión y la carga positiva es mayor en este caso. Por el contrario, la carga es permanente y no se ve influenciada por el pH, por lo que la interacción con los surfactantes es total. En el caso de los otros dos sólidos, la carga se encuentra más concentrada, concretamente entre el nitrógeno central y los hidrógenos, por tal motivo la constante de adsorción asociada a ellos es mayor que la obtenida para el sólido MS-Im debido a menor distancia entre el ión sulfato y el centro de la distribución de la carga. Por el contrario, la posible interacción con los surfactantes está asociada al grado de protonación de los grupos amina y piridina en la superficie del sólido y por tanto dependerá de la constante de protonación (pKa), además como se indicó anteriormente no todos los grupos amina y piridina del sólido se encontraran protonados.

3.8 Cinética de adsorción.

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para llevar a cabo los estudios de adsorción del surfactante aniónico LAS, se realizó un estudio cinético para conocer la velocidad de adsorción de estos compuestos sobre la superficie del sólido **MS-Im**. Los resultados se muestran en la figura 3.10, donde se observa una adsorción de surfactante muy rápida; se alcanza el máximo de adsorción en apenas 10 min.

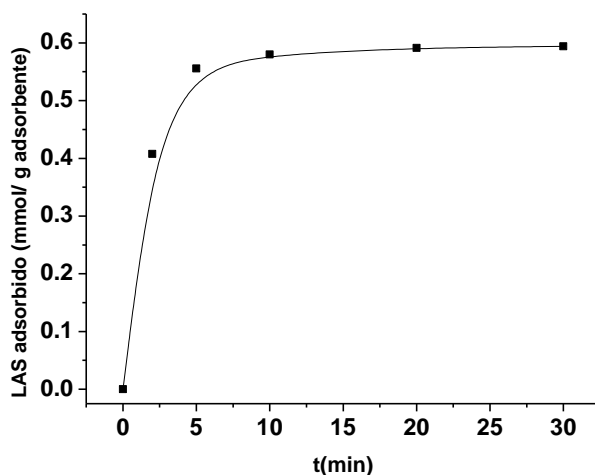


Figura 3.10 Cinética de adsorción de LAS (20 ppm) para el sólido **MS-Im** (10 mg) a 25°C a pH neutro.

3.9 Comparación entre los sólidos sintetizados y otros sólidos de la bibliografía.

De los estudios de adsorción de surfactante LAS, si se compara la respuesta como adsorbentes de los tres sólidos preparados, se puede concluir que claramente el sólido **MS-Im** es el más adecuado para aplicaciones de eliminación. Por una lado, se aprecia una baja capacidad de adsorción de surfactante por parte de **MS- Amina** frente a **MS-Piridina**, ésta puede estar relacionada con la capacidad de interacción de las poliaminas flexibles del material **MS- Amina** con los grupos silanoles residuales de la superficie del material, mientras que esta interacción estaría inhibida en el material **MS-Piridina** por la presencia de grupos piridina, los cuales son mucho más rígidos. Por otra parte, el material **MS-Im** muestra una notable capacidad de adsorción de 1.52 mmol por gramo de material ($0.5 \text{ g de LAS g}^{-1}$), superior a la observada para el resto de los sólidos sintetizados.

Existen otros materiales capaces de adsorber surfactantes aniónicos descritos en la bibliografía.¹⁹ La máxima adsorción observada para el sólido **MS-Im** es marcadamente superior a la descrita para la adsorción de surfactantes aniónicos

usando carbón activo que presenta una adsorción en el rango de 0.027 a 0.53 g LAS g⁻¹. La respuesta del sólido **MS-Im**, a su vez, es comparable con la capacidad de adsorción máxima que muestran algunas resinas cuyo rango es de 0.42 a 1.21 g LAS g⁻¹. Por ejemplo la Amberlita XAD-4 presenta una capacidad de adsorción máxima de 0.59 g LAS g⁻¹. También, se ha descrito la capacidad de adsorción de otro tipo de materiales como las arcillas sintéticas, en este caso el sólido **MS-Im** presenta una adsorción más baja. Por ejemplo la arcilla LDH (layered double hydroxide) muestra un rango máximo de adsorción entre 1.74 y 1.81 g LAS g⁻¹.

3.10 Conclusiones.

- Se ha descrito por primera vez un sistema basado en sólidos mesoporosos para la eliminación de surfactantes aniónicos de muestras acuosas. Se han preparado tres sólidos **MS-Im**, **MS-Amina** y **MS-Piridina** que contienen grupos imidazol, amina y piridina respectivamente. El contenido en materia orgánica en los sólidos finales obtenidos oscila entre 2-3 milimoles de grupos coordinantes por gramo de SiO₂.
- La capacidad de adsorción de los materiales a un cierto pH sigue el orden **MS-Im** >> **MS-Piridina** > **MS-Amina**. Una adsorción máxima de surfactante de 1.5 mmol por gramo de sólido se observa para **MS-Im** a pH neutro, sugiriendo que este sólido funcionalizado con grupos imidazol presenta una interacción muy fuerte con los surfactantes aniónicos. **MS-Amina** y **MS-Piridina** están funcionalizados con grupos funcionales neutros y por tanto necesitan ser protonados para presentar interacción electrostática con los surfactantes aniónicos. Por tanto, mientras la adsorción de **MS-Im** es independiente del pH, **MS-Amina** y **MS-Piridina** muestran una adsorción de LAS sólo a pH ácidos. **MS-Amina** y **MS-Piridina** muestran una adsorción de surfactante aniónico de 0.197 y 0.335 mmol por gramo de material a pH 2.

- Aunque **MS-Amina** y **MS-Piridina** muestren una capacidad de adsorción de surfactante aniónico baja, **MS-Im** es un adsorbente adecuado a pH neutro. Así, por ejemplo, la capacidad de adsorción de **MS-Im** es mayor que la descrita para el carbón activo. Además, **MS-Im** muestra una adsorción comparable a la que se obtiene con ciertas resinas pero muestra una adsorción baja comparada con la que se puede alcanzar con ciertas arcillas sintéticas
- La alta capacidad de adsorción encontrada para el sólido **MS-Im** y la posibilidad de obtener este sólido en una macroestructura controlada (por formación de monolitos de distinta forma) hace que este material, o un mesoporoso funcionalizado similar, sea un buen candidato como material para la eliminación de surfactantes aniónicos en ciertas aplicaciones.

**CAPITULO 4:
SISTEMAS NANOSCÓPICOS HÍBRIDOS CON
PUERTAS MOLECULARES PARA LA DETECCIÓN
COLORIMÉTRICA DE CARBOXILATOS DE CADENA
LARGA Y SURFACTANTES ANIÓNICOS.**

Capítulo 4. SISTEMAS NANOSCÓPICOS HÍBRIDOS CON PUERTAS MOLECULARES PARA LA DETECCIÓN COLORIMÉTRICA DE CARBOXILATOS DE CADENA LARGA Y SURFACTANTES ANIÓNICOS.

4.1 Introducción.

Como ya se ha comentado anteriormente en los últimos años ha habido un gran interés por el diseño y desarrollo de nuevos sensores moleculares basados en conceptos novedosos. Recientemente, la combinación de ciertos principios químicos con determinadas estructuras sólidas ha dado lugar al descubrimiento de nuevas estrategias sinérgicas, a la adecuación de las propiedades de los sólidos nanoscópicos para este fin y la aparición de nuevas perspectivas de aplicabilidad de los conceptos provenientes de la química supramolecular.¹ En esta área interdisciplinar de química “hetero-supramolecular”, un concepto atractivo es el desarrollo de los denominados sistemas de puertas moleculares sobre soportes sólidos. Como se indicó en el capítulo 1 de la presente tesis doctoral, dichos sistemas son capaces de controlar el transporte de masa y pueden idealmente permanecer “cerrados” o “abiertos” mediante la aplicación de cierto estímulo externo (tanto químico como físico). Una aplicación atractiva de este tipo de sistemas es el diseño de nanocontenedores funcionalizados en su superficie externa con estructuras químicas que respondan a estímulos, para el desarrollo de soportes avanzados para la liberación controlada de especies de interés. Además del uso de microcapsulas,² micelas,³ vesículas,⁴ liposomas, etc como

¹ a) A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5924. b) R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3081-3093. c) K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill, T. Mori, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2562-2591. d) K. Ariga, J. P. Hill, M. V. Lee, A. Vinu, R. Charvet, S. Acharya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2008**, *9*, 104-109.

² M. Hamidi, A. Azadi, P. Rafiei, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *17*, 1638.

³ C. W. Pouton, C. J. H. Porter, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *17*, 625.

nanocontenedores, recientemente han llamado la atención los soportes silíceos mesoporosos para su uso como sistemas sobre los cuales puede ser acopladas puertas moleculares. Las características distintivas de estos soportes mesoporosos,⁵ tales como su porosidad elevada y homogénea, su fácil funcionalización de la superficie, su estructura estable, su gran área superficial, su biocompatibilidad y su alta capacidad de almacenamiento, hacen que estos materiales sean atractivos para el desarrollo de sistemas para estudios de liberación controlada.

Como se ha indicado en el capítulo 1 de la presente tesis doctoral, existen gran variedad de estímulos externos capaces de modular el estado de la puerta como son la luz, el pH y la presencia de especies redox. Por otra parte, para conseguir sistema de liberación cero se han descrito ciertos sistemas donde se usan nanopartículas magnéticas o metálicas como tapón para los poros del material en combinación con algún estímulo externo para la apertura de los mismos. Ejemplos más recientes muestran el uso de nuevos estímulos para el control de la liberación de especies desde el interior de los poros como son la oxidación electroquímica,⁶ la temperatura,⁷ roturas enzimáticas⁸ e incluso sistemas basados en las interacciones antígeno-anticuerpo.⁹

A pesar de estos avances, los sistemas de puertas moleculares para el desarrollo de materiales de liberación reales están todavía en un estado incipiente

⁴ C. J. F. Rijcken, O. Soga, W. E. Hennink, C. F. van Nostrum, *J. Controlled Release* **2007**, 120, 131.

⁵ a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710. b) F. Hoffmann, M. Cornelius, M. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216.

⁶ N. M. Khashab, A. Trabolsi, Y. A. Lau, M. W. Ambrogio, D. C. Friedman, H. A. Khatib, J. I. Zink, J. F. Stoddart, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1669-1673

⁷ Q. Fu, G. V. R. Rao, L. K. Ista, Y. Wu, B. P. Andrzejewski, L. A. Sklar, T. L. Ward, G. P. López, *Adv Mater.* **2003**, 15, 1262-1266.

⁸ a) K. Patel, S. Angelos, W. R. Dichtel, A. Coskun, Y. -W. Yang, J. I. Zink, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2382. b) A. Schlossbauer, J. Kecht, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3092. c) A. Bernardos, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, J. M. Barat, P. Amorós, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5884.

⁹ E. Climent, A. Bernardos, R. Martínez-Mañez, A. Maquieira, M. D. Marcos, N. Pastor-Navarro, R. Puchades, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 14075.

en relación con su aplicación. En particular, la posibilidad de diseñar nanocontenedores con puertas moleculares cuya apertura o cierre puede ser controlada tanto por estímulos químicos como físicos es atractiva y puede abrir nuevas perspectivas de aplicabilidad en sistemas de liberación controlada.

Muchos de estos sistemas han sido diseñados hasta el momento para aplicaciones relacionadas con la liberación controlada de especies de interés. Sin embargo, estos sistemas pueden ser usados también para el desarrollo de nuevos protocolos de señalización, donde la liberación de un colorante o un fluoróforo puede ser modulada por la presencia de determinadas especies químicas en la disolución. No obstante, este tipo de aplicaciones han sido muy poco desarrolladas hasta el momento.¹⁰

Los carboxilatos de cadena larga son compuestos químicos que juegan papeles destacados en muchas áreas diferentes relacionadas con la vida y el medio ambiente. Por ejemplo, la presencia de carboxilatos en aguas donde pueden inhibir la actividad de ciertas bacterias y afectar al transporte de agua y radiación, su uso como indicadores en bioquímica, etc hace que la preparación de sensores moleculares para la detección de carboxilatos presente cierto interés. En la literatura se han descrito diversos sensores moleculares para carboxilatos o dicarboxilatos de cadena corta.¹¹ Sin embargo los sensores colorimétricos para carboxilatos de cadena larga son escasos.

En la bibliografía, se han encontrado muchas sondas moleculares para carboxilatos diseñadas bajo la aproximación de “unidad coordinante-unidad indicadora” en las cuales se usan como unidades coordinantes para este tipo de

¹⁰ a) R. Casasús, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6661. b) E. Aznar, C. Coll, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. Cano, E. Ruíz, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 6877. c) E. Climent, M. Dolores Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, K. Rurack, P. Amorós, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8519.

¹¹ a) A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 649. b) M. Mei, S. Wu, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 471. c) S. L. Wiskur, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10109. d) T. Gunnlaugsson, A. P. Davis, J. E. O'Brien, M. Glynn, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2449. e) F. Sancenón, R. Martínez-Máñez, M. A. Miranda, M-J Seguí, J Soto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 647. f) R. Nishiyabu, P. Anzenbacher, **2005**, *127*, 8270.

aniones grupos urea, tiourea, tiouronio y guanidinio.¹² Otra aproximación menos explorada, pero prometedora para el reconocimiento de carboxilatos, hace uso de “ensayos de desplazamiento”. En estos ensayos se utilizan receptores que contienen varios sitios de unión basada en la estructura 1,3,5-trietil-2,4,6-trimetilbenzeno y un colorante adecuado que será desplazado selectivamente de la unidad coordinante en presencia del analito de interés.¹³ Sin embargo, dichas sondas a menudo esconden desventajas como por ejemplo requieren grandes esfuerzos sintéticos, dará en muchas ocasiones respuesta en disolventes o mezcla de disolventes no acuosos, etc. Además, muchos de esos quimiosensores, especialmente los de la última aproximación, muestran una respuesta cromofluorogénica inespecífica para el grupo funcional carboxilato y hay pocos ejemplos de detección de miembros individuales o subgrupos de familias de carboxilatos en disolventes orgánicos¹⁴ o en agua.¹⁵

Teniendo presente el interés por el desarrollo de nuevos sistemas de puertas moleculares que puedan ser usados en protocolos de detección o señalización de carboxilatos, en este capítulo se va a describir el diseño de unos nuevos materiales mesoporosos híbridos que contiene un sistema de puertas basados en grupos imidazol, tiourea y urea, que a su vez se encuentran cargados con un colorante adecuado. El control de la liberación de dicho colorante se va a estudiar en medio acuoso en presencia de una familia de ácidos carboxílicos y otros aniones entre los que destacan los surfactantes aniónicos. También se discutirá la adecuación del uso de estos sistemas para el desarrollo de protocolos de señalización de dichas especies de interés.

¹² a) R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 4419. b) M.D. Best, S. L. Tobey, E. V. Anslyn, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 240, 3.

¹³ S. L. Wiskur, H. Aït-Haddou, J. J. Lavigne, E. V. Anslyn, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 963.

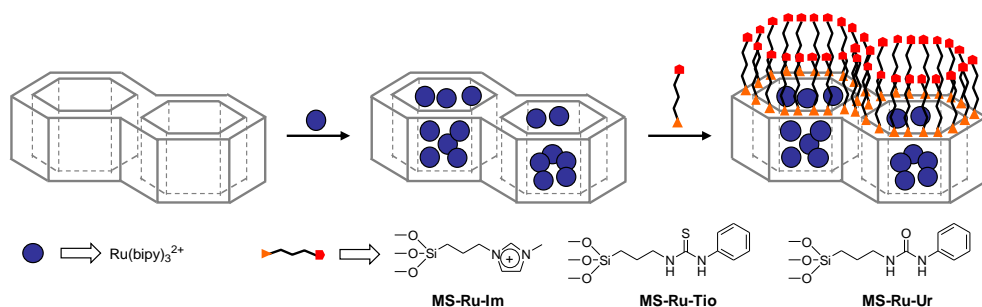
¹⁴ a) A. M. Costero, S. Peransi, S. Gil, *Tet Letters*, **2006**, 47, 6561. b) T. D. Thangadurai, N. J. Singh, I. -C. Hwang, J. W. Lee, R. P. Chandran, K. S. Kim, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 5461. c) Y. -P. Tseng, G. -M. Tu, C. -H. Lin, C. -T. Chang, C. -Y. Lin, Y. -P. Yen, *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, 5, 3592.

¹⁵ a) A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 649. b) S. L. Wiskur, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10109. c) J. J. Lavigne, E. V. Anslyn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3666. d) F. Sancenón, R. Martínez-Mañez, M. A. Miranda, M. - J. Seguí, J. Soto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 647. e) M. Boiocchi, M. Bonizzoni, L. Fabbrizzi, G. Piovani, A. Taglietti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3847-3852.

4.2 Estrategias de diseño y síntesis de los sólidos sensores.

En la introducción, se ha mostrado que la funcionalización de sólidos mesoporosos con ciertos sistemas moleculares que actúan como puerta es una estrategia adecuada para el diseño de sistemas capaces de controlar el transporte de materia. En muchos casos los sistemas preparados consisten en un conjunto molecular o supramolecular, capaz de responder a un estímulo externo, anclado sobre el nanocontenedor que previamente ha sido cargado con la sustancia que quiere ser liberada a voluntad.

Para el presente capítulo, se ha seleccionado un sólido mesoporoso tipo MCM-41 que presenta mesoporos en un rango de 2-3 nm. En relación con el conjunto molecular o supramolecular que actuará como puerta, se han seleccionado ciertas unidades coordinantes de aniones como son derivados que contienen el grupo imidazol, tiourea y urea. Se va a estudiar la liberación desde el interior de los mesoporos del colorante cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio (II), $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, en presencia de una familia de carboxilatos, los cuales en principio son capaces de dar interacción con las unidades coordinantes de la superficie. Si la coordinación es adecuada se producirá el cierre de la puerta, con la consiguiente inhibición de la liberación. (Ver Esquema 4.1).



Esquema 4.1 Representación esquemática del procedimiento de síntesis para la preparación de los sólidos **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur**.

Los sólidos preparados deben contener idealmente el huésped atrapado (en este caso el colorante de rutenio (II)) en el interior de los poros, mientras que el

conjunto molecular que va a actuar como puerta debe estar únicamente anclado en la superficie exterior del soporte (salida de los poros). Para la obtención de los distintos sólidos híbridos es necesario preparar previamente el soporte mesoporoso MCM-41, usando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor inorgánico hidrolítico y el surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTABr) como agente director de la estructura porosa. La síntesis detallada se encuentra en el capítulo 5 de esta tesis doctoral. La calcinación de la fase mesoestructurada obtenida da lugar al sólido de partida, utilizado para el posterior cargado y anclaje de las unidades coordinantes. Para ello, el soporte sólido y el colorante se suspenden en acetonitrilo y la mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas con el fin de obtener un cargado efectivo de las cavidades mesoporosas. Sobre la mezcla anterior se añaden los trimetoxisilil derivados correspondientes; el cloruro de N-metil-N'-propiltrimetoxisililimidazol, N-fenil-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]tiourea o N-fenil-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]urea para preparar los sólidos **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur** respectivamente. La síntesis detallada de estos compuestos se encuentra en el capítulo 5 de esta tesis doctoral. Esta reacción se lleva a cabo en presencia de una elevada concentración de colorante para contrarrestar la difusión de éste desde el interior de los poros a la disolución durante el proceso de anclaje de las unidades coordinantes sobre la superficie del sólido. Teniendo en cuenta que la reacción de los trimetoxisilil derivados con la superficie silíceas es generalmente un proceso rápido, es viable pensar que en los sólidos finales contendrán las unidades coordinantes (imidazol, urea o tiourea) ancladas preferentemente en la superficie externa y/o en la entrada externa de los poros. En todos los casos los sólidos finales se filtraron, se lavaron meticulosamente con el disolvente adecuado y se secaron.

