

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**Funcionalización de nanomateriales de carbono:  
Propiedades optoelectrónicas de nanotubos de  
carbono y aplicaciones de nanopartículas de  
diamante en catálisis y biocatálisis.**

**TESIS DOCTORAL**

Presentada por:

**Roberto Martín González**

Dirigida por:

**Dr. Hermenegildo García Gómez**

**Dr<sup>a</sup>. Mercedes Álvaro Rodríguez**

**Valencia, Junio de 2011**



D. Hermenegildo García Gómez, Profesor Catedrático de Química de Valencia y D<sup>a</sup>. Mercedes Álvaro Rodríguez Catedrática de Escuela Universitaria de la Universidad Politécnica certifican que la tesis doctoral, titulada: **“Funcionalización de nanomateriales de carbono: Propiedades optoelectrónicas de nanotubos de carbono y aplicaciones de nanopartículas de diamante en catálisis y biocatálisis”**, ha sido desarrollada por ROBERTO MARTÍN GONZÁLEZ, bajo su dirección en el Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

D. Hermenegildo García Gómez.

D<sup>a</sup>. Mercedes Álvaro Rodríguez



*Dedicado a mi abuelo **Bonifacio**.*

*Desde que te fuiste todo cambió.*

*No sabes cómo te echamos de menos y*

*lo que me gustaría que estuvieses aquí*

*para poder celebrarlo **todos** juntos.*



## **AGRADECIMIENTOS.**

Llegado este momento te das cuenta de que el famoso tópico “debemos quedarnos sólo con las cosas buenas”, tiene bastante de cierto y digo bastante, porque aunque siempre pensé en escribir mis disconformidades junto con estos agradecimientos, los malos momentos o malas personas, o bien las olvidas o bien no las quieres recordar aquí.

No me gustaría sin embargo, que sólo por recordar los buenos momentos, estos agradecimientos perdiesen sinceridad.

Me gustaría poder recordar a todas las personas que han significado “algo” para mí durante estos años en Valencia, espero que si me olvido de alguien, no se sienta ofendido.

Como es tradición me gustaría comenzar mis agradecimientos hacia mi Director/Jefe, el profesor Hermenegildo García, por haberme permitido realizar mi tesis en su grupo de investigación. De igual manera me gustaría agradecer a mi Codirectora/Jefa, la profesora Mercedes Álvaro. A buen seguro, lo que he aprendido de ellos me será útil allí donde vaya.

Quizá no hayan estado físicamente muy presentes durante este periodo, pero me gustaría agradecer a algunos de mis profesores, el esfuerzo que realizaron al inculcarme la “pasión” por la Química. Entre ellos me gustaría destacar a **Teresa Martín, Andrés Montes, Silvia González Carrazán, Manuel Grande y Paco Bermejo.**

Siempre he pensado, que en los agradecimientos de mi tesis tenía un lugar especialmente reservado para personas muy importantes en mi “lucha” diaria, que echaré de menos de forma especial y que nunca olvidaré. Ellos son:

- **Sergio Navalón:** que además de compañero, es un amigo con el que he compartido mis buenos y malos momentos. Siempre ha estado ahí cuando lo he necesitado y cuando no, en las discusiones y en las largas tardes de cerveza que se convertían en “improvisadas” cenas.

- **Mireia Buaki:** que ha sido lo más parecido a tener una hermana en Valencia. Siempre dispuesta tanto a discutir como a reír. Una amiga que muchas veces me ha hecho poner los pies en la tierra y de la que he aprendido, que la calma siempre es importante, especialmente antes de hablar.

- **Luis Villaescusa**: nadie mejor que él para hablar de temas serios pero sobre todo para bromear y quitar hierro a esos asuntos, que aun siendo pequeños, nos parecen lo más importante. Un gran científico, gran profesor y mejor persona.

- **Inmaculada Andreu**: que desde el principio me ayudó a resolver mis dudas de síntesis. Le guardo un gran cariño, quizá porque compartimos ese carácter apasionado y a veces impulsivo.

También quiero dar las gracias al resto de compañeros del grupo, tanto a los del departamento como a los del ITQ, y en particular a **Maykel, Moorthy, David, Belén, Fran, Abdessamad, Pedro Atienzar** y por último pero no menos importante a **Raquel Juárez**, por hacer de mis visitas al ITQ momentos de relax y conversación sincera, además de brindarme su tiempo y su apoyo.

A todo el resto de personas del departamento de química, a los "**Miguel Ángeles**" y a las **profesoras** especialmente a **Chelo Jiménez, Isabel Morera, Maria José Climent** y **Sara Iborra** a las que guardo mucho cariño y a **Rosa Tormos** por hacer de las conversaciones de las comidas momentos muy interesantes. También han contribuido a esos momentos las chicas y chicos que componen "**Las Ramonas**".

Gracias también a todos los que han colaborado activamente al desarrollo de los trabajos que componen esta tesis especialmente al profesor **Tito Scaiano, Liliana Jiménez** y a **Raúl Herance** así como a los técnicos de diferentes servicios entre los que me gustaría destacar a los del servicio de microscopía **José Luis, Manolo y Merche**.

Quiero dar las gracias a mis amigos de toda la vida **Graciela, Luis Alberto y Mario** que han estado siempre ahí para hacerme olvidar los amargores de los malos resultados con esos cafés, viajes, etc...

A mis últimos compañeros de piso que han hecho que este último año en Valencia sea el mejor de los que he pasado aquí. En concreto a **David** y sus amigos, a su novia **Bea** y a **Lorenzo**.

Pero sobre todo y sobre todos, me gustaría darle las gracias a mi familia, porque si no fuese por ellos, a buen seguro no estaría escribiendo estas palabras. Y es que estar separado de vosotros estos años ha sido, sin duda, el trabajo más duro de esta tesis.



Gracias a mis padres, **Marisol y Lope**, por soportar conmigo cada problema que se ha presentado, por sus acertados consejos y su infinita paciencia. Gracias a mi hermano **Alejandro**, que es el mejor hermano que uno pueda desear, por ser mi mejor amigo en todas mis escapadas a Salamanca. Gracias a mi abuela **Josefa**, que es como una segunda madre para mí y como no gracias también a mis abuelos, **Fe y Lope**. Creo que por mucho que dijese, no podrías haceros una idea de lo afortunado que me siento de ser vuestro hijo, hermano y nieto. A la vez que daros las gracias, quiero pedir os perdón a todos. Perdón por no haber podido estar con vosotros en cada momento difícil, por no haberos prestado toda la atención que merecéis y sobre todo por haberos hecho sufrir conmigo, tanto en la distancia como en la cercanía. Con esto quiero decir que este premio también es vuestro.

**Gracias de corazón.**



## INDICE

### PARTE TEORICA

#### **CAPÍTULO 1. Introducción, Fundamentos teóricos y Objetivos del presente trabajo.**

Nanomateriales basados en carbono: estructura, propiedades y aplicaciones.

<b>1.1. Los Materiales</b>	<b>15</b>
<b>1.2. Nanotecnología</b>	<b>15</b>
<b>1.2.1. Algunas definiciones</b>	<b>15</b>
<b>1.2.2. Aplicaciones de la nanotecnología</b>	<b>16</b>
<b>1.3. El carbono, su hibridación y sus formas alotrópicas</b>	<b>17</b>
<b>1.3.1. Nanomateriales basados en carbono</b>	<b>19</b>
<b>1.3.2. Nanotubos de carbono</b>	<b>21</b>
<b>1.3.3. Propiedades de los nanotubos</b>	<b>28</b>
<b>1.3.4. Los nanotubos y la radiación electromagnética</b>	<b>29</b>
<b>1.4. Nanopartículas de diamante</b>	<b>32</b>
<b>1.4.1. Preparación de nanopartículas de diamante</b>	<b>33</b>
<b>1.4.2. Estructura de las nanopartículas de diamante</b>	<b>34</b>
<b>1.4.3. Implicaciones medioambientales de las nanopartículas de diamante</b>	<b>37</b>
<b>1.5. Funcionalización de nanomateriales con base de carbono</b>	<b>38</b>
<b>1.5.1. Funcionalización de SWCNT</b>	<b>38</b>
<b>1.5.2. Funcionalización de npD</b>	<b>43</b>
<b>1.6. Aplicaciones de los nanotubos de carbono</b>	<b>47</b>
<b>1.7. Aplicaciones y perspectivas de las nanopartículas de diamante</b>	<b>52</b>
<b>1.8. Referencias bibliográficas</b>	<b>55</b>
<b>1.9. Objetivos de la presente Tesis Doctoral</b>	<b>61</b>

## INDICE

### PARTE I.

## NANOTUBOS DE CARBONO

**CAPÍTULO 2.- Funcionalización de nanotubos de carbono en puntas y defectos:** Síntesis y propiedades fotofísicas de SWCNT cortos funcionalizados con 9,10-difenilantraceno.