Este procedimiento da como resultado la preparación de los sólidos **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur**, que contienen idealmente anclados sobre la superficie derivados de grupos imidazol, tiourea y urea, respectivamente, como unidades coordinantes de aniones y una cierta cantidad de colorante atrapado en el interior de los mesoporos. Los grupos imidazol han sido ampliamente descritos como una unidad coordinante adecuada para aniones mediante interacción

electrostática o enlaces de hidrogeno iónicos (C-H)⁺...X⁻.¹⁶ Por otra parte, los grupos urea y tiourea han sido ampliamente usados como sistemas de coordinación con aniones. Es conocido que estos grupos presentan la capacidad de formar dos enlaces de hidrógeno dando lugar a complejos de coordinación bidentados en forma de Y con los aniones carboxilato.¹⁷ Estos complejos han sido ampliamente descritos mostrando que son estables incluso en disolventes polares.

4.3 Caracterización de los materiales híbridos.

Los sólidos preparados han sido caracterizados siguiendo procesos estándar de caracterización de materiales funcionalizados con moléculas orgánicas.

Un factor importante, como se ha destacado en los capítulos anteriores, relacionado con la caracterización de los materiales obtenidos, es la determinación del grado de funcionalización y de cargado de los materiales, esto es, conocer la cantidad de grupos imidazol, tiourea y urea en la superficie de **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur**, así como la cantidad de colorante atrapada en el interior de los poros. Dichas cantidades se calcula mediante estudios termogravimétricos y por análisis elemental de los distintos sólidos obtenidos. Los resultados de dichos cálculos se muestran en la Tabla 4.1.

¹⁶ Ver por ejemplo: a) S. K. Kim, B.-G. Kang, H. S. Koh, Y. J. Yoon, S. J. Jung, B. Jeong, K.-D. Lee, J. Yoon, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4655. b) J. Y. Kwon, N. J. Singh, H. Kim, S. K. Kim, K. S. Kim, J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8892. c) J. Yoon, S. K. Kim, N. J. Singh, J. W. Lee, Y. J. Yang, K. Chellappan, K. S. Kim, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 581. d) J. Yoon, S. K. Kim, N. J. Singh, K. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 355. e) C. E. Willans, K. M. Anderson, P. C. Junk, L. J. Barbour, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2007**, 3634. f) C. Coll, R. Casasús, E. Aznar, M.D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *Chem. Commun.* **2007**, 1957. g) C. Coll, R. Martínez-Mañez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto, R. K. Mahajan *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3770. h) C. Coll, J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Mañez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto, *J. Mat. Chem.*, **2010**, 20, 1442.

¹⁷ Ver por ejemplo: a) J. Y. Kwon, Y. J. Jang, S. K. Kim, K. -H. Lee, J. S. Kim, J. Yoon, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 5155. b) D. A. Jose, D. K. Kumar, B. Ganguly, A. Das, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3445. c) M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Estebán-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3097. d) V. Amendola, D. Estebán-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39, 343. e) E. Quinlan, S. E. Matthews, T. Gunnlaugsson, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 7497. f) C. M. G. dos Santos, T. McCabe, G. W. Watson, P. E. Kruger, T. Gunnlaugsson, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 9235.

Tabla 4.1 Porcentaje en masa de los grupos imidazol, tiourea y urea anclados en la superficie y del colorante en el interior de los poros para los materiales sensores **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur**.

Sólido	g unidad coordinante/ 100 g sólido	g colorante/100 g sólido
MS-Ru-Im	9	10
MS-Ru-Tio	7	19
MS-Ru-Ur	5	15

En la Figura 4.1 se muestran los espectros de IR de los sólidos híbridos **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur** y del sólido de partida, MCM-41 calcinado. Se observa que la baja funcionalización con respecto al conjunto de la matriz sílicea, no permite apreciar ninguna banda característica de los grupos funcionales anclados sobre la superficie. Se observan fundamentalmente bandas intensas debido a la matriz sílicea a 1250, 1087, 802, 462 cm^{-1} y vibraciones debidas a moléculas de agua a 3420 y 1620 cm^{-1} .

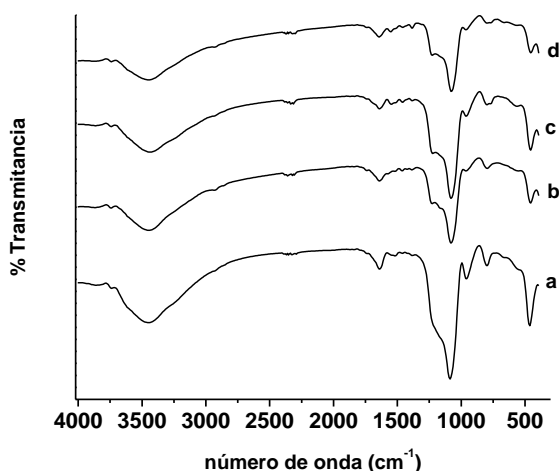


Figura 4.1 Espectros de IR para a) **MCM-41** calcinada, b) **MS-Ru-Im** c) **MS-Ru-Tio** y d) **MS-Ru-Ur**.

Los sólidos han sido caracterizados por medidas de UV-visible. La figura 4.2 muestra el espectro de refractancia difusa del sólido **MS-Ru-Tio**. En el espectro se observa una banda de adsorción intensa a 470 nm correspondiente al complejo de rutenio, $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, de dentro de los poros. Un espectro similar se ha obtenido para los sólidos **MS-Ru-Im** y **MS-Ru-Ur**.

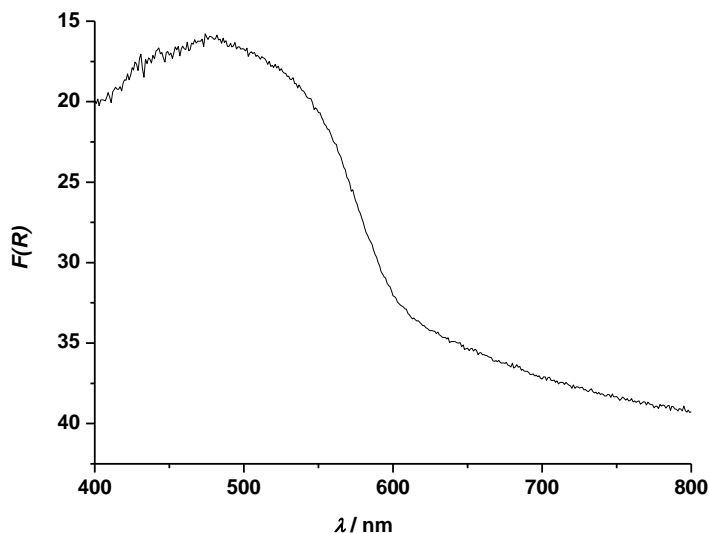


Figura 4.2 Espectro de refractancia difusa del sólido **MS-Ru-Tio**.

La Figura 4.3 muestra el espectro de difracción de rayos-X del sólido **MCM-41** mesoestructurado, del sólido **MCM-41** calcinado, y del sólido híbrido **MS-Ru-Im**. El espectro de difracción para la fase MCM-41 mesoestructurada muestra el típico pico intenso a $2\theta = 2^\circ$ correspondiente al plano (100) característico de materiales mesoporosos que usan surfactantes como agentes directores de la estructura. Debido al proceso de calcinación se produce una contracción de la celda unidad, de ahí que se observe un desplazamiento del pico (100) hacia valores más bajos de 2θ en la MCM-41 calcinada. Después del proceso de pegado y anclaje del derivado orgánico sobre la superficie del material, en todos los materiales híbridos preparados el pico correspondiente al plano (100) no sufre importantes cambios en su posición, lo cual indica que la funcionalización de la superficie y el proceso de

cargado no daña sustancialmente la estructura mesoporosa de la matriz sílicea. Los demás sólidos preparados presentan difractogramas similares a los obtenidos para **MS-Ru-Im**.

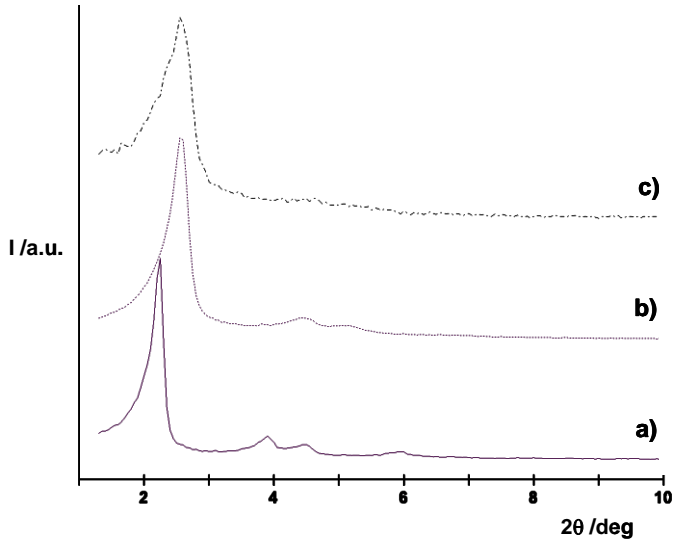


Figura 4.3 Patrón de difracción de Rayos X para los sólidos a) **MCM-41** mesoestructurada , b) **MCM-41** calcinada y del sólido final c) **MS-Ru-Im** conteniendo el colorante y los grupos imidazol anclados a la superficie.

La presencia de la estructura mesoporosa en los sólidos funcionalizados puede ser confirmada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La Figura 4.4 muestra una imagen captada en el TEM para el sólido **MS-Ru-Im**, donde se observa claramente la estructura porosa típica de los sólidos MCM-41. Los demás sólidos preparados presentan imágenes de TEM similares.

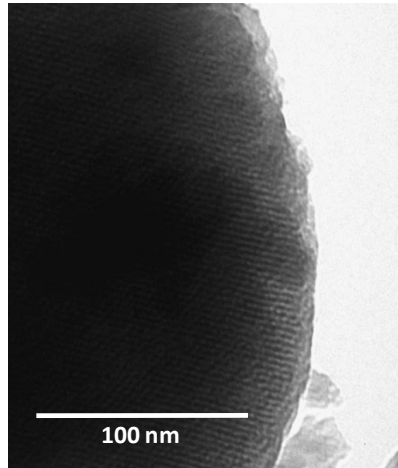


Figura 4.4 Imagen de TEM del sólido **MS-Ru-Im** donde se muestra la estructura porosa típica de los materiales MCM-41.

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 para el material MCM-41 calcinado (Figura 4.5) muestra la curva típica de este tipo de materiales mesoporos como es un salto de adsorción a valores de P/P_0 intermedios (0.3). Esta curva se corresponde con una isoterma de tipo IV, en la cual el salto observado puede relacionarse con la condensación de nitrógeno en el interior de los poros por capilaridad. La ausencia de un ciclo de histéresis en este intervalo y la estrecha distribución de poro sugiere la existencia de mesoporos cilíndricos uniformes. El volumen y el tamaño de poro se obtienen de la aplicación del modelo de Barret-Joyner-Haselda (BJH)¹⁸ a los datos de la isoterma, con lo que se obtiene para el material mesoporoso MCM-41 un valor de tamaño de poro de 2.32 nm y un volumen de $0.91 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. La aplicación del modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET)¹⁹ a los datos de la isoterma permite calcular un valor para la superficie específica total de $1370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

De los estudios de los difractogramas de XRD, de la porosidad y de las imágenes de TEM se obtiene un valor para el parámetro de celda a_0 de 39.97 Å y un diámetro de poro de 2.32 nm. A partir de estos datos y con las ecuaciones

¹⁸ E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Haselda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.

¹⁹ S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.

desarrolladas en este mismo apartado en el capítulo 3 de esta tesis doctoral se calcula un valor de espesor de la pared de 16.76 Å.

En la Figura 4.5 se observan también las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur**. En contraste con la MCM-41 de partida (curva a), las curvas para estos sólidos son planas, indicando ausencia de porosidad (Ver Tabla 4.2). Este resultado era de esperar, teniendo presente el elevado contenido de colorante [Ru(bipy)₃]²⁺ llenando los poros. Un comportamiento similar se ha observado previamente para otros materiales con un sistema de puerta molecular o supramolecular anclado sobre su superficie. La total falta de porosidad, por consiguiente, proporciona evidencias directas de la alta eficiencia del cargado con colorante.

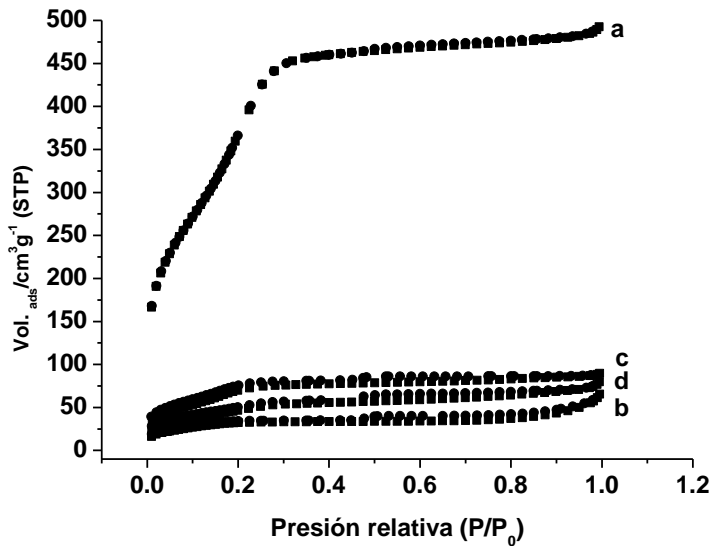


Figura 4.5 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales a) MCM-41, b) **MS-Ru-Im** c) **MS-Ru-Tio** y d) **MS-Ru-Ur**.

Tabla 4.2 Valores de superficie específica BET, volumen de poro y tamaño de poro calculados de las isotermas de adsorción de nitrógeno para los materiales MCM-41, **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **Ms-Ru-Ur**.

Sólido	S_{BET} (m^2/g)	Poro BJH ^a (nm)	Volumen de Poro Total ^b (cm^3/g)
MCM-41	1370	2.3	0.91
MS-Ru-Im	120	2.0	0.08
MS-Ru-Tio	265	2.1	0.19
MS-Ru-Ur	170	2.2	0.12

^a Poro estimado usando el modelo BJH aplicado en el segmento de adsorción de la isoterma

^b Volumen de poro total de acuerdo con el modelo BJH

4.4 Estudios de liberación en presencia de carboxilatos.

Se realizó un estudio del efecto que produce la presencia de ciertos aniones en el control de la liberación del colorante desde el interior al exterior de los poros en los nuevos sistemas desarrollados. En primer lugar se estudio como puede afectar a la liberación la presencia de cierta familia de carboxilatos de distinta longitud de cadena. A partir de este momento y en favor de la claridad se va a detallar el comportamiento de cada uno de los sólidos (**MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur**) por separado.

4.4.1 Respuesta del sólido **MS-Ru-Im**.

En un primer paso, se estudia la capacidad del sólido **MS-Ru-Im** de liberar en disolución acuosa el colorante de rutenio (II) en presencia de diferentes carboxilatos con distinta longitud de cadena ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$, $n=0, 2, 4, 6, 8$ y 10). Los carboxilatos de longitud de cadena superior a 12 átomos de carbono ($n > 10$) son muy poco solubles en medios acuosos y por esta razón no fueron estudiados. En un primer ensayo preliminar se encontró que la respuesta del sólido **MS-Ru-Im** en presencia de un determinado carboxilato (ver más abajo) era similar en un rango de pH entre 5 y 8 unidades. No fue posible estudiar la respuesta a pH más

bajos debido a que a dichos pH los grupos carboxilato se encuentran protonados y la forma protonada del carboxilato presenta una menor solubilidad en medios acuosos. Por otro lado a pH superiores a 8 se evitó trabajar ya que a estos valores los grupos OH⁻ pueden atacar a la matriz silíceo. Por todo ello, se eligió un valor de pH neutro para llevar a cabo el estudio de la respuesta del sólido sensor **MS-Ru-Im**. El pH se ajustó mediante el uso de un tampón orgánico adecuado para ese pH; HEPES (ácido 4-(2- hidroxietil)-1-piperacinaetanosulfónico, pH 7.0, 10⁻³ mol dm⁻³).

En un ensayo de liberación típico, 10 mg del sólido **MS-Ru-Im** se suspende en 25 mL de una disolución acuosa que contiene el correspondiente carboxilato en una concentración 10⁻³ mol dm⁻³. La suspensión se agita hasta que se observa la difusión completa del complejo [Ru(bipy)₃]²⁺ desde el interior de los poros a la disolución. El máximo de liberación se observa después de aproximadamente 30 min como se verá a continuación. Finalmente la mezcla se filtra. La liberación del colorante se monitoriza a través de la banda de transición d-π MLCT (Metal-to-Ligand Charge Transfer) del colorante [Ru(bipy)₃]²⁺ centrada a 454 nm en fase acuosa.

La liberación observada para el sólido **MS-Ru-Im** en presencia de los distintos carboxilatos se muestra en la Figura 4.6 donde se representa la diferencia de absorbancia a 454 nm para el colorante liberado en el sólido **MS-Ru-Im** y el correspondiente al sistema sólido-carboxilato. Por ello, valores cercanos a cero indica que no hay un bloqueo efectivo de los poros, mientras que valores elevados de absorbancia indica que la liberación del colorante ha sido inhibida. Tal como se muestra en la figura 4.7 es posible apreciar a simple vista la diferencia de color en las aguas de filtrado para el sólido **MS-Ru-Im** en presencia de aniones carboxilato de cadena corta y larga.

La respuesta cromogénica está relacionada con la capacidad que presentan los grupos imidazol cargados positivamente de formar complejos con carboxilatos, mediante interacciones de enlace de hidrógeno iónicos. En el sólido **MS-Ru-Im** la respuesta presenta un comportamiento “on-off”, ya que se observa la liberación

completa del colorante para los carboxilatos de cadena corta (desde el acetato hasta el octanoato) los cuales no son capaces de “cerrar” la puerta, mientras que se aprecia el bloqueo de los poros por parte de los carboxilatos de cadena larga que que actúan como tapones moleculares.

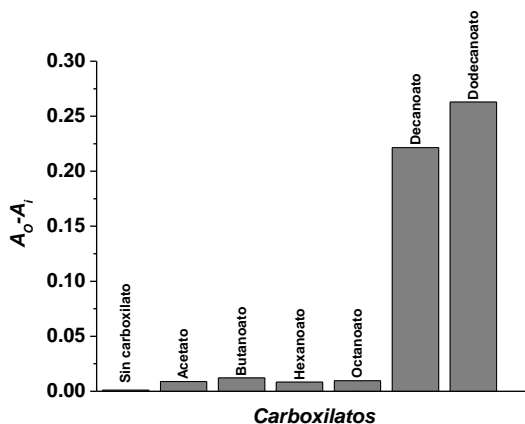


Figura 4.6 Respuesta colorimétrica del sólido **MS-Ru-Im** en presencia de carboxilatos de distinta longitud de cadena a pH neutro en agua. La figura muestra la diferencia de absorbancia entre el sólido solo (A_0) y la del sistema sólido carboxilato (A). Tiempo de contacto= 1 hora.



Figura 4.7 Liberación del colorante para el sólido **MS-Ru-Im** en agua a pH= 7.0 (HEPES, 10^{-3} mol dm^{-3}). A la derecha en presencia de acetato y a la izquierda de anión dodecanoato ($C_{\text{carboxilato}} = 10^{-3}$ mol dm^{-3})

4.4.2 Respuesta del sólido **MS-Ru-Tio**.

Se realizarán estudios de la liberación del colorante de rutenio (II) desde el interior de los poros del sólido **MS-Ru-Tio** en presencia de una serie de

carboxilatos con distinta longitud de cadena ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$, $n=0, 2, 4, 6, 8$ y 10), siguiendo el procedimiento para un ensayo típico descrito en el subapartado anterior. Como se ha indicado anteriormente, se ha elegido un valor de pH neutro para llevar a cabo el estudio de la respuesta del sólido (HEPES, pH 7.0, 10^{-3} mol dm^{-3}). La liberación observada para el sólido **MS-Ru-Tio** en presencia de los distintos carboxilatos se muestra en la Figura 4.8 donde se representa la diferencia de absorbancia a 454 nm para el colorante liberado en el sólido **MS-Ru-Tio** y el correspondiente al sistema sólido-carboxilato.