<b>2.1. Introducción</b>	<b>67</b>
<b>2.2. Síntesis del material DPA-SWCNT cortos</b>	<b>68</b>
<b>2.2.1. Síntesis y caracterización del derivado estirénico de DPA</b>	<b>68</b>
<b>2.2.2. Síntesis y caracterización del material DPA-SWCNT cortos</b>	<b>69</b>
<b>2.3. Propiedades fotofísicas de DPA-SWCNT</b>	<b>75</b>
<b>2.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis de DPA-SWCNT</b>	<b>75</b>
<b>2.3.2. Fluorescencia de DPA-SWCNT</b>	<b>76</b>
<b>2.3.3. Fotólisis de destello laser de DPA-SWCNT</b>	<b>81</b>
<b>2.3.4. Emisión NIR de DPA-SWCNT</b>	<b>85</b>
<b>2.4. Conclusiones</b>	<b>86</b>
<b>2.5. Referencias bibliográficas</b>	<b>87</b>

**CAPÍTULO 3. Funcionalización de nanotubos de carbono en puntas y defectos:** Separación de cargas fotoinducida y caracterización de pares Electrón-Hueco en SWCNT funcionalizados con unidades Azaxantilo.

<b>3.1. Introducción</b>	<b>95</b>
<b>3.2. Síntesis y caracterización del derivado AZX-SWCNT</b>	<b>96</b>

## INDICE

3.2.1. Síntesis del material AZX-SWCNT cortos	96
3.3. Propiedades fotofísicas de AZX-SWCNT	103
3.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis de AZX-SWCNT	103
3.3.2. Fotólisis de destello laser de AZX-SWCNT	104
3.3.3. Generación de oxígeno-singlete por excitación de AZX-SWCNT	113
3.4. Conclusiones	115
3.5. Referencias bibliográficas	116

### **CAPÍTULO 4. Funcionalización de nanotubos de carbono en puntas y defectos:** Fotofísica de nanotubos de carbono de pared única funcionalizados con unidades del complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

4.1. Introducción	123
4.2. Síntesis del material Ru-SWCNT cortos	125
4.2.1. Síntesis y caracterización del derivado Ru-SWCNT cortos	125
4.2.2. Caracterización del derivado Ru-SWCNT cortos	126
4.3. Propiedades fotofísicas de Ru-SWCNT	132
4.3.1. Estudios de fotoluminiscencia de Ru-SWCNT	132
4.3.2. Espectroscopía de absorción de especies transitorias. Fotólisis de destello laser de Ru-SWCNT	134
4.3.3. Propuesta mecanística de la generación demorada de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$	140
4.4. Conclusiones	142
4.5. Referencias bibliográficas	144

## INDICE

### PARTE II. NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE

**CAPÍTULO 5. Nanopartículas de diamante:** Estrategia general basada en la reacción de Fenton para la funcionalización covalente de nanopartículas de diamante con una alta densidad de grupos.

<b>5.1. Introducción</b>	<b>151</b>
<b>5.2. Tratamiento de Fenton</b>	<b>152</b>
<b>5.3. Funcionalización covalente de npD</b>	<b>159</b>
<b>5.3.1. Funcionalización de HO-npD con grupos alquilo</b>	<b>159</b>
<b>5.3.2. Bromación de HO-npD</b>	<b>163</b>
<b>5.3.3. Arilación de HO-npD</b>	<b>165</b>
<b>5.3.4. Funcionalización de HO-npD con compuestos aromáticos heterocíclicos</b>	<b>168</b>
<b>5.4. Conclusiones</b>	<b>172</b>
<b>5.5. Referencias bibliográficas</b>	<b>173</b>

**CAPÍTULO 6. Nanopartículas de diamante:** Nanopartículas de oro soportadas sobre nanopartículas de diamante como catalizador eficiente de procesos tipo Fenton.

<b>6.1. Introducción</b>	<b>181</b>
<b>6.2. El proceso Fenton heterogéneo</b>	<b>182</b>
<b>6.3. El proceso Fenton heterogéneo catalizado por nanopartículas de oro</b>	<b>183</b>
<b>6.4. Materiales fotocatalíticos basados en nanopartículas de oro</b>	<b>198</b>

## INDICE

<b>6.5. Evidencias espectroscópicas de la emisión fotoinducida de electrones, en catalizadores basados en nanopartículas de oro</b>	<b>201</b>
<b>6.6. Reacción catalítica heterogénea de tipo Fenton fotoasistida</b>	<b>205</b>
<b>6.7. Conclusiones</b>	<b>213</b>
<b>6.8. Referencias bibliográficas</b>	<b>215</b>

### **CAPÍTULO 7. Aplicaciones biomédicas de nanopartículas de diamante: Uso de metales nobles soportados en nanopartículas de diamante como sistema contra el estrés oxidativo celular.**

<b>7.1. Introducción</b>	<b>223</b>
<b>7.2. Internalización de nanopartículas de diamante en células vivas</b>	<b>224</b>
<b>7.2.1. Tratamiento de Fenton</b>	<b>224</b>
<b>7.2.2 Funcionalización covalente de nanopartículas de diamante con tionina</b>	<b>224</b>
<b>7.2.3. Incubación en células</b>	<b>228</b>
<b>7.3. Preparación y caracterización de Au/HO-npD y Pt/HO-npD</b>	<b>231</b>
<b>7.4. Actividad catalítica para descomponer especies de oxígeno reactivas</b>	<b>234</b>
<b>7.5. Biocompatibilidad celular de Au/HO-npD y Pt/HO-npD</b>	<b>236</b>
<b>7.5.1. Viabilidad celular y proliferación</b>	<b>237</b>
<b>7.5.2. Apoptosis</b>	<b>238</b>
<b>7.6. Actividad intracelular de nanopartículas metálicas soportadas sobre diamante contra el estrés oxidativo celular</b>	<b>244</b>
<b>7.7. Conclusiones</b>	<b>246</b>
<b>7.8. Referencias bibliográficas</b>	<b>248</b>

## INDICE

### PARTE EXPERIMENTAL

**CAPÍTULO 8. Procedimiento experimental:** Síntesis de compuestos y técnicas utilizadas en la preparación y caracterización de los mismos.

8.1. Técnicas de caracterización	255
8.2. Procedimientos experimentales generales	261
8.3. Preparación de DPA-SWCNT	264
8.4. Preparación de AZX-SWCNT	268
8.5. Preparación de Ru-SWCNT	276
8.6. Funcionalización de nanopartículas de diamante (HO-npD)	284
8.7. Preparación de catalizadores	287
8.8. Pruebas catalíticas	289
8.9. Medidas de potencial Zeta	290
8.10. Resonancia paramagnética electrónica (EPR)	290
8.11. Experimentos EPR con la sonda PBN	291
8.12. Preparación de los catalizadores bioactivos de oro y platino Au/HO-DNP y Pt/HO-DNP	292
8.13. Test de descomposición de agua oxigenada	293
8.14. Experimentos en células	293
CONCLUSIONES GENERALES	297
RESÚMENES	299
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	303
PUBLICACIONES	309
CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	313







# **PARTE TEORICA**

## **CAPÍTULO 1. Introducción, Fundamentos teóricos y**

### **Objetivos del presente trabajo.**

Nanomateriales basados en carbono: estructura, propiedades y aplicaciones.

#### **1.1. Los Materiales**

##### **1.1.1 Materiales y su evolución**

#### **1.2. Nanotecnología**

##### **1.2.1. Algunas definiciones**

##### **1.2.2. Aplicaciones de la nanotecnología**

#### **1.3. El carbono, su hibridación y sus formas alotrópicas**

##### **1.3.1. Nanomateriales basados en carbono**

##### **1.3.2. Nanotubos de carbono**

##### **1.3.3. Propiedades de los nanotubos**

##### **1.3.4. Interacción de los nanotubos con la radiación electromagnética**

#### **1.4. Nanopartículas de diamante**

##### **1.4.1. Preparación de nanopartículas de diamante**

##### **1.4.2. Estructura de las nanopartículas de diamante**

##### **1.4.3. Implicaciones medioambientales de las nanopartículas de diamante**

#### **1.5. Funcionalización de nanomateriales con base de carbono**

##### **1.5.1. Funcionalización de SWCNT**

##### **1.5.2. Funcionalización de npD**

#### **1.6. Aplicaciones de los nanotubos de carbono**

#### **1.7. Aplicaciones y perspectivas de las nanopartículas de diamante**

#### **1.8. Referencias bibliográficas**

#### **1.9. Objetivos de la presente Tesis Doctoral**

---



## 1.1. Los Materiales.

### 1.1.1 Materiales y su evolución.

Desde su aparición sobre la faz de la Tierra, el hombre se ha visto obligado a luchar por su supervivencia y la mejora de sus condiciones de vida. La explotación de los recursos naturales y la transformación de los mismos a su conveniencia, fue uno de los retos y continúa siendo una de sus principales preocupaciones. Lo que hoy en día conocemos como "*materiales*" son productos evidentes del ingenio del hombre. Resulta imposible imaginar actividad humana alguna en la que los materiales no sean determinantes y nos resultan tan familiares que perdemos la conciencia de su intervención en nuestra vida cotidiana. Los grandes avances de la humanidad han sido posibles gracias al dominio sobre los materiales tales como la piedra, el bronce o el hierro.

La gran rapidez con que la ciencia y la tecnología se han desarrollado en el mundo durante las últimas décadas, ha tenido repercusiones sociales y culturales muy importantes.