En el sólido **MS-Ru-Tio** se observa un bloqueo gradual de los poros. Los carboxilatos de cadena corta (desde el acetato hasta el hexanoato) no son capaces de cerrar la puerta y a medida que aumenta el número de carbonos de la cadena de los carboxilatos se produce un bloqueo parcial de la liberación colorante, sólo en el caso del dodecanoato se observa el bloqueo casi completo de los poros actuando así como tapón molecular. Esta respuesta cromogénica está relacionada con la posibilidad de formar complejos “Y” entre los receptores tiourea y los distintos carboxilatos en estudio.

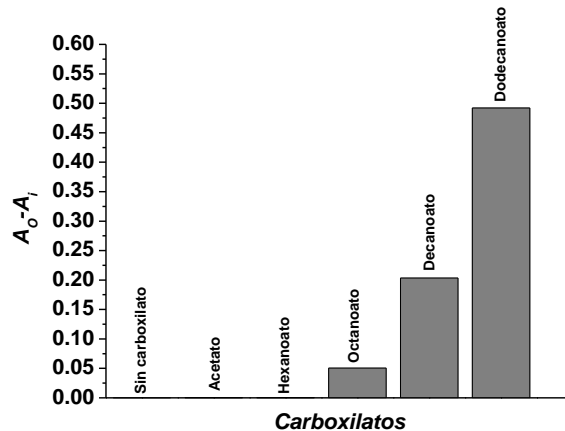


Figura 4.8 Respuesta colorimétrica del sólido **MS-Ru-Tio** en presencia de carboxilatos de distinta longitud de cadena a pH neutro en agua. La figura muestra la diferencia de absorbancia entre el sólido sólo (A_0) y la del sistema sólido carboxilato (A). Tiempo de contacto= 1 hora.

4.4.3 Respuesta del sólido MS-Ru-Ur.

Se estudia la capacidad del sólido **MS-Ru-Ur** de liberar el colorante de rutenio (II) en presencia de diferentes carboxilatos con distinta longitud de cadena ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$, $n=0, 2, 4, 6, 8$ y 10) a pH neutro (HEPES, pH 7.0, 10^{-3} mol dm^{-3}), siguiendo el protocolo descrito en el apartado 4.4.2. La liberación observada para el sólido **MS-Ru-Ur** en presencia de los distintos carboxilatos se muestra en la Figura 4.9 donde se representa la diferencia de absorbancia a 454 nm para el colorante liberado en el sólido **MS-Ru-Ur** y el correspondiente al sistema sólido-carboxilato.

La respuesta cromogénica está relacionada con la capacidad que presentan los grupos urea de formar complejos con carboxilatos, como se ha indicado anteriormente. En el sólido **MS-Ru-Ur**, al igual que en el caso de **MS-Ru-Tio**, se observa un bloqueo gradual de los poros, y se detecta un aumento gradual de la inhibición de la liberación a medida que la longitud de la cadena de carboxilatos aumenta. Nuevamente, en el caso del dodecanoato se observa el bloqueo casi completo de los poros.

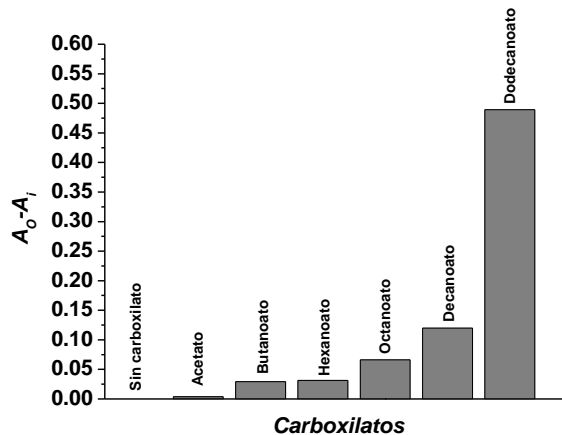


Figura 4.9 Respuesta colorimétrica del sólido **MS-Ru-Ur** en presencia de carboxilatos de distinta longitud de cadena a pH neutro en agua. La figura muestra la diferencia de absorbancia entre el sólido sólo (A_0) y la del sistema sólido-carboxilato (A). Tiempo de contacto= 1 hora.

4.4.4 Comparación de la respuesta de los sólidos MS-Ru-Im, MS-Ru-Tio, MS-Ru-Ur.

Como se puede observar en las Figuras 4.6, 4.8 y 4.9, los carboxilatos de cadena corta no producen ningún efecto, mientras que los de cadena larga inducen parcialmente la inhibición de la liberación. **MS-Ru-Tio** y especialmente **MS-Ru-Ur**, muestra un aumento gradual de la inhibición de la liberación a medida que aumenta el número de carbonos de la cadena lineal de los carboxilatos estudiados. Por el contrario, para el caso del sólido **MS-Ru-Im** no hay un bloqueo de los poros gradual sino un comportamiento “on-off” donde los carboxilatos de cadena larga son capaces de bloquear en gran medida los poros y por tanto actuar como tapones en el sistema de puerta molecular.

En el esquema 4.2 se muestra una representación del efecto que se observa experimentalmente con los sólidos preparados que actúan como puerta. Este protocolo de apertura y cierre está relacionado con el tamaño del carboxilato y con la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica de la monocapa formada. La coordinación de los carboxilatos de longitud pequeña o media no inhiben la liberación del colorante desde el interior de los poros a la disolución (Ver Esquema 4.2 a). Por otra parte, la coordinación con los grupos imidazol, tiourea y urea por parte del dodecanoato forma una capa altamente hidrofóbica alrededor de la entrada de los poros que inhibe la liberación del colorante hidrofílico de rutenio (II) desde el interior de los poros a la fase acuosa (Ver Esquema 4.2 b). Las diferencias observadas en el comportamiento de los sólidos **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur** en presencia de carboxilatos están moduladas y son debidas a la naturaleza de la unidad coordinante. Mientras que las interacciones entre los aniones carboxilato y el grupo imidazol son de carácter electrostático o por enlaces de hidrógeno iónico para el caso de **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur** son sólo interacciones por enlace de hidrógeno que son mucho más débiles que las anteriores. Del mismo modo, en la bibliografía se describen ejemplos donde se observan diferentes fuerzas de interacción por enlaces de hidrógeno para los grupos urea y tiourea, siendo los de estas últimas más fuertes.

dodecanoato y sin la presencia de carboxilatos en función del tiempo. De ella se deduce que la máxima liberación del colorante de rutenio (II) se consigue en aproximadamente 1 hora. Se observan cinéticas de liberación similares a la encontrada para el octanoato para el sólido **MS-Ru-Im** en disolución sin la presencia del anión carboxilato y cuando están presentes los carboxilatos de cadena corta como son el acetato, butanoato y hexanoato.

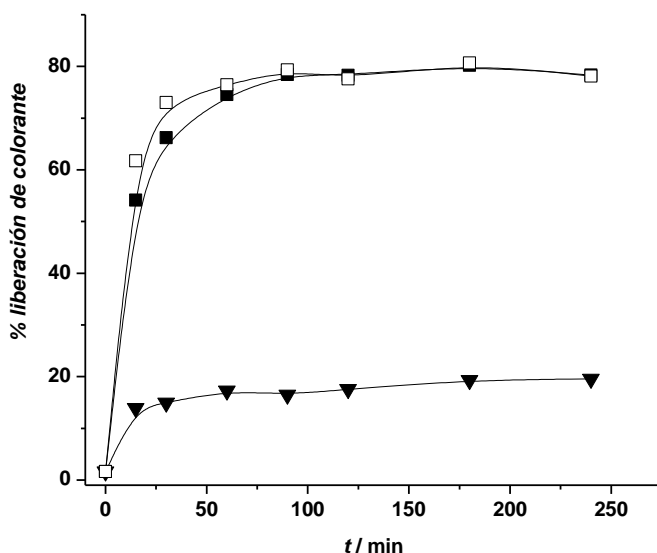


Figura 4.10 Cinética de liberación para el sólido **MS-Ru-Im** en agua (tamponada a pH 7.0 con HEPES, 10^{-3} mol dm^{-3}) en presencia de octanoato (■) o dodecanoato (▼) ($C_{\text{carboxilato}} = 10^{-3}$ mol dm^{-3}) y sin la presencia de carboxilato (□).

Esta diferencia de comportamiento presentada por el anión octanoato frente al dodecanoato se repite en la Figura 4.11 donde se muestra a un tiempo fijo de una hora el valor de absorbancia del colorante de rutenio (II) en función de menos el logaritmo de la concentración de carboxilato para dichos carboxilatos usando el sólido **MS-Ru-Im** en agua a pH 7.0 (HEPES, 10^{-3} mol dm^{-3}). De ella se deduce que el anión dodecanoato es capaz de conseguir la inhibición de la liberación del colorante desde el sólido **MS-Ru-Im** en niveles mM, mientras que el anión

octanoato no produce ningún efecto en la liberación incluso a concentraciones elevadas de 10^{-2} M. Las mismas conclusiones extraídas del análisis del estudio del sólido **MS-Ru-Im** se extraen de los sólidos funcionalizados con tiourea y urea.

Por debajo de una concentración de anión dodecanoato inferior a 6.3×10^{-4} M ($-\text{Log } C = 3.2$), se observa una liberación progresiva en función de la concentración de especie presente por lo que con una curva de calibrado adecuada sería posible determinar semi-cuantitativamente la cantidad de carboxilato presente en una muestra desconocida. Se encontró una curva similar cuando se estudia la respuesta con el anión decanoato, como se muestra en al Figura 4.11.

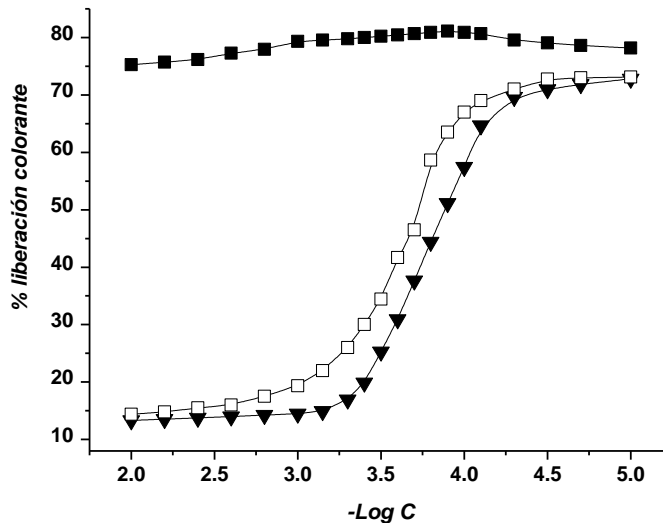


Figura 4.11 Variación de la absorbancia del colorante de rutenio (II) a 454 nm frente al logaritmo de la concentración para el octanoato (■), decanoato (□) y dodecanoato (▼) usando el sólido sensor **MS-Ru-Im** en agua (tamponada a pH 7.0 con HEPES, 10^{-3} mol dm^{-3}).

4.6 Estudio de la interacción entre la unidad coordinante y los carboxilatos.

Una cuestión interesante relacionada con este tipo de sistemas es la evaluación de la interacción entre los grupos coordinantes y los carboxilatos. A la vista de los resultados mostrados en la Figura 4.10, es evidente deducir que mientras el dodecanoato puede inhibir la liberación del colorante, el octanoato es incapaz de mostrar el mismo comportamiento. Este hecho podría estar relacionado con la capacidad del dodecanoato de interactuar con los grupos imidazol y que por el contrario esta interacción no fuese posible para el caso del octanoato. Para dictaminar si esta observación es o no cierta, se realizaron unos experimentos adicionales. Cuando un exceso de un cierto carboxilato se añade sobre el sólido **MS-Ru-Im**, el análisis elemental y el termogravimétrico claramente muestran un aumento en la cantidad de materia orgánica presente en el material, indicando así que el autoensamblaje del correspondiente carboxilato tiene lugar sobre la superficie del material funcionalizada con grupos imidazol. Sin embargo, es difícil obtener un resultado cuantitativo de la cantidad de carboxilato que esta interaccionando con los grupos imidazol, fiable mediante este tipo de análisis. Como posible causa de error, se ha de tener en cuenta que parte del colorante $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ de los poros es parcialmente liberado incluso a tiempos bajos de reacción del sólido con el carboxilato. Además, para los sólidos del tipo MCM-41 se observan pérdidas de agua en termogravimetría debido a la condensación de un número indeterminado de grupos silanol, haciéndose bastantes complicadas las interpretaciones cuantitativas.

Debido a esto, se ha optado por usar un soporte sólido más simple para poder realizar los estudios de la interacción de los grupos carboxilato con las unidades coordinantes imidazol de la superficie. De este modo, para realizar unos ensayos adecuados, se preparó un soporte silíceo 2D (similar a la MCM-41 pero sin contener mesoporosos o colorante) funcionalizado con el correspondiente derivado de imidazol como unidad coordinante. Este material se obtiene por reacción del derivado cloruro de N-metil-N'-propiltrimetoxisililimidazol en humo de sílice en acetonitrilo a temperatura ambiente, dando como resultado el sólido **SF-Im** que fue caracterizado siguiendo las técnicas convencionales de estado sólido.

La cantidad de grupos imidazol anclados a la superficie se determinó mediante análisis elemental y termogravimétrico. La relación molar entre grupos imidazol y el residuo de sílice (SiO_2) fue de 5.3×10^{-2} (0.67 mmol g^{-1} sólido), el cual proporciona una monocapa relativamente densa de cationes imidazol con una distancia entre imidazoles vecinos de aproximadamente 10 \AA . El sólido **SF-Im** se usa para el estudio de la interacción de dos carboxilatos distintos: el octanoato y el dodecanoato. Para este propósito, una suspensión del sólido **SF-Im** en 30 mL de una mezcla agua : ACN 80:20 v/v fue valorada con estos dos carboxilatos siguiéndose el proceso por conductimetría. En la Figura 4.12 se representa la diferencia de conductividad (Δ conductividad) entre la que muestra el sólido en suspensión y la de la disolución sin presencia de sólido a medida que se van añadiendo equivalentes de carboxilato (equivalentes calculados con respecto al número de equivalentes de grupos imidazol en el sólido, 0.67 mmol g^{-1}). Se observa, para el valor de un equivalente de surfactante añadido, un cambio importante en el perfil de las curvas de conductividad para los dos carboxilatos. Los resultados indudablemente muestran en ambos casos, para octanoato y dodecanoato, la formación de una monocapa de carboxilatos por coordinación de estos con los grupos imidazol anclados a la superficie del material. Por extrapolación de estos resultados obtenidos en el sólido **MS-Ru-Im**, parece claro que ambos carboxilatos coordinan con los grupos imidazol que se encuentran en la entrada de los poros del material mesoporosos y en ambos casos la sustitución de cloruros por el correspondiente carboxilato tiene lugar de manera total, como así sucede con el sólido **SF-Im**. Por tanto, las diferencias observadas entre el dodecanoato y el octanoato en cuanto a la apertura de la puerta (Ver Figura 4.10 y 4.11) son debidas en gran medida a las diferentes características que presenta la monocapa que se forma en el sistema sólido carboxilato en función del tipo de carboxilato utilizado.

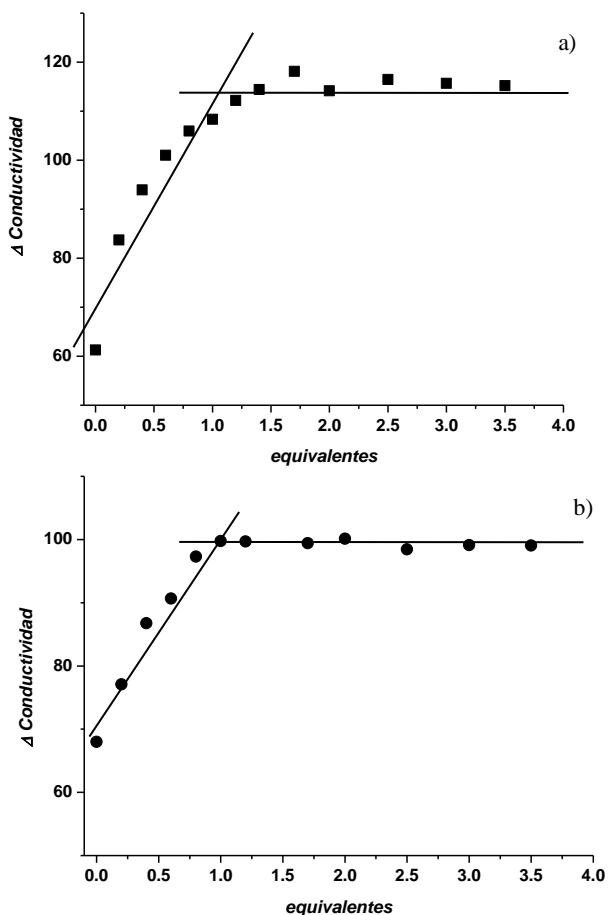


Figura 4.12 Δ conductividad frente a los equivalentes de carboxilato añadidos en un experimento de valoración del sólido **SF-Im** con octanoato (a) y dodecanoato (b).

Una vez estudiado el comportamiento de los sólidos preparados, se planteó la posibilidad de que el efecto observado fuese causado por una simple interacción de los grupos carboxilato con la superficie silíceo. Para descartar dicha posibilidad, se repitieron los experimentos de liberación pero esta vez usando un sólido mesoporoso tipo MCM-41 no funcionalizado, es decir un sólido MCM-41 cargado con el correspondiente colorante de rutenio (II) pero sin anclar en su superficie el

derivado del grupo imidazol. Este sólido no muestra ninguna selectividad y se observan cinéticas de liberación similares para todos los carboxilatos en estudio.

Por otra parte, cabe señalar la importancia que tiene la estructura 3D mesoporosa en el correcto funcionamiento de la puerta molecular. Para ello, se preparó un sólido 2 D (sílica fumed) con colorante de rutenio (II) adsorbido y a su vez funcionalizado con el derivado del grupo imidazol. De los estudios de liberación realizados con este material en presencia de los distintos carboxilatos de diferente longitud de cadena, se puede concluir que no existen distinciones, y por tanto selectividad, entre los distintos carboxilatos debido a que las cinéticas de liberación observadas son iguales para todos ellos.

Por tanto, se puede concluir que para que exista una discriminación colorimétrica de los carboxilatos de cadena larga frente al resto de la familia son necesarios tanto sólidos que contengan nanoporos que puedan actuar de nanocontenedores como grupos a la entrada de los poros que puedan coordinar con las especies de interés.

4.7 Estudio de la respuesta a otras especies aniónicas.

Una vez estudiado el comportamiento de los sólidos con los carboxilatos con distinta longitud de cadena nos pareció interesante estudiar el comportamiento de los sólidos **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur** en presencia de otros iones presentes comúnmente en muestras acuosas como son sodio, potasio, calcio, carbonato, nitrato, sulfato y fosfato. Se ha observado que ninguno de los aniones inhibe la liberación del colorante de rutenio (II) del interior de los poros a la disolución para ninguno de los sólidos preparados.