Para comprender la evolución de la Ciencia de los materiales y su aplicación tecnológica es conveniente repasar la historia de la Física y algunos descubrimientos de la Química.

## 1.2. Nanotecnología.

### 1.2.1. Algunas definiciones.

La palabra "**nanotecnología**" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nanoescala, esto es, a escala de longitud extremadamente pequeña denominada "nanometro" y que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis, lo anterior nos llevaría a la posibilidad de fabricar **materiales** y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman Premio Nóbel de Física en 1965.<sup>1,2</sup>

La **nanociencia** consiste en el estudio de las propiedades de sistemas cuyo tamaño es de unos pocos nanómetros (1-100). Un nanómetro (nm) es  $10^{-9}$  metros, alrededor de 10

átomos de hidrógeno. "Nano" es un prefijo griego que es empleado en Física para designar una mil millonésima parte de una unidad. Un átomo es más pequeño que un nanómetro, pero una molécula puede ser mayor.

La nanociencia trata de comprender qué pasa a estas escalas, y la nanotecnología busca conseguir manipular y controlar sistemas de estas dimensiones. Ambos campos de las ciencias aplicadas están dedicados al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas (nanomateriales).<sup>3</sup> Una dimensión de 100 nanómetros constituye un límite importante en la Nanotecnología, porque bajo este valor se pueden observar nuevas propiedades en la materia, principalmente debido a las leyes de la Física Cuántica.

La **nanotecnología** se caracteriza por ser un campo esencialmente multidisciplinar unificado exclusivamente por la escala de la materia con la que trabaja. Para comprender el potencial de esta tecnología, es clave tener en cuenta que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala *nanométrica*, lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad entre otras propiedades, se comportan de manera diferente en sistemas de nanopartículas que en los mismos materiales cuando están constituidos por partículas de mayor escala.<sup>1</sup>

### 1.2.2. Aplicaciones de la nanotecnología.

Según un informe de un grupo de investigadores de la Universidad de Toronto, Canadá<sup>3</sup>, las catorce aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología son: Almacenamiento, producción y conversión de energía; Armamento y sistemas de defensa; Producción agrícola; Tratamiento y remediación de aguas; Diagnóstico y curación de enfermedades; Monitorización biomédica; Sistemas de administración de fármacos; Detección y control de plagas; Control de desnutrición en lugares pobres; Procesamiento de alimentos; Alimentos transgénicos; Remediación de la contaminación atmosférica; Construcción e Informática.

En el laboratorio de IBM (Zurich), uno de los que contribuyeron en la invención del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés) en 1986, se trabaja en la miniaturización a nivel nanómetro del registro de datos. El sistema de almacenamiento se basa en un conjunto de 1024 agujas de AFM en una matriz cuadrada, que pueden

escribir bits de información de no más de 50 nanómetros de diámetro. El mismo conjunto es capaz luego de leer la información e incluso reescribirla.

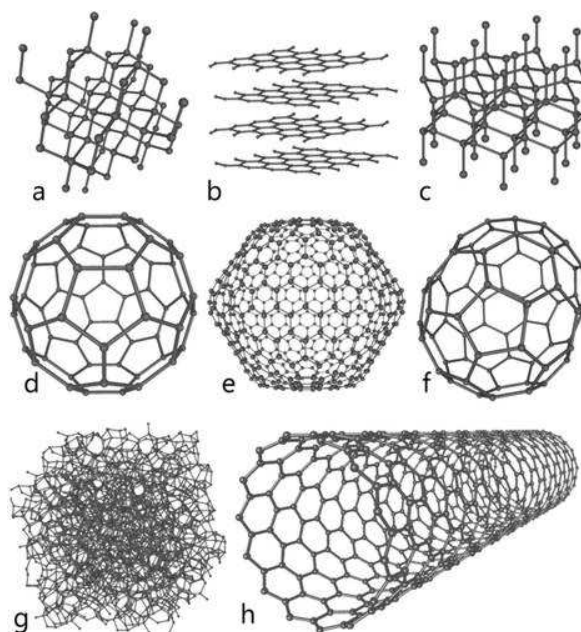
En este sentido, se ha mencionado lo siguiente: “La capacidad de guardar información a esa escala es una noticia excitante para el mercado, pues multiplica inmensamente la cantidad de información que se puede almacenar en un área determinada. El mejor sistema actual de registro, basado en la memoria magnética, puede guardar alrededor de dos gigabits por centímetro cuadrado; los físicos creen que el límite físico de la capacidad de este sistema (no alcanzado aún) es de alrededor de 25 gigabits por centímetro cuadrado.<sup>4</sup> Así mismo, los investigadores señalan que con millones de agujas, es decir con unidades de almacenamiento provistas de matrices gigantescas, se puede lograr un almacenamiento en el orden de los terabites, lo que representa 40 veces lo disponible actualmente en el mercado.<sup>5</sup>

### 1.3. El carbono, su hibridación y sus formas alotrópicas.

El diamante y el grafito eran conocidos hace mucho tiempo como las formas elementales de carbono en estado sólido. En estos casos, la organización de los átomos tiene lugar con hibridación tetraédrica  $sp^3$  (diamante) o trigonal  $sp^2$  (grafito) (ver Figura 1.1).