Por otra parte se observó en estudios preliminares que los sólidos **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur** en presencia de los aniones colato, deoxicolato, glicodeoxicolato y taurocolato, presentaban cierto bloqueo de los poros. Estos aniones son los correspondientes aniones de ácidos biliares primarios y juegan un

papel fundamental en el metabolismo del colesterol.²⁰ Los ensayos se llevaron a cabo siguiendo un procedimiento experimental similar al descrito anteriormente, usando 30 mg del correspondiente sólido en medio acuoso a pH neutro. La respuesta de los sólidos en presencia de colato, deoxicolato, glicodeoxicolato y taurocolato se evalúa monitorizando la banda del colorante de rutenio (II) cuando este se libera a la disolución. Los resultados obtenidos para los sólidos **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur** se muestran en la Figura 4.14, donde además se incluye la respuesta obtenida para el dodecanoato para cada uno de ellos con el fin de poder comparar mejor las respuestas obtenidas. La capacidad de bloqueo del sólido **MS-Ru-Tio** por parte de los aniones carboxilato que se han probado sigue el siguiente orden: dodecanoato ~ deoxicolato ~ glicodeoxycolato > cholato > taurocolato. Se observa una tendencia similar para los sólido **MS-Ru-Im** y **MS-Ru-Ur**. Para los aniones estudiados, el taurocolato es el que menos capacidad de bloqueo del poro presenta, posiblemente debido a la débil interacción entre el grupo sulfonato del anión taurocolato con las unidades coordinantes de los sólidos. Es interesante apuntar que pequeñas diferencias en la estructura química de los aniones y de los grupos coordinantes anclados sobre la superficie del material producen ligeras diferencias en la respuesta final. Se puede decir que dichos estudios demuestran que una familia de carboxilatos puede modular la liberación de las especies atrapadas en el interior de los poros del material mediante las interacciones con las unidades coordinantes ancladas en la superficie externa del material mesoporoso. Además, el grado de bloqueo de los poros del material por parte de los aniones estudiados depende de las características tanto del anión como de la unidad coordinante.

²⁰ Ver por ejemplo: *Tietz Fundamentals of Clinical Chemistry*, ed. C.A. Burtis y E. R. Ashwood, Saunders, Filadelfia, 4ª edn., 1995, pp 338-442.

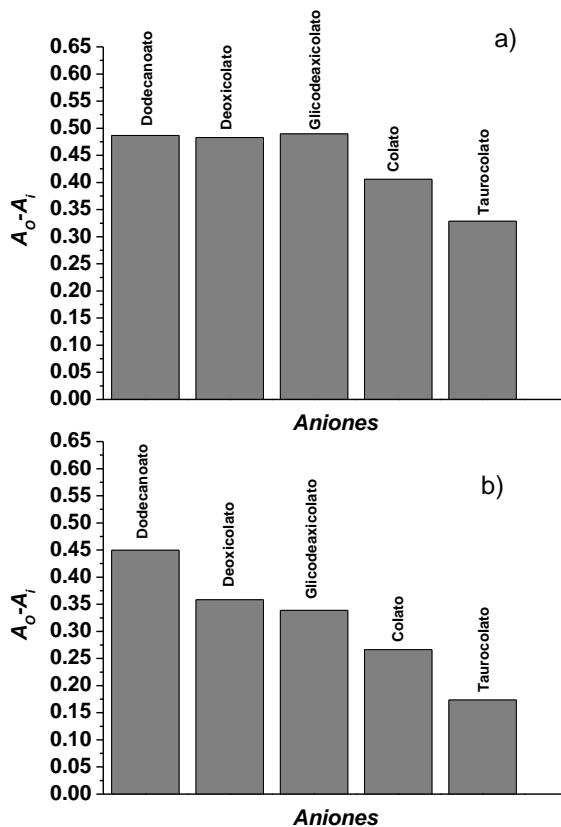


Figura 4.14 Respuesta colorimétrica de **MS-Ru-Tio** (a) y **MS-Ru-Ur** (b) en presencia de los aniones colato, deoxicolato, glicodeoxicolato y taurocolato a pH neutro en medio acuoso. La figura muestra la diferencia de absorbancia entre el sólido individual (A_0) y la del correspondiente sistema sólido-carboxilato (A_i). Para realizar comparaciones se ha incluido la respuesta observada para el anión dodecanoato.

4.8 Análisis por componentes principales (PCA) de la respuesta colorimétrica de los diferentes sólido preparados.

La respuesta de cierto sólido en presencia de cierto anión por tanto depende de la naturaleza química intrínseca de las unidades coordinantes, de la forma y el tamaño del anión, de la posibilidad de formar una monocapa densa, etc. Estas sutiles diferencias se reflejan en el comportamiento específico final frente a la liberación para cada sistema sólido-anión. Con el fin de estudiar la respuesta diferencial de los sólidos en presencia de los diferentes aniones, se combinó la respuesta de los soportes **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur** para cada anión con el fin de obtener patrones de reconocimiento para cada uno de estos aniones. Este estudio se puede llevar a cabo analizando la matriz de datos de absorbancia obtenidos para tres réplicas de cada uno de los aniones mediante algoritmos de análisis de componentes principales (PCA)²¹. La Figura 4.15 muestra la gráfica de “scores” de PCA para los distintos aniones estudiados. Para algunos de ellos se obtienen patrones de reconocimiento diferenciados. Si se estudia con profundidad la gráfica de PCA obtenida, esta sugiere que hay una correlación entre la posición de cada anión en el “cluster” en el eje de la componente principal 1 (PC1) y su tamaño. De este modo, el tampón HEPES (sin anión) y los carboxilatos acetato, butanoato, hexanoato y octanoato se encuentran juntos en la misma zona de valores positivos de PC1. Esta baja discriminación está de acuerdo con la similar respuesta observada para todas estas especies en los tres sólidos; no hay bloqueo de la liberación del colorante. El resto de aniones se encuentran situados en valores medios o negativos de valores de PC1. Cabe destacar una clara diferenciación entre los “clusters” para el dodecanoato y decanoato, que nuevamente se corresponde con las observaciones experimentales obtenidas para dichos carboxilatos. A su vez, se encuentra un comportamiento diferente para el colato y taurocolato, mientras que el deoxicolato y glicodeoxicolato forma un único “cluster”.

²¹ J. Jackson, *A user's guide to principal components*. Ed. Hohn Wiley & sons. New York, 1991.

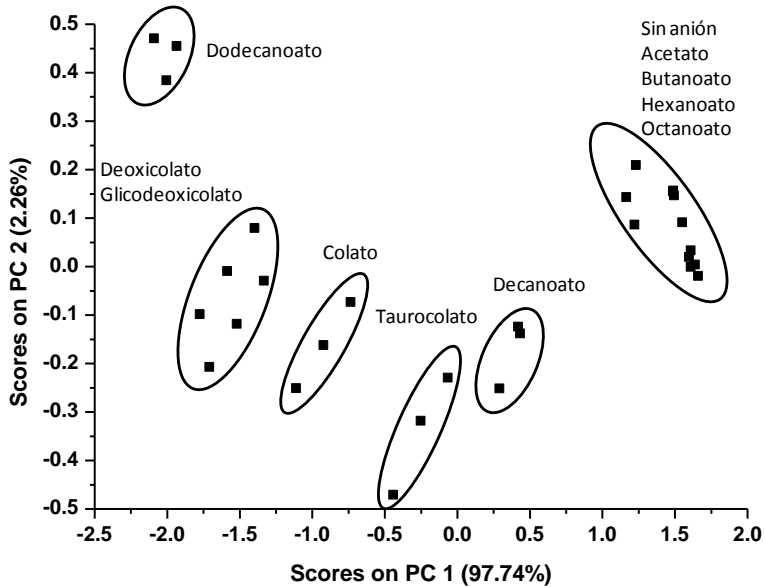


Figura 4.15 Gráfica de “scores” del análisis por componentes principales (PCA) para los aniones acetato, butanoato, hexanoato, octanoato, decanoato, dodecanoato, colato, deoxicolato, glicocolato y taurocolato usando los sólidos **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur**. Los datos mostrados son del estudio de tres réplicas. Los ejes PC están calculados de manera que la varianza sea mínima.

4.9 Aplicaciones como sensor para la detección de surfactantes aniónicos.

Como se ha indicado en la introducción de este capítulo, una aplicación sugerente de este tipo de sistemas que responden a un estímulo externo es el diseño de nano-dispositivos para la liberación controlada. Desde otro punto de vista estos nuevos sistemas desarrollados pueden usarse en protocolos de detección. En este caso, el material híbrido funcionalizado es cargado con un colorante y es la adición del mismo en una disolución que contenga el analito en estudio lo que dará lugar al bloqueo de los poros, y por tanto de la inhibición de la liberación de dicho colorante. El cerrado de los poros es una consecuencia de la interacción selectiva por parte del analito con las unidades coordinantes de la superficie que proporciona una respuesta óptica.

Después de los estudios detallados sobre la interacción de los grupos imidazol, urea y tiourea con distintos carboxilatos y el efecto que la interacción tiene en la liberación del colorante desde la estructura mesoporosa, este apartado centra su atención en el posible uso de este tipo de sistemas de puerta molecular para la detección selectiva cromo-fluorogénica de surfactantes aniónicos. Es fácil de imaginar que el mismo efecto de inhibición de la liberación observado en presencia de dodecanoato con el sólido **MS-Ru-Im**, con grupos imidazol anclados a la superficie externa, puede ser observado en presencia de surfactantes aniónicos, los cuales contienen también en su estructura un grupo aniónico y una cadena hidrofóbica. En el capítulo 2 de la presente tesis doctoral, se ha mostrado que los surfactantes aniónicos tienen una gran afinidad para formar complejos con superficies funcionalizadas con grupos imidazol.²² De acuerdo con ello, se considera que la interacción entre el derivado de imidazol y los surfactantes aniónicos puede ser conveniente para el desarrollo de una puerta molecular aplicada a la determinación colorimétrica de estos aniones de importancia medioambiental mediante la inhibición de la liberación en sólidos mesoporosos funcionalizados como **MS-Ru-Im**. En este punto cabe comentar que la detección con procedimientos simples de los surfactantes aniónicos en agua es todavía un problema aun no resuelto hasta el momento. Por ejemplo, como se ha indicado en el capítulo 2 de la presente tesis doctoral, existen muchos métodos descritos que son utilizados ampliamente para la detección de surfactantes aniónicos pero que requieren procesos que consumen mucho tiempo (valoración²³ y cromatografía²⁴) u otros en que la preparación de las muestras a analizar es un proceso tedioso

²² C. Coll, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1675. C. Coll, J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 1442.

²³ Ver por ejemplo: a) S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. Baro-Roma, J. Sanchez, M. del Valle, *Analyst* **1994**, *119*, 2319. b) K. Vytras, J. Kalous, J. Jezkova, *Egypt J. Anal. Chem.* **1997**, *6*, 107. c) R. Schulz, P. Bruttel, H. Reger, G. Wulk, J. Thiede, R. Unthan, C. Götz, *Titrimetric determination of surfactants and pharmaceuticals*, Metrohm. Switzerland, **1999**, p.242.

²⁴ Ver por ejemplo: a) T. Saito, K. Higashi, G. Hagiwara, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1982**, *313*, 21. b) M. Y. Ye, R. G. Walkup, K. D. Hill, *J. Liq. Chromatogr.* **1994**, *17*, 4087.

(espectrofotometría²⁵ y espectrofluorimetría²⁶). Otro tipo de técnicas requieren el uso de grandes cantidades de disolventes perjudiciales tanto para el medioambiente como para el operador como por ejemplo el uso de cloroformo empleado en el método espectrofotométrico estándar del azul de metileno.²⁷ Los electrodos selectivos de iones serían una alternativa adecuada a los métodos anteriores pero presentan en general problemas relacionados con la reproducibilidad y la estabilidad de la señal.²⁸ Además, muchos de estos métodos expuestos generalmente no permiten ensayos *in situ* cuantitativos o semi-cuantitativos.

Para llevar a cabo los estudios de determinación de surfactantes aniónicos mediante este tipo de sistemas de puertas se han elegido como modelos de surfactantes aniónicos el laurilsulfato (LS⁻) y dodecilsulfato (DS⁻) y como se ha indicado anteriormente, el sólido **MS-Ru-Im** como sólido sensor. Las pruebas para el análisis de la respuesta del sólido frente a los surfactantes aniónicos en estudio se han llevado a cabo suspendiendo 10 mg del sólido **MS-Ru-Im** en 25 mL de agua tamponada a pH 7 (HEPES 10⁻³ mol dm⁻³) la cual contiene el correspondiente anión (C_{anión} = 10⁻³ mol dm⁻³). La mezcla se agita durante 1 hora. Para caracterizar mejor la respuesta del sólido también se estudio la respuesta del material sensor en presencia de surfactante catiónico (cetiltrimetilamonio, CTA⁺) y ziteriónicos (Triton X-100) y otros aniones y cationes presentes comúnmente en

²⁵ Ver por ejemplo: a) F. Canete, A. Rios, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2354. b) H. Liu, P. K. Dasgupta, *Anal. Chim. Acta* **1994**, 288, 237. c) S. Motomizu, Y. H. Gao, K. Uemura, S. Ihsibara, *Analyst* **1994**, 119, 473.

²⁶ Ver por ejemplo: a) S. Rubio-Barroso, M. Gómez-Rodríguez, L. M. Polo-Diez, *Microchem. J.* **1988**, 37, 93. b) S. Rubio-Barroso, V. Rodríguez-Gamonal, L. M. Polo-Diez, *Anal. Chim. Acta* **1988**, 206, 351.

²⁷ *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eds: L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, A. D. Eaton), 20 th ed., American Public Health Association, Washington, DC, **1999**, pp. (5-44)-(5-51).

²⁸ Ver por ejemplo: a) F. A. Chmilenko, I. V. Koroboca, L. N. Danilenko, *J. Anal. Chem.*, **2000**, 55, 1058. b) J. Sanchez, M. del Valle, *Talanta* **2001**, 54, 893. c) B. Kovács, B. Csóka, G. Nagy, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta* **2001**, 437, 67. d) S. Matysik, F. M. Matysik, W. D. Einicke, *Sensors and Actuators B* **2002**, 85, 104. e) H. Fukui, A. Kaminaga, T. Maeda, K. Hayakawa, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 481, 221. f) M. Arvand- Barmchi, M. F. Mousavi, M. A. Zanjanchi, M. Shamsipur, *Microchemical Journal* **2003**, 74, 149. g) M. J. Seguí, J. Lizondo-Sabater, A. Benito, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, F. Sancenón, J. Soto, *Talanta* **2007**, 71, 333. h) M. J. Seguí, J. Lizondo-Sabater, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, F. Sancenón, J. Soto, *Anal. Chim. Acta* **2004**, 525, 83.

agua como son Na^+ , K^+ , Ca^{2+} con su contraión nitrato además del carbonato, fosfato y sulfato. La respuesta colorimétrica del sólido **MS-Ru-Im** a dichas especies se muestra en la figura 4.16, en la cual se representa la diferencia de absorbancia a 454 nm del colorante liberado por el sólido **MS-Ru-Im** y el correspondiente al sistema sólido-“huésped”. Como se puede observar, los surfactantes aniónicos LS^- y DP^- tienen una capacidad de bloquear la salida del colorante desde los mesoporos a la disolución similar a la obtenida para el dodecanoato, mientras que los surfactantes catiónicos y ziteriónicos no son capaces de inhibir la liberación del colorante. También, excepto para el caso del fosfato, no se observa una respuesta para los cationes y aniones inorgánicos. La figura 4.16 sugiere que el sólido **MS-Ru-Im** o sistemas similares pueden ser usados para el desarrollo de materiales para la detección colorimétrica de surfactantes aniónicos en agua mediante la inhibición de la liberación de un colorante, usando estructuras mesoporosas conteniendo unidades coordinantes adecuadas en la salida de los poros.

Para estudiar el posible uso de este tipo de sistemas de puerta molecular para la detección cromo-fluorogénica de surfactantes aniónicos en muestras reales, se realizó un ensayo de competitividad con el sólido **MS-Ru-Im**; 10 mg del sólido **MS-Ru-Im** se suspende en 25 mL de agua (pH 7.0, HEPES, 10^{-3} mol dm^{-3}) que contiene fosfato, nitrato, acetato, butanoato y LS ($C_{\text{anión}} = 10^{-3}$ mol dm^{-3}). La respuesta colorimétrica del sólido **MS-Ru-Im** en estas condiciones se muestra en la Figura 4.16 (a). Como se puede observar, la inhibición de la liberación del colorante en la mezcla que contiene LS y los interferentes es casi la misma que la observada cuando sólo se encuentra el anión LS en disolución.

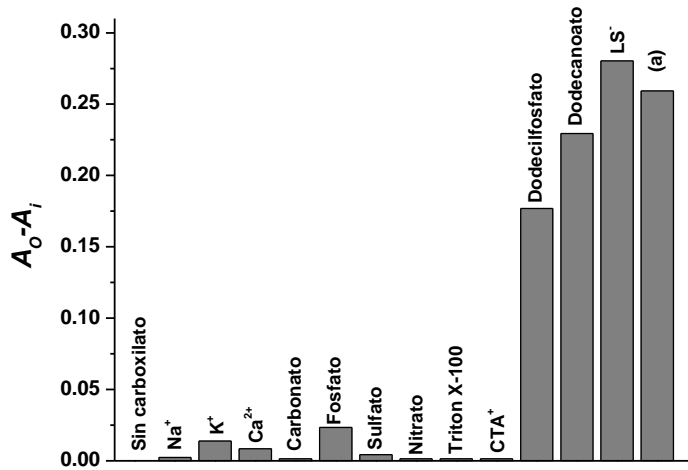


Figura 4.16 Respuesta colorimétrica de MS-Ru-Im en presencia de surfactantes aniónicos (laurilsulfato, dodecilsulfato), catiónico (cetiltrimetilamonio) y neutro (Triton X-100) y cationes y aniones inorgánicos ($C = 10^{-3}$ mol dm^{-3}). La figura muestra la diferencia de absorbancia entre el sólido individual (A_0) y la del correspondiente sistema Sólido-anión/catión (A_i). (a) mezcla que contiene fosfato, nitrito, acetato, butanoato y LS ($C_{anión} = 10^{-3}$ mol dm^{-3}).

4.10 Estudios computacionales.

Como se ha discutido en los apartados anteriores, el bloqueo de los poros del material está relacionado con la interacción entre los carboxilatos de cadena larga con las unidades coordinantes ancladas a la superficie del material mesoporoso. Además, con el objetivo de estudiar en profundidad dicha interacción en colaboración con el doctor Joan Cano del Departament de Química Inorgànica y Institut de Química Teòrica i Computacional de la Universitat de Barcelona, se lleva a cabo un estudio teórico de la puerta molecular controlada por los aniones carboxilatos mediante simulaciones de dinámica molecular usando métodos de campos de fuerza seleccionando el sólido funcionalizado con grupos imidazol. Con este objetivo en mente, se construye una estructura mesoporosa silíceas, tomando el plano (111) de la estructura de la β -cristobalita como base incluyendo en ella los

nanoporos hexagonales del material (Ver anexo 2 para más detalles). Este modelo muestra una “supercelda” hexagonal con los siguientes parámetros, $a = b = 40.503 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90.0^\circ$ y $\gamma = 120.0^\circ$. El tamaño de la “supercelda” se ha elegido con el objetivo de generar poros y paredes con dimensiones similares (diámetro, $d = 22.9 \text{ \AA}$ y espesor, $t = 15.5 \text{ \AA}$, respectivamente) a las encontrada experimentalmente para los sólidos mesoporosos tipo MCM-41 preparados ($d = 23.3 \text{ \AA}$ and $t = 13.1 \text{ \AA}$). El correspondiente derivado de imidazol fue anclado sobre la superficie externa de la estructura sílicea. Debido a la dificultad de encontrar una energía global mínima, las simulaciones de dinámica molecular estaban diseñadas para cubrir las partes más importantes de la energía potencial superficial usando la energía térmica como escape de mínimos locales (ver anexo 2). El sistema inicial se contruye colocando las moléculas de carboxilato en la proximidad de los nanoporos del material mesoporoso. Simulaciones dinámicas y la consiguiente optimización de la geometría en el modelo muestra que el carboxilato se mueve a las proximidades de los grupos imidazol influenciado por fuerzas electrostáticas. En el punto inicial, se probaron dos modelos en los cuales las moléculas de carboxilato son colocadas dirigiéndose los carboxilatos o las partes alquílicas de la molécula hacia el poro (ver Figura 4.17 (a) y (b)) a fin de ver si la conformación final es diferente dependiendo de la posición inicial de los carboxilatos (ver Figura 4.17 (c) y (d)). Sin embargo, se observa que en todos los casos los carboxilatos estudiados se colocan en una posición final similar a la que se muestra en la Figura 4.17 (c) donde los grupos imidazol anclados interaccionan electrostáticamente con los grupos carboxilatos y que estos se sitúan en la parte exterior del mesoporo. Aunque este no sea el tema central de este estudio, es también destacable que la optimización de la geometría llevada a cabo sobre la superficie no totalmente cubierta de grupos imidazol sugiere una fuerte interacción de los carboxilatos con las cargas positivas de los átomos de silicio. De hecho, el análisis NBO (Natural Bond Orbital) realizado sobre la función de onda B3LYP muestra que la carga que presentan los átomos de silicio en la superficie es mayor a la observada para los anillos de imidazol que deslocalizan la carga en el resto de la unidad coordinante. Así por ejemplo, se observó a partir de estos cálculos que

los átomos de nitrógeno en el anillo de imidazol muestran cargas negativas y las cargas positivas del anillo se sitúan principalmente en los átomos de hidrógeno.

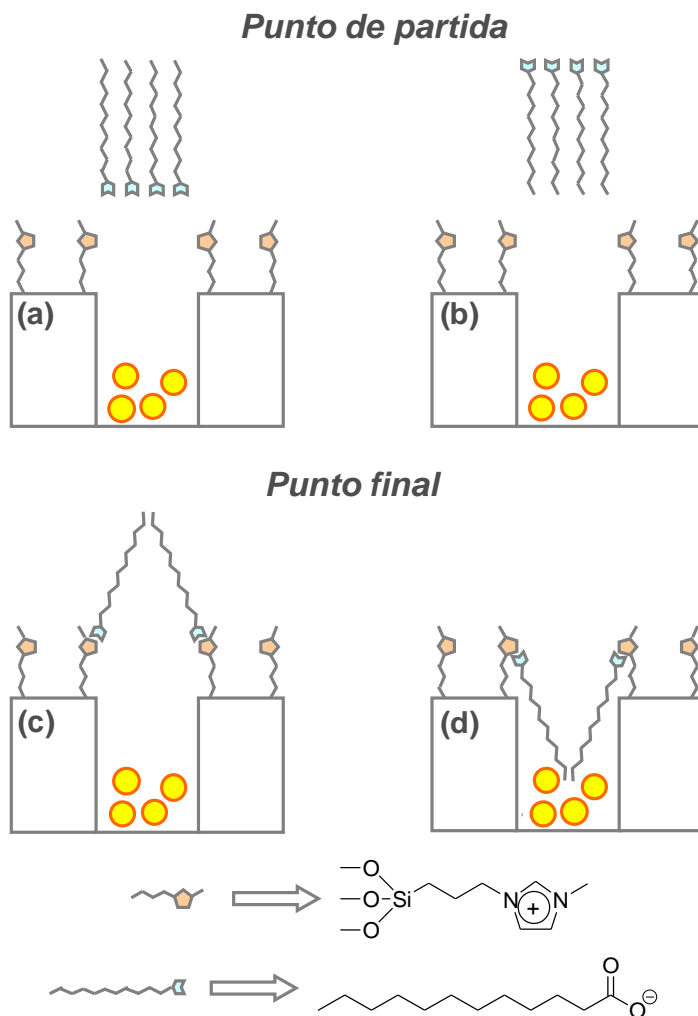
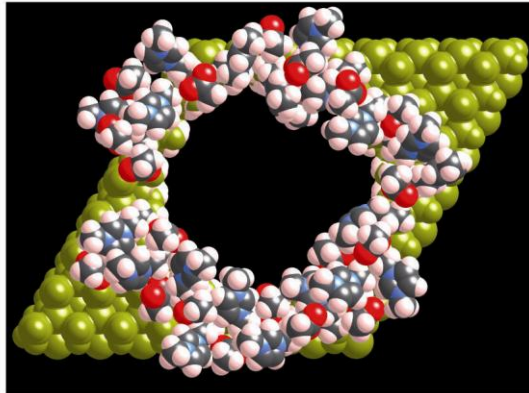


Figura 4.17 Punto de partida de los dos modelos probados donde las moléculas de carboxilato se colocan dirigiéndose (a) el grupo carboxílico o (b) la parte alquílica de la molécula hacia el poro y la posible interacción final (c) o (d).

Cuando se llevan a cabo las simulaciones dinámicas y la consiguiente optimización de la geometría de la interacción de los grupos imidazol en la superficie con una familia de carboxilatos ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$, $n=0, 2, 4, 6, 8$ y 10) se

observa claramente que el diámetro de poro se reduce en función de la longitud de la cadena del carboxilato como se aprecia en la Figura 4.18 donde se muestra una perspectiva de los modelos con los aniones acetato y decanoato.

(a)



(b)

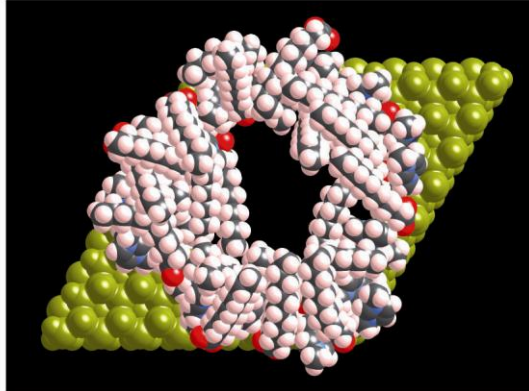


Figura 4.18 Vistas en perspectiva paralela de la superficie del modelo con los aniones acetato (a) y decanoato (b). Los colores amarillo pálido, azul, gris, rojo y rosa se han utilizado para describir la base mesoporosa, los átomos de nitrógeno, carbono, oxígeno e hidrógeno, respectivamente.

El cambio en el tamaño del poro (d), calculado por el modelo de simulación, en función de la longitud de la cadena alquílica del anión carboxilato se expone en la Figura 4.19. Sin embargo se debe tener en cuenta que el modelo es un sistema

dinámico donde el diámetro de poro esta en continuo cambio, pero oscilará cerca de unos valores promedio que no están lejos de los calculados. De este modo, los resultados teóricos deben ser considerados únicamente en términos cualitativos. Además, se realizó una estimación del diámetro molecular para el complejo de rutenio, $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, a partir de los radios de Van der Waals de los distintos átomos y suponiendo una geometría esférica, encontrándose un diámetro para dicho complejo de $d_{\text{Ru}} \approx 12 \text{ \AA}$. De la comparación entre los valores de los parámetros d y d_{Ru} se puede concluir que el complejo de rutenio puede ser liberado para carboxilatos con una cadena alquílica de un número de carbonos inferior a 8 (octanoato), dicha estimación está básicamente de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente para el sólido **MS-Ru-Im** cuya respuesta ha sido descrita anteriormente en el apartado 4.4.1.

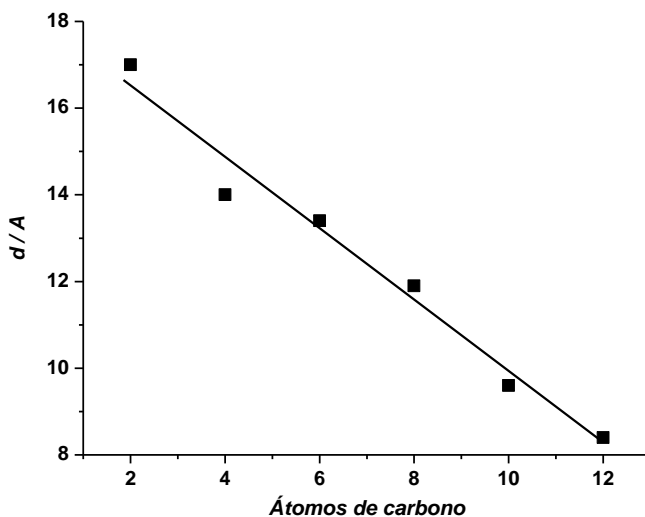


Figura 4.19 Dependencia del diámetro del nanoporo (d , en \AA) en función del número de carbonos que presenta el carboxilato según la fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$.

En resumen, los modelos muestran que los carboxilatos de cadena larga interaccionan con los grupos imidazol en la entrada de los poros reduciéndose así significativamente el diámetro del poro, dando finalmente como resultado un bloqueo de los mismos y por tanto la inhibición de la liberación del colorante

ocluido en el interior que está de acuerdo, como ya se ha comentado, con los observaciones experimentales.

4.11 Conclusiones.

- Se han preparado tres sólidos **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ur** que contienen grupos imidazol, tiourea y urea respectivamente como centros de unión anclados sobre el material a la entrada de los poros del mismo y un colorante ($[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$) encapsulado en el interior de este. Se ha estudiado la respuesta de estos materiales sensores en presencia de ciertos aniones.
- En presencia de carboxilatos de cadena corta (desde el acetato al octanoato) los sólidos preparados muestran una liberación masiva y rápida del colorante desde el interior de los poros a la disolución, o lo que es lo mismo, no son capaces de “cerrar” la puerta. Sólo muestran un bloqueo completo de los poros en el caso de carboxilatos de cadena larga. Por lo que podrían ser utilizados como sólidos sensores para este tipo de especies químicas.
- Las pequeñas diferencias entre el comportamiento de los sólidos **MS-Ru-Im**, **MS-Ru-Tio** y **MS-Ru-Ur** en presencia de carboxilatos puede ser modulada, probablemente debido a las diferencias en la naturaleza propia de cada centro de unión.
- Se ha observado una liberación parcial del colorante encapsulado en los distintos materiales preparados en presencia de los aniones biliares como el colato, deoxicolato, glicocolato y taurocolato.
- Se ha realizado un estudio de la posibilidad de aplicar este tipo de sistemas descritos en el presente capítulo como sistemas de puertas para la detección cromofluorogénica de surfactantes aniónicos en aguas. Se ha observado una inhibición selectiva de la liberación del colorante encapsulado en el sólido **MS-Ru-Im** en presencia de surfactantes

aniónicos (como SLS y dodecilfosfato) mientras esto no sucede en presencia de surfactantes catiónicos o zwitteriónicos.

- El control en el transporte de materia desde el interior de los poros a la disolución por parte de los carboxilatos de cadena larga ha sido estudiada mediante un modelo teórico tomando como base el sólido funcionalizado con grupos imidazol, **MS-Ru-Im**. Para ello se han llevado a cabo cálculos de mecánica molecular usando métodos de campos de fuerza. Claramente muestran que la interacción de los carboxilatos de cadena larga sobre la superficie funcionalizada con grupos imidazol reduce significativamente el tamaño del poro del material lo cual está de acuerdo con la inhibición de la liberación de colorante observada experimentalmente.

CAPITULO 5: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Capítulo 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.1 Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización utilizadas durante el desarrollo de esta tesis doctoral se pueden separar en dos grupos dependiendo de si han sido usadas para la caracterización de los grupos orgánicos sintetizados para su posterior anclaje a las distintas superficies o para la caracterización de los materiales silicios y los nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos.

5.1.1 Técnicas de caracterización de los productos orgánicos sintetizados.

5.1.1.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN fueron obtenidos en un equipo Varian Gemini de 300 MHz, empleando como señal de referencia la de los correspondientes disolventes deuterados ($\delta = 7.24$ y 77.0 ppm para ^1H y ^{13}C , respectivamente en CDCl_3 y $\delta = 2.49$ y 39.5 ppm para ^1H y ^{13}C , respectivamente en DMSO-d_6).

5.1.1.2 Espectrometría de Masas de Alta Resolución (HRMS)

Los espectros de masas de todos los compuestos sintetizados se obtuvieron en un equipo VG AUTOSFT del Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia, generalmente por bombardeo con átomos rápidos (FAB).

5.1.2 Técnicas de caracterización de los sólidos sintetizados.

5.1.2.1 Análisis Termogravimétrico (ATG).

Los termogramas para las distintas muestras sólidas se obtuvieron en un equipo TGA/SDTA 851e Metler Toledo. Las muestras se sometieron a una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto, desde 25 °C hasta 1000 °C, manteniendo a continuación una isoterma a 1000 °C durante una hora, todo ello en atmósfera de aire y crisoles de alúmina.

5.1.2.2 Difracción de Rayos X de polvo (DRX).

Las medidas de RX se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker axs D8 Advance, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ con un programa con un intervalo de barrido $0.73^\circ < 2\theta < 10^\circ$.

El material **MCM-41** posee canales unidireccionales dispuestos en una ordenación hexagonal, pero a pesar de que dichas estructuras de sílice no poseen orden de largo alcance en el sentido de un material cristalino y se puede considerar amorfas. El diagrama de difracción de RX de polvo de una MCM-41 “as-made” muestra 4 picos típicos debido a la ordenación hexagonal, dichos picos se pueden indexar como (100), (110), (200) y (210). De forma general, al funcionalizar la superficie y cargar con colorante el interior de los poros de este tipo de materiales se observa que las reflexiones (110) y (200) se pierden debido principalmente a la pérdida de contraste. Sin embargo, la clara presencia del pico (100) en el diagrama sugiere que el proceso de funcionalización y cargado no afecta a la estructura del material mesoporoso que permanece después de realizar ambos procesos.

5.1.2.3 Isoterma de Adsorción-Desorción de Nitrógeno.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se midieron en un Micromeritics ASAP2010 del Instituto de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Valencia (ICMUV). Antes de su uso las muestras fueron desgasificadas a 120 °C a vacío durante una noche. Las áreas superficiales se calculan a partir de los datos

de la isoterma utilizando las ecuaciones del modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET)¹ en el intervalo de bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0.3$). El tamaño de poro se determina mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).²

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del N₂ líquido se emplean para determinar el área específica, el volumen y la distribución de tamaño de poro de los materiales mesoporosos. En las gráficas obtenidas generalmente se representa el volumen de gas adsorbido en cm³ por gramo de adsorbato frente a la presión relativa (P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación).

5.1.2.4 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros de IR se midieron en un espectrofotómetro Jasco FT/IR-460 Plus, utilizando KBr para la preparación de las muestras. Los sólidos se mantienen previamente en la estufa a 70-80 °C durante unas horas previas a la medida para eliminar el agua que pueda quedar adsorbida en la superficie de los materiales para que de este modo no interfiera en el registro del espectro de IR.

5.2 Reactivos y disolventes.

Para la síntesis de los materiales mesoporosos preparados durante el desarrollo de esta tesis doctoral, el tetraetilortosilicato (TEOS), el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y la trietilamina (TEAH₃) fueron suministrados por Aldrich. El hidróxido sódico fue adquirido en Scharlab. Por otra parte, la sílica gel para columnas cromatograficas usada como soporte, con una área superficial de entre 480-540 m²g⁻¹, fue suministrada por Merck.

Para la síntesis del derivado de imidazol, el N-metilimidazol fue suministrado por Acros Organics y el 3-(cloropropil)trimetoxisilano por Fluka. Para la preparación de los derivados de urea y tiourea, el 3-aminopropiltrimetoxisilano, el fenilisotiocianato y el fenilisocianato fueron suministrados por Sigma-Aldrich y fueron usados sin realizar ninguna purificación. Para el caso del derivado de

¹ S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.

² E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.

piridina, el 3-mercaptopropiltriétoxissilano fue suministrado por Fluka, el éxido sódico (NaOEt) 21 wt% en etanol y el hidrobromuro de 4-(bromometil)piridina fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. El peróxido de hidrógeno (30 %) fue adquirido en Scharlab.

En cuanto a los colorantes utilizados, el cloruro de tris(2,2' bipiridil)rutenio (II) hexahidrato $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue suministrado por Sigma-Aldrich, el azul de metileno por Riedel-deHaën y el "Patent blue" por Acros Organics.

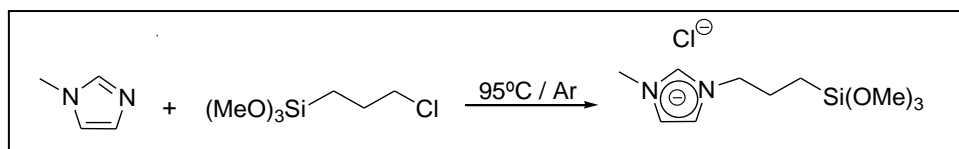
Todos las sales de los carboxilatos utilizados en los estudios de liberación fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Las disoluciones de cloruros, sulfatos, nitratos, fosfatos y carbonato fueron preparadas a partir de la sales sódicas suministradas por Scharlab al igual que el ácido sulfúrico necesario para llevar a cabo la determinación de surfactantes por el método estándar del azul de metileno. Las disoluciones de calcio y potasio fueron preparadas a partir de sus sales de cloruro suministradas por Scharlab. En cuanto a los surfactantes aniónicos utilizados, el sodio lauril sulfato ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) (SLS) fue suministrado por Merck, el sodio tetradecilsulfato ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OSO}_3\text{Na}$) por Acros Organics, el mono-n-dodecilfosfato por Lancaster y la sal sódica del ácido dodecilbenzenosulfónico (LAS) por Fluka. Los surfactantes catónicos, el bromuro de cetiltrimetilamonio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) (CTABr) y el cloruro de benzildimetilhexadecilamonio (CDBACl), fueron adquiridos en Fluka. Por último el surfactante neutro *t*-octilfenoxipolietoxietanol (Triton-X-100) fue suministrado por Sigma-Aldrich.

Todos los disolventes utilizados durante fueron adquiridos en Scharlab y se emplearon sin usar ningún método de purificación.

5.3 Síntesis de grupos orgánicos anclados a la superficie de los materiales mesoporosos.

5.3.1 Síntesis del derivado de imidazolio: Cloruro de N-metil-N'-propiltrimetoxisilimidazolio.

Este compuesto se sintetiza a partir del N-metilimidazol (6.38 mL, 80 mmol) y 3-(cloropropil)trimetoxisilano (14.7 mL, 80 mmol)³ en un matraz de fondo redondo de una boca de 100 mL en atmósfera inerte. La mezcla se mantiene en agitación a 95°C durante 24 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se procede a la purificación del producto. El aceite anaranjado obtenido se purifica mediante diversas extracciones con éter. Tras concentrar el éter residual se obtiene el producto como un aceite amarillo-anaranjado con un rendimiento del 70 % (13.73 g).



Esquema 5.1 Síntesis del derivado de imidazolio

¹H RMN (DMSO-d₆): δ (ppm) = 0.55 (m, 2H, -CH₂-Si-), 1.81 (m, 2H, CH₂-CH₂-Si-), 3.46 (s, 9H, CH₃-O-), 3.83 (s, 3H, -N-CH₃), 4.11 (t, 2H, -N-CH₂-CH₂-), 7.69 (d, 1H, Me-N-CH-CH-), 7.75 (d, 1H, CH-CH-N-CH₂-), 9.11 (s, 1H, N-CH-N-).

¹³C RMN (DMSO-d₆): δ (ppm) = 5.39 (-CH₂-Si-), 23.35 (-CH₂-CH₂-Si-), 35.71 (CH₃-O-), 50.1 (-N-CH₃), 50.93 (-N-CH₂-), 122.17 (-CH-CH-N-CH₂-), 123.59 (Me-N-CH-CH-), 136.62 (-N-CH-N-).

³ M. H. Valkenberg, W. F. Hölderich, C. de Castro, *Top. Catal.*, **2000**, *14*, 139.