En el año 1968<sup>8</sup> se observó la existencia natural de otra forma alotrópica de carbono, el carbino, en la que el átomo de carbono presenta geometría de enlace lineal  $sp$ . Los carbinos son una rareza en el mundo natural y su aparición en experimentos de laboratorio únicamente se ha podido demostrar en contadas ocasiones.<sup>9, 10</sup>

Así pues, el diamante, el grafito y los carbinos son, además de formas alotrópicas de carbono, sólidos en los que el átomo de carbono adopta hibridaciones  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$  puras. Existen también muchos sólidos en los que el carbono presenta hibridaciones intermedias, aunque sólo en el caso de los fullerenos se trata de formas elementales de carbono.



**Figura 1.1.** a) Estructura piramidal del diamante, b) estructura del grafito, c) La lonsdaleíta tiene una estructura similar a la del diamante pero hexagonal, d y f) estructuras de algunos fullerenos, g) carbono amorfo y h) nanotubos de carbono.

En los fullerenos, la hibridación está entre  $sp^2$  y  $sp^3$ , aunque más próxima a  $sp^2$  cuanto mayor es el número de átomos de la molécula. Así, el fullereno más pequeño posible, el  $C_{20}$ , es prácticamente  $sp^3$ , mientras que el más común de la familia, el  $C_{60}$ , presenta hibridación  $sp^2$ .<sup>3</sup>

El descubrimiento de los fullerenos en 1985<sup>11</sup> supuso un gran avance en la Física y Química de los últimos años del siglo XX. Su descubrimiento les valió a Harold W. Kroto, Richard E. Smalley y Robert F. Curl la concesión del Premio Nobel de Química de 1996. La existencia de moléculas como los fullerenos hizo necesaria la revisión y adaptación de los conceptos básicos de la química del carbono porque sus características de simetría y enlace eran desconocidas hasta entonces. En particular, la posibilidad de formar estructuras huecas cerradas constituidas sólo por átomos de carbono (ver Figura 1.1), para lo cual es necesario que el enlace se deforme hasta permitir la existencia de anillos pentagonales, hubiera resultado inimaginable.



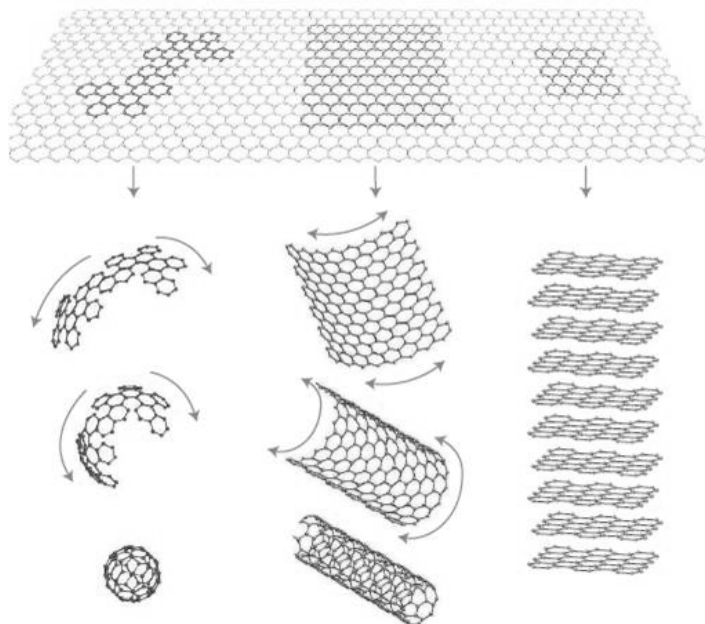
### 1.3.1. Nanomateriales basados en carbono.