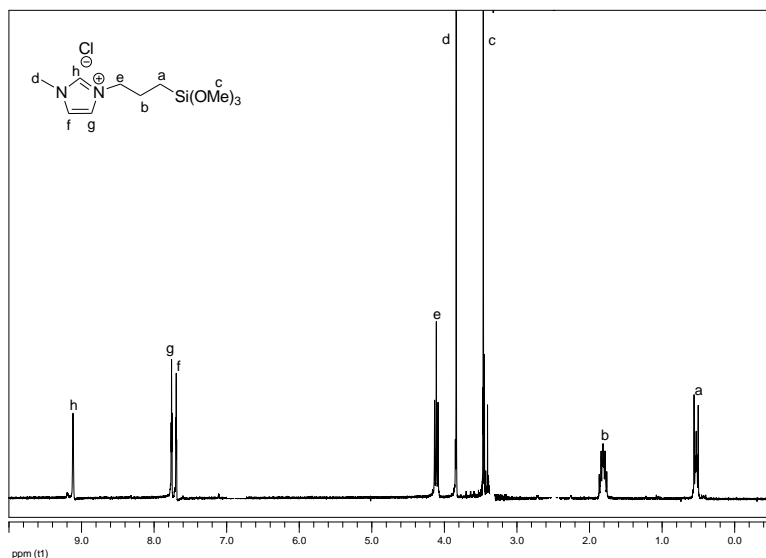
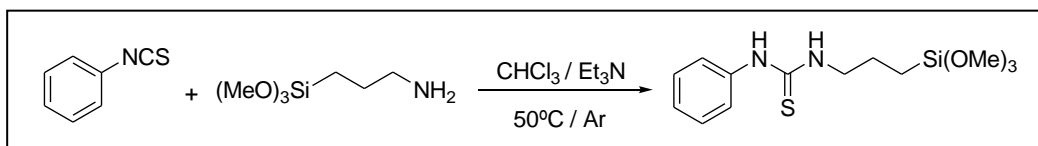


Figura 5.1 Espectro ^1H -RMN del derivado de imidazolio

Masa Exacta FAB ($m/z = M$) calculada para $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$: 245.1321, encontrada 245.1320.

5.3.2 Síntesis del derivado de tiourea: *N*-fenil-*N'*-[3-(trietoxisilil)propil]tiourea.

En un matraz de fondo redondo de una boca de 100 mL secado previamente en la estufa se disuelven 3.27 mL (27 mmol) de fenilisotiocianato y 4.77 mL (27 mmol) de 3-(aminopropil)trimetoxisilano en 50 mL de cloroformo seco, tras lo que se añadieron unas gotas de trietilamina como catalizador. La mezcla se calienta a 50 °C bajo atmósfera de argón durante 24 horas. Pasado este tiempo, tras concentrar el cloroformo y la trietilamina en exceso se obtiene el producto como un aceite de color amarillo con un rendimiento de 95 % (8 g).



Esquema 5.2 Síntesis del derivado de tiourea

¹H RMN (CDCl₃): δ (ppm) = 0.58 (t, 2H, -CH₂-Si-), 1.67 (t, 2H, -CH₂-CH₂-Si-), 3.47 (s, 9H, CH₃-O-), 3.58 (t, 2H, -NH-CH₂-CH₂-), 6.22 (s, 1H, -CS-NH-CH₂-), 7.18 (d, 2H, C₆H₅-NH-CS-), 7.24 (t, 2H, C₆H₅-NH-CS-), 7.38 (t, 1H, C₆H₅-NH-CS-), 7.95 (s, 1H, -CS-NH-C₆H₅).

¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) = 6.2 (-CH₂-Si-), 22.07 (-CH₂-CH₂-Si-), 47.49 (-NH-CH₂-CH₂-), 50.51 (CH₃-O-), 125.29 (C₆H₅-NH-), 127.22 (C₆H₅-NH-), 130.12 (C₆H₅-NH-), 180.57 (-NH-CS-NH-).

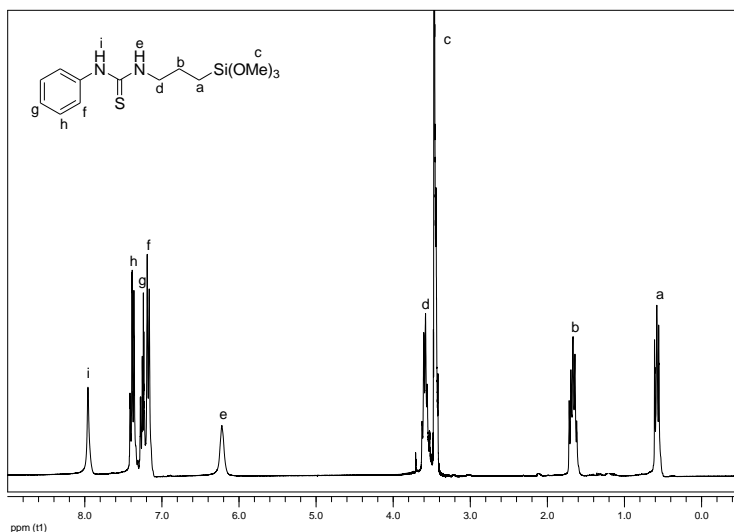
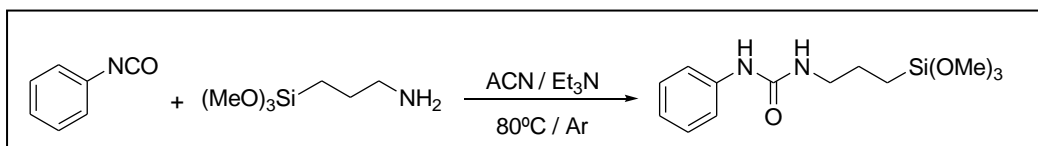


Figura 5.2 Espectro ¹H-RMN del derivado de tiourea

Masa Exacta FAB (m/z = M) calculada para C₁₃H₂₂N₂O₃SiS: 314.1120, encontrada 314.1120.

5.3.3 Síntesis del derivado de urea: *N*-fenil-*N'*-[3-(trietoxisilil)propil]urea.

En un matraz de fondo redondo de una boca de 100 mL secado previamente en la estufa se disuelven 2.17 mL (20 mmol) de fenilisocianato y 3.49 mL (20 mmol) de 3-(aminopropil)trimetoxisilano en 15 mL de acetonitrilo anhidro, tras lo que se añadieron unas gotas de trietilamina como catalizador. La mezcla se mantiene a reflujo a 80 °C bajo atmósfera de argón durante 15 horas. Tras concentrar el acetonitrilo en el rotavapor, se obtiene el producto como un aceite de color amarillo que con el tiempo cristaliza con un rendimiento de 100 % (5.95 g)



Esquema 5.3 Síntesis del derivado de urea

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0.58 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 1.56 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 3.16 (t, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.49 (s, 9H, $\text{CH}_3-\text{O}-$), 5.19 (s, 1H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 6.79 (s, 1H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$), 6.99 (t, 1H, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CO}-$), 7.22 (m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CO}-$).

$^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.6 ($-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 23.7 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 42.1 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 50.5 ($\text{CH}_3-\text{O}-$), 119.8 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-$), 122.7 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-$), 128.9 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-$), 139.3 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-$), 157.1 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$).

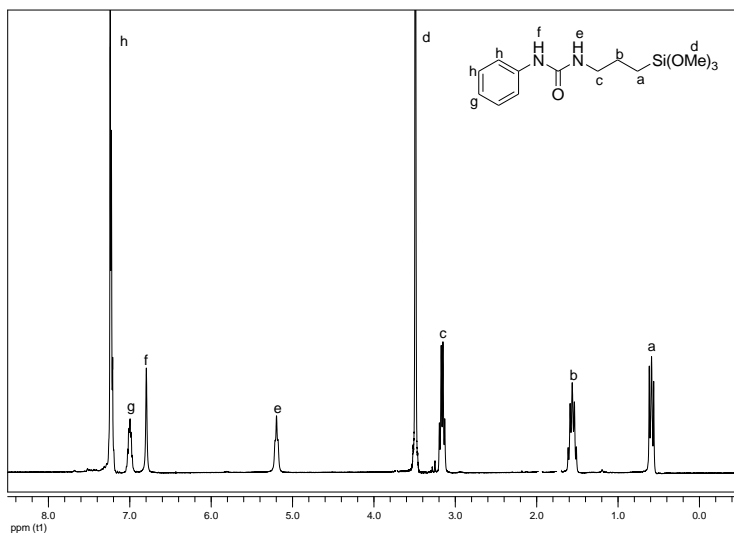
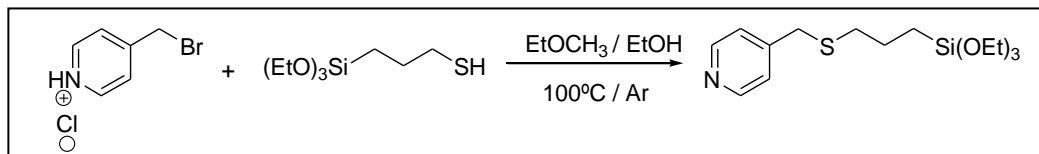


Figura 5.3 Espectro ^1H -RMN del derivado de urea

Masa Exacta FAB ($m/z = M$) calculada para $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$: 298.1348, encontrada 298.1357.

5.3.4 Síntesis del derivado de piridina.

En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 100 mL secado previamente en estufa se añaden 382 μL de 3-mercaptopropiltrietoxisilano (1.581 mmol, 0.8 equivalentes) disueltos en 30 mL de etanol absoluto. Sobre la mezcla se añaden 1.28 mL de etóxido sódico (3.952 mmol, 2 equivalentes) dejándose en agitación durante 45 min para que tenga lugar la reacción de desprotonación del tiol. Pasado este tiempo, se añaden a la mezcla anterior 0.5 g de hidrobromuro de 4-(bromometil)piridina (1.976 mmol, 1 equivalente), recogiendo los restos de producto de partida con 10 mL de etanol absoluto. Una vez finalizada la adición, se deja a reflujo a 100 $^{\circ}\text{C}$ durante 48 horas. Se ha obtenido un producto marrón-rojizo que se procede a purificar mediante extracción con diclorometano. Tras concentrar el diclorometano, se obtiene el producto como un sólido rojizo con un rendimiento de 36 % (0.23g).



Esquema 5.4 Síntesis del derivado de piridina

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0.55 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 1.07 (t, 9H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1.53 (qt, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 2.3 (t, 2H, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.55 (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{S}-$), 3.6 (qd, 2H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$), 7.12 (dd, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{S}-$), 8.38 (dd, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{S}-$).

$^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 9.67 ($-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 18.10 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$), 22.55 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 34.35 ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 34.88 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{S}-$), 58.19 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$), 123.74 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{S}-$), 147.83 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{S}-$), 149.55 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{S}-$).

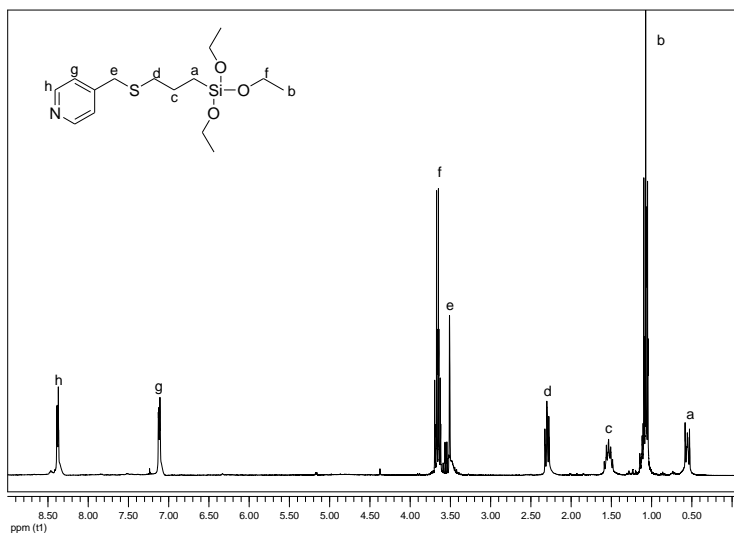


Figura 5.4 Espectro ^1H -RMN del derivado de piridina

Masa Exacta FAB ($m/z = M+1$) calculada para $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{SSi}$: 330.1559, encontrada 330.1557.

5.4 Síntesis y caracterización de los sólidos mesoporosos.

5.4.1 Síntesis del sólido MCM-41.

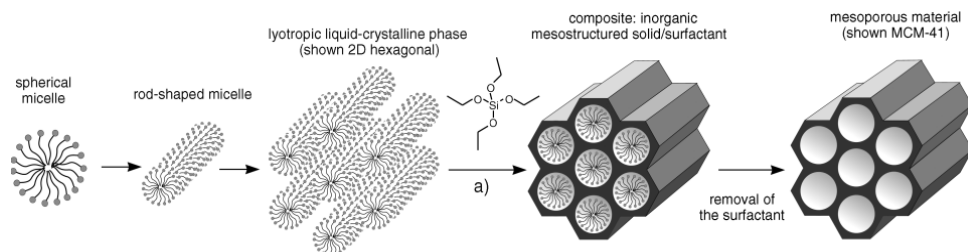
La síntesis del soporte mesoporoso del tipo **MCM-41** se lleva a cabo siguiendo la denominada “ruta de los atranos”, una técnica preparativa sencilla basada en el uso de los complejos que incluye ligandos relacionados con la trietanolamina (TEAH_3) (en general “atranos” y silatranos si los complejos contienen silicio) como precursor inorgánico y surfactante como agente director de la estructura.⁴

La relación molar entre reactivos empleados en la síntesis del material esta fijada en 7 TEAH_3 : 2 TEOS : 0.52 CTABr : 0.5 NaOH : 180 H_2O .

En una síntesis típica del material **MCM-41**, inicialmente en un vaso seco de 250 mL se pesan 25.79 g de TEAH_3 sobre la que se añaden 0.49 g de NaOH disueltos previamente en 2 mL de agua destilada. La mezcla se agita y se calienta hasta alcanzar una temperatura de 120 °C. A continuación se deja enfriar en la misma placa hasta 70 °C y se añaden 11 mL de TEOS , volviéndose a calentar la mezcla hasta 120 °C nuevamente. Durante este paso del proceso se observa un desprendimiento de etanol, lo que nos indica que se esta formando el atrano entre la trietanolamina y el tetraetilortosilicato (TEOS). Una vez alcanzada esta temperatura, se añaden 4.68 g de bromuro de hexadecyltrimetilamonio (CTABr) con una espátula y poco a poco evitando en todo momento la formación de grumos. Una vez disuelto todo el surfactante, se deja enfriar la mezcla hasta los 70°C y se añaden 80 mL de agua destilada. La mezcla se deja en agitación vigorosa, pasados unos minutos se obtiene como resultado una suspensión blanquecina. La mezcla se deja envejecer a temperatura ambiente durante toda la noche. El material obtenido se recoge por filtración y se lava con abundante agua hasta alcanzar pH neutro. Finalmente, la **MCM-41** mesoestructurada obtenida, se deja secando a 70 °C en la estufa.

⁴ a) S. Cabrera, J. El Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, D. Beltrán, M. D. Marcos, P. Amorós, *Solid state Sci.*, **2000**, 2, 405. b) J. El Haskouri, S. Cabrera, M. Caldés, J. Alamo, A. Beltrán-Porter, M. D. Marcos, P. Amorós, D. Beltrán-Porter, *Int. J. Org. Mat.*, **2001**, 3, 1157.

Para preparar el material poroso final útil para nuestros propósitos, se calcina el material anteriormente sintetizado a 550 °C usando una atmósfera oxidante durante 5h. De este modo se elimina el surfactante, agente director de estructura, quedando así los poros del material libres y vacíos para poder continuar funcionalizando el material.



Esquema 5.5 Síntesis de MCM-41

5.4.2 Caracterización del sólido MCM-41.

Tanto el sólido **MCM-41** como el resto de sólidos mesoporosos cargados y/o funcionalizados descritos a lo largo de la presente tesis se caracterizan mediante tres técnicas: difracción de RX, análisis termogravimétrico y estudio de la isoterma de adsorción-desorción de N₂. En este subapartado dedicado a la caracterización del material **MCM-41**, se va a analizar en profundidad la información facilitada por cada técnica y la información que de ellas se puede obtener. De manera similar, se ha realizado el procedimiento que se describe a continuación con el resto de los materiales preparados en esta tesis doctoral.

En la figura 5.5 se muestra el difractograma de rayos-X de polvo de los sólidos **MCM-41** y **MCM-41** calcinado. A diferencia de otros materiales mesoporosos que generalmente presentan en su estructura poros irregularmente distribuidos, el material MCM-41 posee canales unidireccionales dispuestos en una ordenación hexagonal a pesar de que dichas estructuras de sílice no poseen orden de largo alcance en el sentido de un material cristalino y se puede considerar amorfas. El sólido **MCM-41** presenta cuatro picos característicos debido a las reflexiones que resultan de la ordenación hexagonal periódica de este tipo de materiales. Estos picos se pueden indexar como (100), (110), (200) y (210)

según los picos de Bragg. El pico más intenso (100) aparece siempre a ángulos de $2\theta = 2^\circ$. Se observa, por otra parte, un desplazamiento significativo del pico (100) y un ensanchamiento de los picos (100) y (200) en el difractograma de RX de la muestra calcinada (curva b), correspondiente a una contracción de la celda de aproximadamente 6-8 Å debido a la condensación de grupos silanol durante el proceso de calcinación realizado.

La comparación de estos dos difractogramas permite confirmar que el material obtenido presenta la estructura deseada y además que el proceso de calcinación se ha realizado correctamente y durante el no se ha producido un desmoronamiento de la estructura.

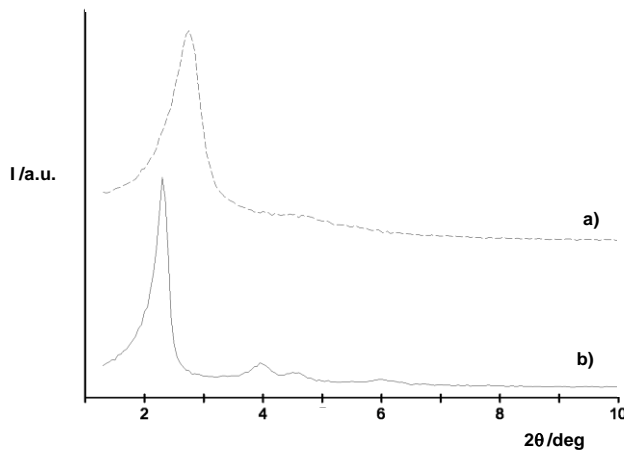


Figura 5.5 Patrón de difracción de Rayos X para los sólidos a) **MCM-41** b) **MCM-41** calcinada.

En la figura 5.6 y 5.7 se muestran los termogramas obtenidos para una **MCM-41** y una **MCM-41** calcinada.

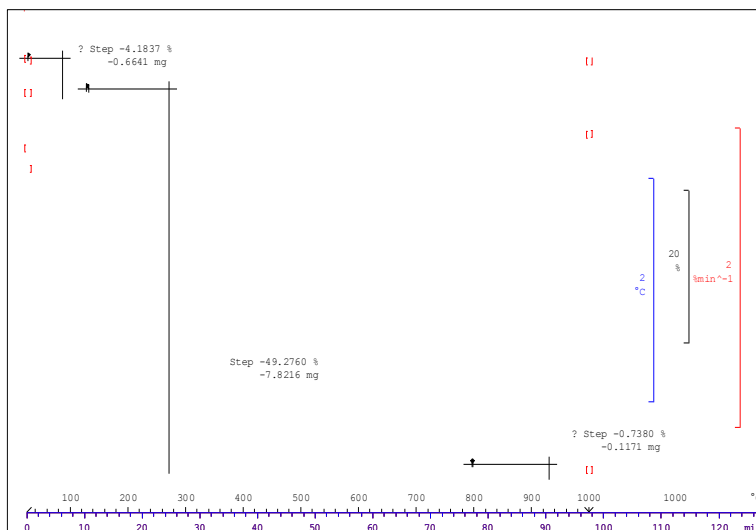


Figura 5.6 Diagrama de ATG con la curva de pérdida de peso (en negro), la primera derivada de la curva (en rojo) y la curva de análisis térmico diferencial (en azul) para el material **MCM-41**.