Desde el descubrimiento en 1951 del primer transistor, el silicio ha demostrado ser el elemento químico dominante en la industria de la electrónica, con un progreso inexorable siguiendo las predicciones proféticas de Gordon Moore,<sup>12</sup> cofundador de la empresa Intel. En la actualidad, este crecimiento está próximo a los límites físicos, en lo que a la tecnología de silicio se refiere. Dadas las necesidades de miniaturización a las que se enfrenta la industria electrónica, es necesario el desarrollo de nuevos materiales que permitan crear dispositivos basados en la organización adecuada de moléculas. Un buen candidato para ello es el carbono, el cual presenta una amplia variedad de formas alotrópicas con interesantes propiedades físicas y químicas. Aunque las propiedades del diamante y grafito se han investigado ampliamente, son las otras formas alotrópicas (fulereno, grafeno y nanotubos de carbono) las que tienen actualmente un mayor interés. Los materiales agregados (clústers) y moléculas de un número limitado de átomos basadas en carbono presentan propiedades únicas. Una distinción importante relaciona las múltiples posibles configuraciones de los estados electrónicos de un átomo de carbono con el tipo de enlace que pone en juego con sus vecinos más próximos. Dado que la diferencia energética entre los niveles 2p y 2s es pequeña, las funciones de onda electrónicas para los cuatro electrones de valencia pueden mezclarse unas con otras produciéndose cambios en la ocupación de los orbitales atómicos 2s y los tres 2p, aumentando así la energía de enlace del carbono con los átomos vecinos. Los cuatro electrones dan lugar a formas de enlace utilizando para ello distintas hibridaciones  $sp^n$  con  $n=1,2,3$ .<sup>13,14</sup> Así, tres posibles hibridaciones ocurren en el carbono:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ , mientras que otros elementos del grupo 14 tales como el silicio y el germanio enlazan mayoritariamente con hibridación  $sp^3$ . Esta variedad de enlaces que exhibe el carbono proviene de la ausencia, con la excepción del orbital 1s, de orbitales atómicos internos cercanos. La posibilidad de diferentes tipos de enlace origina una amplia variedad estructural. Así, con los enlaces híbridos  $sp$  se consigue estructuras tipo cadena, con los  $sp^2$  estructuras planas y con los  $sp^3$  estructuras tetraédricas. Todo ello conlleva una variedad de formas alotrópicas, que se suman a los ya conocidos diamante y grafito.

El descubrimiento de los fullerenos en 1985 por Kroto y colaboradores,<sup>15</sup> de los nanotubos de carbono descubiertos en 1991 por lijima<sup>16</sup> y del grafeno en 2004 por Geim y Novoselov<sup>17</sup> ha originado nuevos campos de investigación en Física y Química

encaminados a estudiar las inusuales propiedades asociadas a cada uno de estos nanomateriales. El conocimiento de estas propiedades ha creado numerosas expectativas en cuanto a las posibles aplicaciones de estas nuevas formas alotrópicas de carbono.

Tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono, presentan estructuras que se pueden construir a partir de una lámina de grafeno. La lámina de grafeno se define como una única lámina (bidimensional) de grafito (tridimensional), de tamaño finito, constituida por multitud de átomos de carbono. Por todo ello es el material de partida que formalmente podría originar los fullerenos y nanotubos de carbono.



**Figura 1.2.** El grafeno se considera la base de todas las formas alotrópicas del carbono encontradas desde 1985. Puede envolverse en 0 D formando los fullerenos, enrollarse en 1 D generando los nanotubos de carbono o apilarse en 3 D formando el grafito.<sup>18</sup>

Los nanotubos de carbono de pared única (**SWCNT**) pueden considerarse como láminas de grafeno enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno.

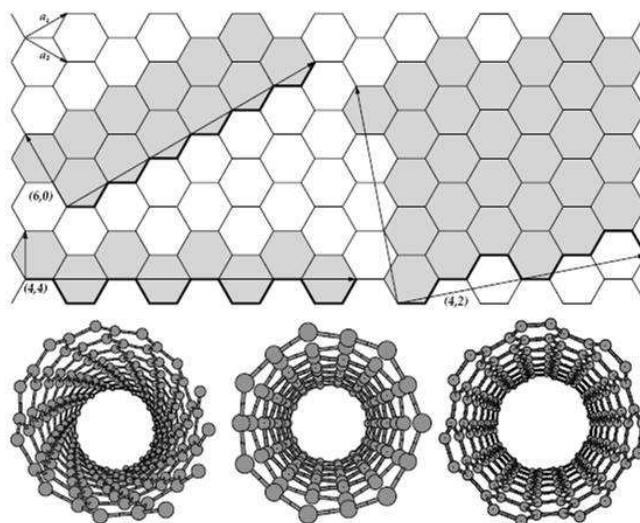
La presente tesis doctoral va encaminada a la preparación y síntesis de nuevos materiales que tienen en común el emplear como material de partida un sólido que idealmente constituye una forma alotrópica del carbono. En concreto las muestras que se han preparado en la presente tesis doctoral emplean bien SWCNT o bien nanopartículas de diamante (npD). Estos materiales de partida tras ser sometidos a procesos de purificación han sido convenientemente modificados a fin de introducir propiedades nuevas que están ausentes en los materiales de partida. En particular en el caso de SWCNT los ejemplos de derivados que se van a presentar en los capítulos siguientes persiguen la introducción de una respuesta fotoquímica en este tipo de materiales de manera que, al ser iluminados con luz, se consigan efectos que no tienen lugar al llevar a cabo la irradiación de nanotubos de carbono no funcionalizados. Por otra parte, otros capítulos van a describir el empleo de npD como soportes para la preparación de nanocatalizadores y materiales con actividad biológica. A continuación se comentan brevemente aquellas propiedades de estas dos formas de carbono que son relevantes para la comprensión de los capítulos de la presente Tesis Doctoral. Considerando el extenso número de publicaciones relacionadas tanto con SWCNT como con npD es evidente que está fuera del objeto de la presente Tesis Doctoral una descripción exhaustiva de la síntesis, características, propiedades y derivatización de estas dos formas de carbono, siendo conveniente, para la comprensión de esos aspectos, el acudir a la bibliografía relevante en este campo.<sup>19</sup>