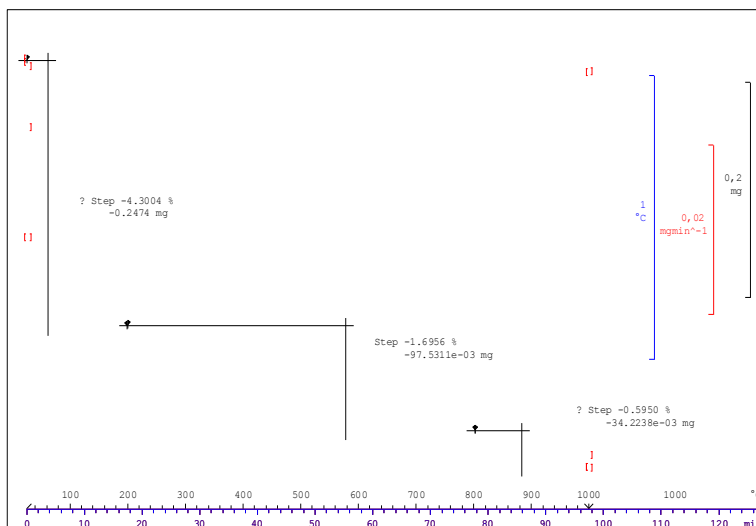


Figura 5.7 Diagrama de ATG con la curva de pérdida de peso (en negro), la primera derivada de la curva (en rojo) y la curva de análisis térmico diferencial (en azul) para el material **MCM-41** calcinada.

En ambos termogramas se pueden diferenciar básicamente tres regiones delimitadas por los cambios en la primera derivada, en las que tienen lugar diferentes procesos en función de la temperatura.

- 1- En la región I, comprendida entre 25 °C y 180 °C se suele observar la pérdida del disolvente que permanece adsorbido en el sólido debido a la evaporación del mismo. Se trata de un proceso endotérmico como se aprecia en la curva de análisis térmico diferencial.
- 2- La región II se comprende entre un valor de temperatura de 180 °C y 800°C. Esta región es la que más interesa porque en ella es en la que se observa la pérdida de peso debida a la combustión de la materia orgánica, proceso exotérmico. En el caso de la **MCM-41** calcinada como ha perdido toda la materia orgánica, podemos decir que las regiones II y III se produce únicamente condensación de los silanoles de la estructura. Esta región será la que dará información sobre la funcionalización de los sólidos mesoporosos híbridos.
- 3- Finalmente en la región III desde 800 °C a 1000°C, se observa una pérdida de peso atribuida a la pérdida de agua como consecuencia de la condensación de los grupos silanol, suele representar 0.5-2 % del peso total de la muestra.

Según la anterior información para los sólidos **MCM-41** y **MCM-41** calcinada se obtiene los siguientes resultados:

Tabla 3.1 Cantidad de materia orgánica en cada una de las regiones de los termogramas para **MCM-41** y **MCM-41** calcinada.

Región	I	II	III
MCM-41	4.1837	49.276	0.7380
MCM-41 calcinada	4.3004	1.6956	0.5950

Así, una **MCM-41** presenta una gran pérdida de masa en la etapa II debido a que durante esta se produce la calcinación del surfactante que actúa como agente director de la estructura mesoporosa. Por otra parte, una **MCM-41** calcinada no

experimenta una pérdida significativa de peso en la región II, ya que toda la materia orgánica que contenía el sólido mesoestructurado ha sido calcinada y por tanto sólo puede tener lugar la condensación de los grupos silanoles de la estructura.

Por último, en la figura 5.8 se muestra la isoterma de absorción de N_2 para una **MCM-41** calcinada. En la gráfica se observa un proceso de adsorción a valores de P/P_0 intermedio, concretamente cuando el cociente muestra un valor alrededor de 0.3. Generalmente, los sólidos mesoporosos suelen seguir una isoterma de tipo IV en la que el proceso de adsorción se puede relacionar con la condensación de nitrógeno en el interior de los poros por capilaridad como consecuencia de la adsorción en multicapa. La ausencia de una curva de histéresis en este intervalo y la estrecha distribución de poros sugiere la existencia de mesoporos uniformes.

El fragmento inicial de la curva es el que se utiliza para el cálculo del área superficial del sólido según el modelo BET, en esta región donde los poros se comportan como la superficie externa. A partir de estas presiones tiene lugar la condensación capilar del gas en los mesoporos como consecuencia de la adsorción en multicapa. Si el material sigue adsorbiendo gas llega un momento en que los poros se llenan dando una saturación. En este punto la isoterma empieza a desviarse de la BET y es en esta región donde se derivan distribuciones de tamaño de poro, utilizando el método BJH.

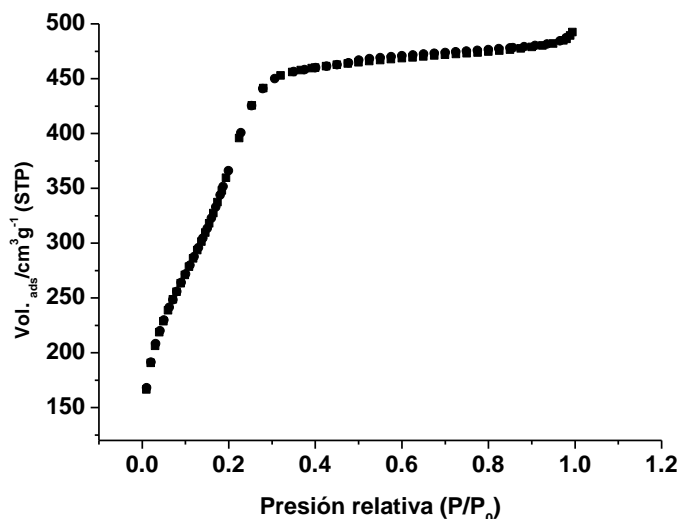
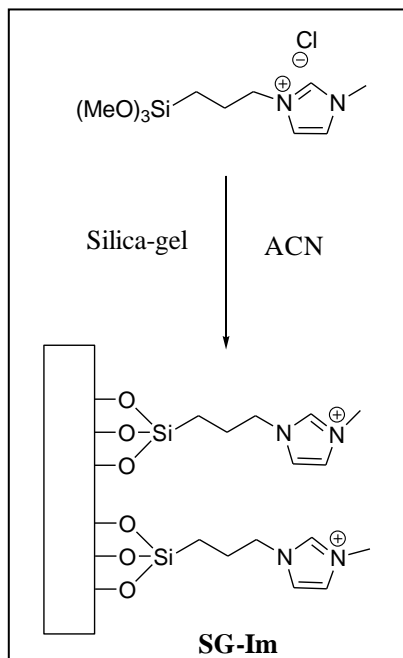


Figura 5.8 Isotherma de adsorción-desorción para el material MCM-41 calcinada.

5.5 Síntesis de los materiales híbridos orgánico-inorgánico.

5.5.1 Síntesis del sólido SG-Im.

En una síntesis típica, 4.00 g de silica gel para columnas se suspenden en 425 mL de acetonitrilo anhidro dentro de un balón de fondo redondo de dos bocas, previamente seco, conectado a un sistema de trampa Dean-Stark en atmosfera inerte de argón. La suspensión se calienta a reflujo (100°C) recogiendo 25 mL en la trampa para eliminar de este modo el agua que pueda haber adsorbida en la superficie del material. Después de ello, un exceso de cloruro de N-metil-N'-propiltrimetoxysililimidazol (11.23 g, 40 mmol) se añaden a la suspensión silícea a temperatura ambiente. La mezcla se deja en agitación durante 24 horas a dicha temperatura. Finalmente, el sólido **SG-Im** se filtra a vacío, lavándose a continuación con 600 mL de acetonitrilo y secándose durante 12 horas en estufa a 70°C.

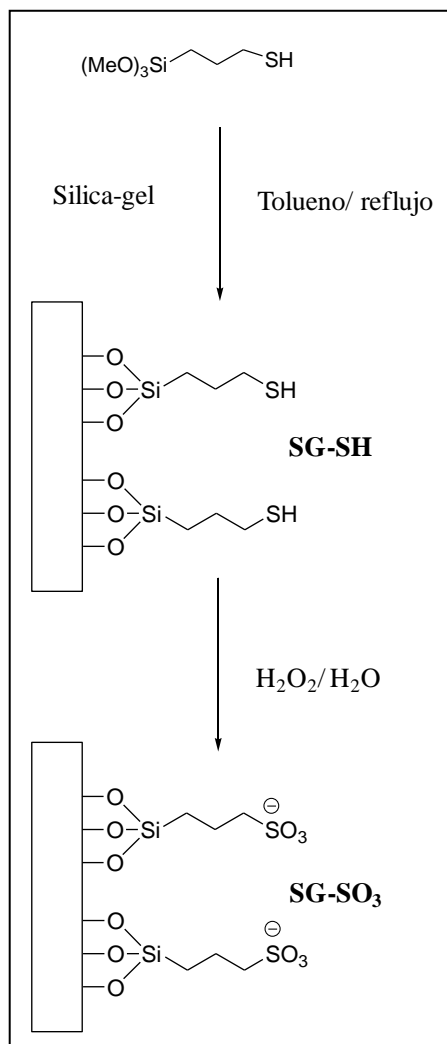


Esquema 5.6 Síntesis de SG-Im

5.5.2 Síntesis del sólido SG-SO₃.

En una síntesis típica, 6.00 g de silica gel para columnas se suspenden en 300 mL de tolueno anhidro dentro de un balón de fondo redondo de dos bocas, secado previamente, conectado a un sistema de trampa Dean-Star en atmosfera inerte de argón. La suspensión se calienta a reflujo (130°C) recogiendo 12 mL en la trampa para de este modo eliminar el agua que pudiera estar adsorbida sobre la superficie del material. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, un exceso de 3-mercaptopropiltriethoxisilano (9.66 mL, 40 mmol) se añaden a la suspensión silícea y la mezcla se mantiene a reflujo de tolueno durante 15 horas. El sólido **SG-SH** obtenido, se aísla por filtración a vacío y se lava con 300 mL de tolueno anhidro y seguidamente con 100 mL de acetona. El lavado con acetona permite arrastrar el tolueno que pueda quedar en la estructura del sólido y además facilitar el secado del mismo. El sólido es secado en estufa durante 12 horas a 70°C. Para convertir los grupos tiol inmovilizados a grupos sulfonato de interés, 5.00 g del material **SG-SH** se suspendieron en 50 mL de agua y a continuación se añadieron

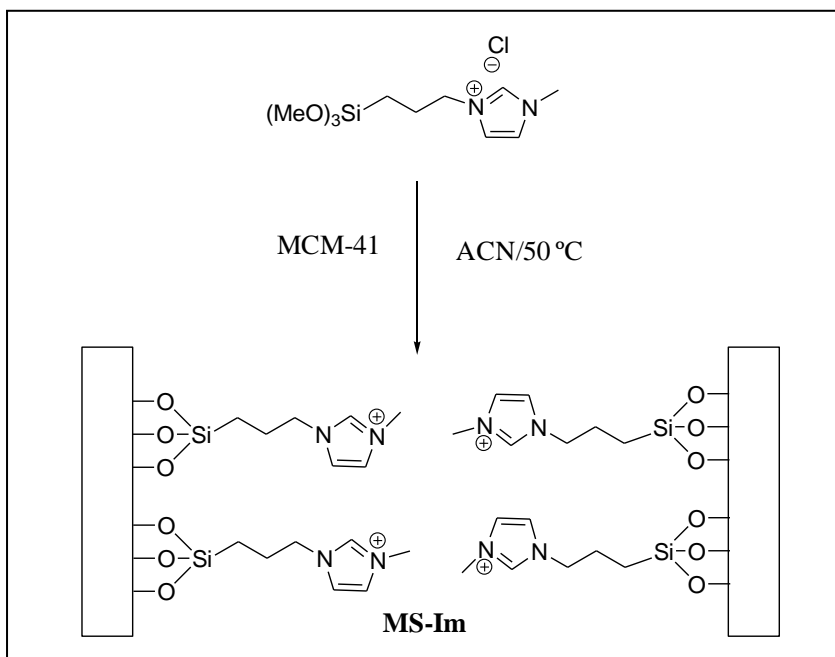
a la suspensión 50 mL de peróxido de hidrógeno (30%). La mezcla final obtenida se mantiene en agitación durante 15 horas calentando a 50°C. Finalmente el sólido **SG-SO₃** se filtra a vacío y se lava con agua hasta alcanzar un pH neutro. A continuación y nuevamente para facilitar el secado, el sólido se lava con 200 mL de etanol, secándose a 70°C en estufa durante 12 horas.



Esquema 5.7 Síntesis de SG-SO₃

5.5.3 Sólido MS-Im.

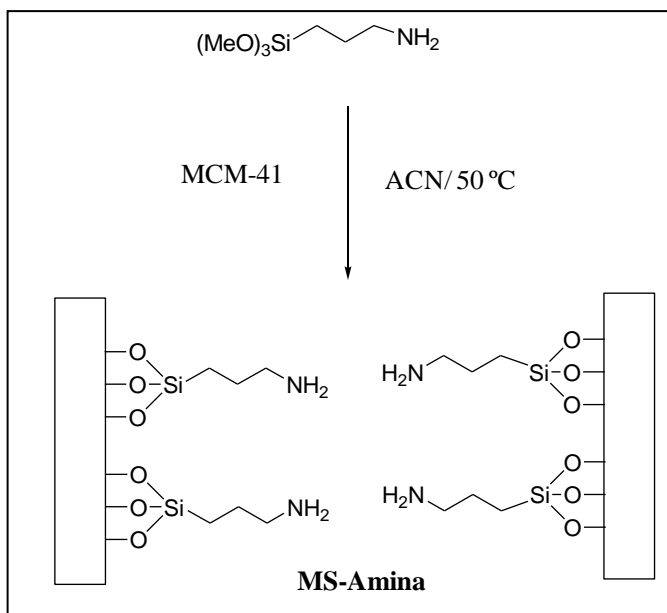
En una síntesis típica, 1.00 g de **MCM-41** calcinada se suspende en 40 mL de acetonitrilo anhidro dentro de un balón de dos bocas, previamente seco, conectado a un sistema de trampa Dean-Stark en atmósfera de argón. La suspensión se calienta a reflujo (100°C) recogiendo 10 mL en la trampa para eliminar de este modo el agua que pueda haber adsorbido el material. Después de ello, se añade un exceso de cloruro de N-metil-N'-propiltrimetoxysililimidazol (2.805 g, 10 mmol) sobre la suspensión silícea a 50°C para favorecer el anclaje de dicho compuesto sobre la sílice. La mezcla se deja en agitación durante 13 horas a dicha temperatura. Finalmente, el sólido **MS-Im** se filtra a vacío y se lava a continuación con 100 mL de acetonitrilo, dejándose secar en estufa a 70°C durante 12 horas.



Esquema 5.8 Síntesis de MS-Im

5.5.4 Sólido MS-Amina.

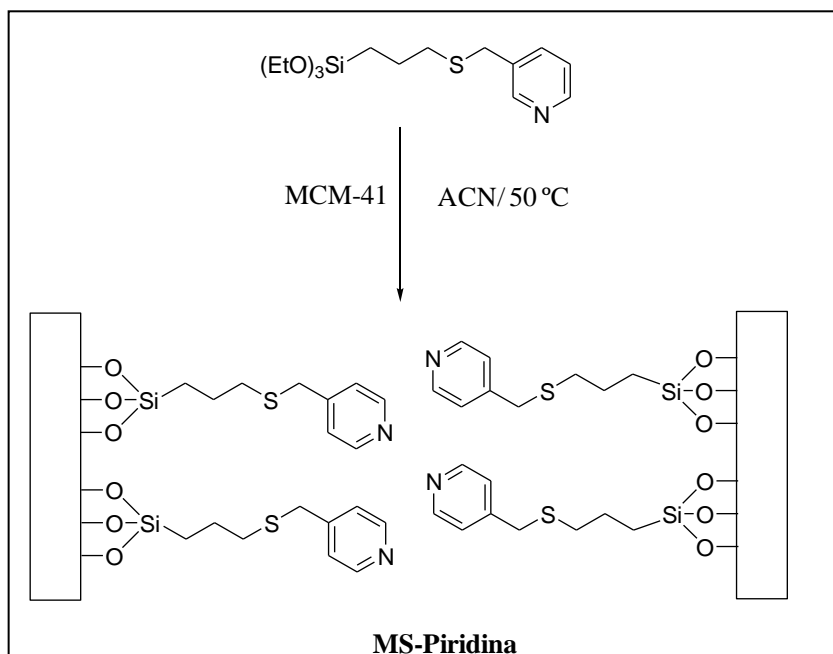
En una síntesis típica, 1.00 g de **MCM-41** calcinada se suspende en 40 mL de acetonitrilo anhidro dentro de un balón de dos bocas, previamente seco, conectado a un sistema de trampa Dean-Stark en atmósfera de argón. La suspensión se calienta a reflujo (100°C) recogiendo 10 mL en la trampa para eliminar de este modo el agua que pueda haber adsorbido el material. Después de ello, se añade un exceso de 3-aminopropiltrimetoxysilano (1.745 mL, 10 mmol) sobre la suspensión silícea a 50°C para favorecer el anclaje de dicho compuesto sobre la sílice. La mezcla se deja en agitación durante 13 horas a dicha temperatura. Finalmente, el sólido **MS-Amina** se filtra a vacío y se lava a continuación con 100 mL de acetonitrilo, dejándose secar en estufa a 70°C durante 12 horas.



Esquema 5.9 Síntesis de MS-Amina

5.5.5 Sólido MS- Piridina.

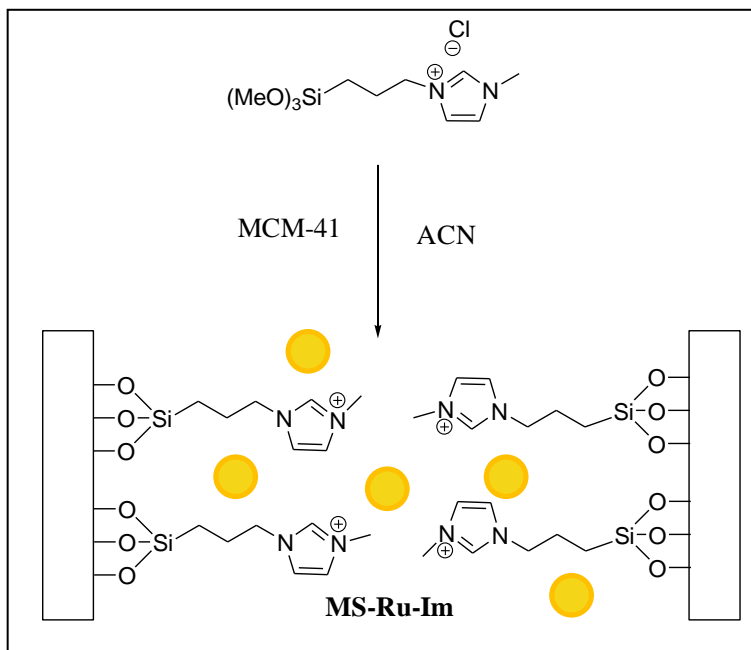
En una síntesis típica, 1.00 g de **MCM-41** calcinada se suspende en 40 mL de acetonitrilo anhidro dentro de un balón de dos bocas, previamente seco, conectado a un sistema de trampa Dean-Stark en atmósfera de argón. La suspensión se calienta a reflujo (100°C) recogiendo 10 mL en la trampa para eliminar de este modo el agua que pueda haber adsorbido el material. Después de ello, se añade disuelto previamente en una pequeña cantidad de acetonitrilo anhidro un exceso del derivado sililado de la piridina (3.29 g, 10 mmol) sobre la suspensión silícea. Este paso se lleva a cabo a 50°C para favorecer el anclaje de dicho compuesto sobre la matriz silícea. La mezcla se deja en agitación durante 13 horas a dicha temperatura. Finalmente, el sólido **MS-Im** se filtra a vacío y se lava a continuación con 100 mL de acetonitrilo. Como se observó durante la síntesis, el derivado de piridina es algo más soluble en etanol que acetonitrilo por ello se procedió al lavado del sólido con 240 mL de este disolvente para asegurarnos que todo el derivado de piridina presente en el sólido está anclado covalentemente, dejándose secar a continuación en estufa a 70°C durante 12 horas.



Esquema 5.10 Síntesis de MS-Piridina

5.5.6 Sólido **MS-Ru-Im**.

En una síntesis típica, 1.00 g de **MCM-41** calcinada se suspende en 40 mL de acetonitrilo anhidro dentro de un balón de dos bocas, previamente seco, conectado a un sistema de trampa Dean-Stark en atmósfera de argón. La suspensión se calienta a reflujo (100°C) recogiendo 10 mL en la trampa para eliminar de este modo el agua que pueda haber adsorbido el material. A continuación se añade a temperatura ambiente el colorante cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio (II) (0.6 g, 0.8 mmol) a la suspensión silícea, dejando en agitación la mezcla durante 24 horas con el fin de realizar el cargado de los poros de la estructura de la **MCM-41**. Después de ello, se añade un exceso de cloruro de N-metil-N'-propiltrimetoxysililimidazol (2.805 g, 10 mmol) y la suspensión se deja en agitación durante 5 horas y media. Durante el proceso de grafting una fracción importante de los grupos imidazolato estarán preferentemente anclado a la salida de los poros, es decir la funcionalización tendría lugar más fácilmente en la superficie externa que en el interior de los canales del material ya que estos están llenos con el colorante $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$. Finalmente, el sólido anaranjado **MS-Ru-Im** se filtra a vacío y se lava a continuación con 50 mL de acetonitrilo, dejándose secar en estufa a 70°C durante 12 horas.



Esquema 5.11 Síntesis de MS-Ru-Im

5.5.7 Sólido SF-Ru-Im.

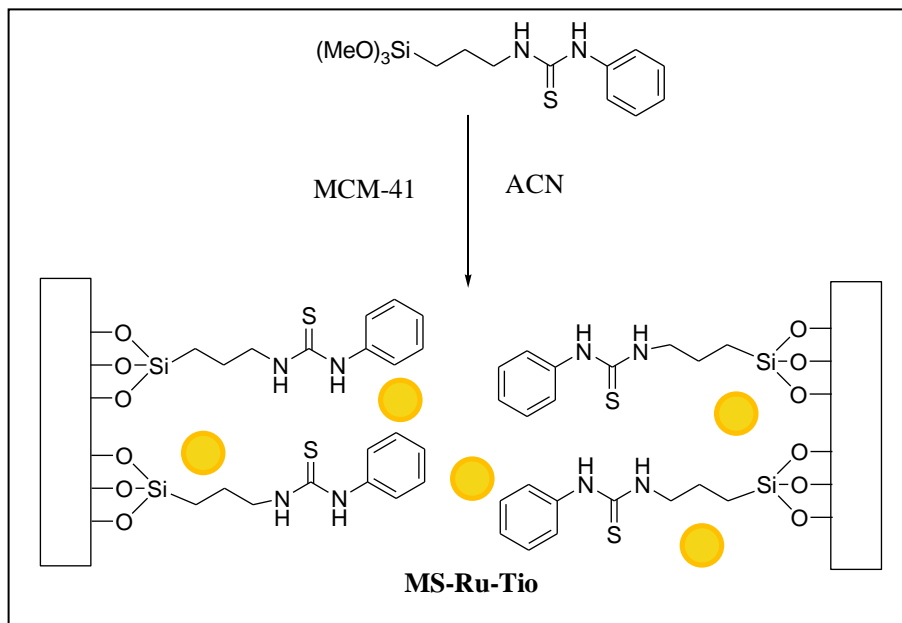
En una síntesis típica, 1.00 g silica fumed se suspende en 40 mL de acetonitrilo anhidro dentro de un balón de dos bocas, previamente seco, conectado a un sistema de trampa Dean-Stark en atmósfera de argón. La suspensión se calienta a reflujo (100°C) recogiendo 10 mL en la trampa para eliminar de este modo el agua que pueda haber adsorbido el material. A continuación se añade a temperatura ambiente el colorante cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio (II) (0.6 g, 0.8 mmol) a la suspensión silícea, dejando en agitación la mezcla durante 24 horas. Después de ello, se añade un exceso de cloruro de N-metil-N'-propiltrimetoxysililimidazol (2.805 g, 10 mmol) y la suspensión se deja en agitación durante 5 horas y media. Finalmente, el sólido anaranjado **SF-Ru-Im** se filtra a vacío y se lava con 50 mL de acetonitrilo, dejándose secar en estufa a 70°C durante 12 horas.

5.5.8 Sólido **SF-Im**.

En una síntesis típica, 1.00 g de sílica fumada se suspende en 125 mL de acetonitrilo anhidro dentro de un balón de dos bocas, previamente seco, conectado a un sistema de trampa Dean-Stark en atmósfera de argón. La suspensión se calienta a reflujo (100°C) recogiendo 25 mL en la trampa para eliminar de este modo el agua que pueda haber adsorbido el material. Después de ello, se añade un exceso de cloruro de N-metil-N'-propiltrimetoxisililimidazol (2.805 g, 10 mmol) y la suspensión se deja en agitación durante 24 horas. Finalmente, el sólido **SF-Im** se filtra a vacío y se lava con 70 mL de acetonitrilo, dejándose secar en estufa a 70°C durante 12 horas.

5.5.9 Sólido **MS-Ru-Tio**

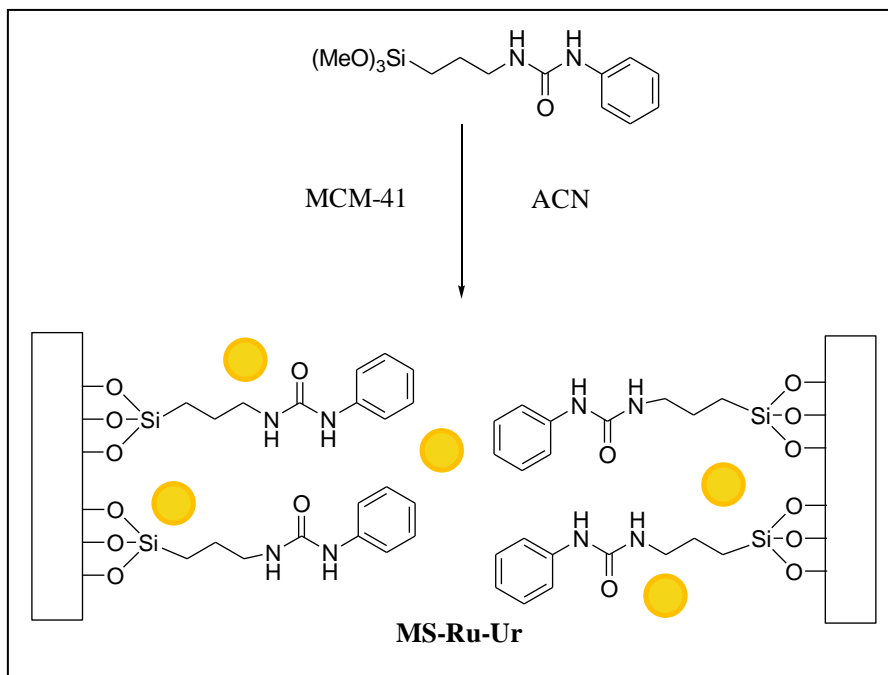
En una síntesis típica, 1.00 g de **MCM-41** calcinada se suspende en 40 mL de acetonitrilo anhidro dentro de un balón de dos bocas, previamente seco, conectado a un sistema de trampa Dean-Stark en atmósfera de argón. La suspensión se calienta a reflujo (100°C) recogiendo 10 mL en la trampa para eliminar de este modo el agua que pueda haber adsorbido el material. A continuación se añade a temperatura ambiente el colorante cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio (II) (0.6 g, 0.8 mmol) a la suspensión silíceica, dejando en agitación la mezcla durante 24 horas con el fin de realizar el cargado de los poros de la estructura de la **MCM-41**. Después de ello, se añade un exceso de N-fenil-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]tiourea (3.14 g, 10 mmol) y la suspensión se deja en agitación durante 5 horas y media. Finalmente, el sólido anaranjado **MS-Ru-Tio** se filtra a vacío y se lava a continuación con 50 mL de acetonitrilo, dejándose secar en estufa a 70°C durante 12 horas.



Esquema 5.12 Síntesis de MS-Ru-Tio

5.5.10 Sólido MS-Ru-Ur.

En una síntesis típica, 1.00 g de **MCM-41** calcinada se suspende en 40 mL de acetonitrilo anhidro dentro de un balón de dos bocas, previamente seco, conectado a un sistema de trampa Dean-Stark en atmósfera de argón. La suspensión se calienta a reflujo (100°C) recogiendo 10 mL en la trampa para eliminar de este modo el agua que pueda haber adsorbido el material. A continuación se añade a temperatura ambiente el colorante cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio (II) (0.6 g, 0.8 mmol) a la suspensión silícea, dejando en agitación la mezcla durante 24 horas con el fin de realizar el cargado de los poros de la estructura de la **MCM-41**. Después de ello, se añade un exceso de N-fenil-N'-[3-(trimetoxisililil)propil]urea (2.66 g, 10 mmol) y la suspensión se deja en agitación durante 5 horas y media. Finalmente, el sólido anaranjado **MS-Ru-Ur** se filtra a vacío y se lava a continuación con 50 mL de acetonitrilo, dejándose secar en estufa a 70°C durante 12 horas.



Esquema 5.13 Síntesis de MS-Ru-Ur

ANEXOS:

ANEXO I:

1.1 Espacio de color. Coordenadas de color RGB.

Un espacio de color define un modelo de composición del color. Por lo general un espacio de color lo define una base de N vectores (por ejemplo, el espacio RGB lo forman 3 vectores: Red, Green, Blue), cuya combinación lineal genera todo el espacio de color.

Existen espacios de color de:

- Una dimensión: escala de grises, escala Jet, etc.
- Dos dimensiones: sub-espacio rg, sub-espacio xy, etc.
- Tres dimensiones: espacio RGB, HSV, HLS, YCbCr, YUV, Y'I'Q', etc.
- Cuatro dimensiones: espacio CMYK.

De todos ellos, los espacios de color de tres dimensiones son los más extendidos y los más utilizados. Por tanto, un color se especifica usando tres coordenadas, o atributos, que representan su posición dentro de un espacio de color específico. Estas coordenadas no nos dicen cuál es el color, sino que muestran dónde se encuentra un color dentro de un espacio de color en particular.

1.2 Espacio RGB.

El espacio de color RGB es conocido como un espacio de color aditivo (colores primarios) porque cuando la luz de dos diferentes frecuencias viaja junta, desde el punto de vista del observador, estos colores son sumados para crear nuevos tipos de colores. En este espacio fueron escogidos los colores rojo, verde y azul porque cada uno de ellos se corresponde aproximadamente con uno de los tres tipos de conos sensitivos al color en el ojo humano (65% sensibles al rojo, 33% sensibles al verde y 2% sensibles al azul).

Un sistema de color aditivo implica que se emita luz directamente de una fuente de iluminación de algún tipo. El proceso de reproducción aditiva normalmente utiliza luz roja, verde y azul para producir el resto de colores. Combinando uno de estos colores primarios con otro en proporciones iguales se

obtienen los colores aditivos secundarios: cian, magenta y amarillo. Combinando los tres colores primarios de luz con las mismas intensidades, se produce el blanco. Cuando ningún color luz está presente, uno percibe el negro.

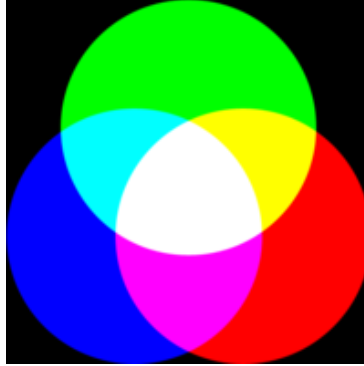


Figura 1.1 Representación gráfica de la representación aditiva de color. Los tres colores principales: rojo, verde y azul. Al combinarse por parejas se forman los colores secundarios: magenta, cian y amarillo. Cuando se combinan tres se obtiene el blanco y si no hay ninguno presente, el negro.

1.3 Espacio RGB.

El modelo de color RGB no define por sí mismo lo que significa exactamente rojo, verde o azul, por lo que los mismos valores RGB pueden mostrar colores notablemente diferentes en diferentes dispositivos que usen este modelo de color. Aunque utilicen un mismo modelo de color, sus espacios de color pueden variar considerablemente.

Para indicar con qué proporción mezclamos cada color, se asigna un valor a cada uno de los colores primarios, de manera, por ejemplo, que el valor 0 significa que no interviene en la mezcla y, a medida que ese valor aumenta, se entiende que aporta más intensidad a la mezcla. Aunque el intervalo de valores podría ser cualquiera (valores reales entre 0 y 1, valores enteros entre 0 y 37, etc.), es frecuente que cada color primario se codifique con un byte. Así, de manera usual, la intensidad de cada una de las componentes se mide según una escala que va del 0 al 255.

Por lo tanto, el rojo se obtiene con (255, 0, 0), el verde con (0, 255, 0) y el azul con (0, 0, 255), en cada caso resulta un color monocromático. La ausencia de color, color negro, se obtiene cuando las tres componentes son 0, (0, 0, 0).

La combinación de dos colores a nivel 255 con un tercero en nivel 0 da lugar a tres colores intermedios. De esta forma el amarillo es (255, 255, 0), el cyan (0, 255, 255) y el magenta (255, 0, 255).

Obviamente, el color blanco se forma con los tres colores primarios a su máximo nivel (255, 255, 255).

El conjunto de todos los colores se puede representar en forma de cubo. Cada color es un punto de la superficie o del interior de éste. La escala de grises estaría situada en la diagonal que une al color blanco con el negro.

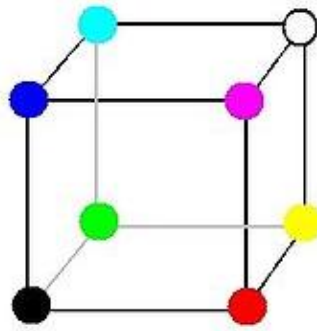


Figura 1.2 Cubo donde se representan los colores del modelo RGB.

1.4 Base biológica.

Los colores primarios no son una propiedad fundamental de la luz, sino un concepto biológico, basado en la respuesta fisiológica del ojo humano a la luz. Fundamentalmente, la luz es un espectro continuo de longitudes de onda, lo que significa que en realidad existe un número casi infinito de colores. Sin embargo, un ojo humano normal sólo contiene tres tipos de receptores, llamados conos. Estos responden a longitudes de onda específicas de luz roja, verde y azul. Aunque la sensibilidad máxima de los conos no se produce exactamente en las frecuencias roja, verde y azul, son los colores que se eligen como primarios, porque con ellos es posible estimular los tres receptores de color de manera casi independiente.

ANEXO II: Detalles Computacionales.

La estructura cristalina silícea elegida para construir un modelo bidimensional de un mesoporoso silíceo de la familia de la MCM-41 debe cumplir tres requisitos: (i) una de las superficie solo debe presentar átomos de oxígeno terminales; (ii) la superficie opuesta debería mostrar solamente átomos de silicio terminales que actuarán como puntos de anclaje de las unidades coordinantes a estudiar y, (iii) la morfología de los mesoporos debe estar cercana a una geometría cilíndrica ideal. Atendiendo a dichas condiciones, se ha seleccionado la estructura cristalina de β -cristobalita. La rotura de la estructura del cristal paralela al plano (1 -1 1) permite obtener un modelo de mesoporoso con largos nanoporos cuasi-cilíndricos. Este modelo puede ser descrito como una supercelda hexagonal con los siguientes parámetros, $a = b = 40.503 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90.0^\circ$ y $\gamma = 120.0^\circ$. El tamaño de dicha "supercelda" fue elegida para generar poros y paredes con dimensiones similares (diámetro, $d = 22.9 \text{ \AA}$ y espesor, $t = 15.5 \text{ \AA}$, respectivamente) a las encontradas experimentalmente para los sólidos de la familia de los sólidos tipo MCM-41 ($d = 23.3 \text{ \AA}$ and $t = 13.1 \text{ \AA}$). La profundidad de los poros en el modelo bidimensional es de 28.7 \AA . Los átomos de oxígeno en la superficie y en el interior del nanoporos están protonados. En nuestro sistema, los derivados de imidazol se encuentran anclados en la superficie y estas funciones químicas deben interactuar con los grupos carboxilato para limitar el libre movimiento de estas últimas moléculas que son las encargadas de cerrar el poro. Es decir, porque se han marcado los sustituyentes imidazol como grupo receptor. Estos grupos receptores están anclados sobre la superficie modelados con el paquete Cerius2.²²⁵ Para evitar problemas causados por efectos estéricos entre receptores vecinos, no se han usado todas las posibles posiciones de unión. En este modelo, el cual se considera como una celda multi-receptora (MRC), se han añadido diferentes moléculas de carboxilato de distinta longitud de cadena para estudiar el mecanismo que rige el cerrado de los poros.

Debido al enorme tamaño de los modelos necesarios para este tipo de estudios, los cálculos se llevan a cabo usando métodos de campos de fuerzas. Para este propósito, se emplea el campo de fuerzas universal sugerido por Rappe

²²⁵ Cerius2, version 3.8; Molecular Simulations Inc.: San Diego, CA, 1998.

y colaboradores.²²⁶ Para encontrar el mínimo global de energía y por causa de la presencia de muchos mínimos locales, se han realizado simulaciones de dinámica molecular para cubrir las partes más importantes de la superficie de energía potencial usando la energía térmica para salir de los mínimos locales.

Dichas simulaciones de dinámica molecular se llevan a cabo dentro de la estructura canonical (número de partículas, manteniendo constante el volumen y la temperatura) durante un tiempo de 10 ps con un tiempo de paso de 1 fs. Entre las conformaciones observadas durante las simulaciones de dinámica molecular, la geometría más estable se toma como punto de partida para la posterior optimización de la geometría. Las optimizaciones de la geometría y las simulaciones de dinámica molecular se realiza con el paquete Cerius2.1 En la evaluación del diámetro del nanoporo (d en la tabla X.X del capítulo 4), se usa el radio de Van der Waals que proporciona el paquete Cerius2 para cada elemento. De hecho, este parámetro representa el diámetro máximo de la esfera que se mueve libremente dentro y fuera del nanoporo.

Se llevaron a cabo cálculos DFT en el estado de spin singlete de los derivados de imidazol con el método híbrido B3LYP,²²⁷ como implemento del programa Gaussian 03,²²⁸ usando el conjunto de calidad de bases triple- ζ propuesto por Ahlrichs y colaboradores.²²⁹ Los datos de densidad electrónica se obtienen de análisis por Natural Bond Orbital (NBO).²³⁰

²²⁶ a) A. K. Rappe, C. J. Casewith, K. S. Colwell, W. A. Goddard-III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10024. b) L. A. Castonguay, A. K. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5832. c) A. K. Rappe, K. S. Colwell, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3438.

²²⁷ a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098. b) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785. c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

²²⁸ M. J. Frisch *et al*, in *Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian 03, Revision C.02* ed., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

²²⁹ a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 2571. b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829.

²³⁰ a) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *J. Mol. Struct.*, **1988**, *165*, 189. b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 899. c) F. Weinhold, J. E. Carpenter en *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, New York, 1988 pp 227.