### 1.3.2. Nanotubos de carbono.

Desde que en 1985 se descubrieron los fullerenos como una nueva forma alotrópica del carbono,<sup>11</sup> se ha desarrollado una intensa investigación en química orgánica tratando de explotar las propiedades que ofrecen estas nuevas moléculas en campos tan diversos como biología, energías renovables y ciencia de materiales.<sup>20</sup> Con posterioridad al descubrimiento de los fullerenos, Iijima observó en 1991 por TEM nanotubos de carbono que constituyen una nueva forma alotrópica del carbono.<sup>16</sup>

Entre las diversas posibilidades que han sido estudiadas, los SWCNT son los que han despertado mayor interés puesto que constituyen un tipo de material más próximo a modelos teóricos ideales y en definitiva constituyen los materiales carbonosos más simples con morfología tubular. Los SWCNT pueden considerarse como originados por el plegamiento de una lámina de grafeno en torno a un eje. La Figura 1.3 muestra las

distintas conformaciones (orientaciones de los anillos aromáticos respecto al eje del nanotubo) que pueden darse en nanotubos de carbono y que derivan del diferente ángulo en el que la lámina de grafeno se pliega alrededor del eje.

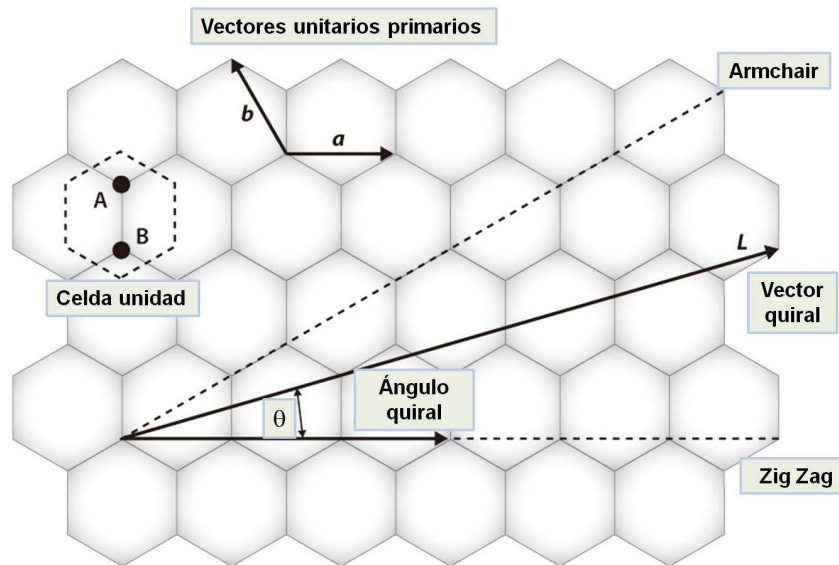


**Figura 1.3.** (Arriba): Lámina de grafeno con sus vectores unitarios denominados  $a_1$  y  $a_2$ . Las flechas largas son los vectores quirales, es decir, son la repetición de los vectores unitarios en la dirección del tubo y perpendicular al eje del tubo. Estos vectores indican la dirección de enrollamiento para un nanotubo en zigzag (6,0), un nanotubo armchair (4,4) y un nanotubo quiral (4,2). Los hexágonos que forman la celda unidad y que se repiten en el espacio están sombreados. (Abajo) Vista en perspectiva de un tubo quiral (8,4), (izquierda), un tubo “zigzag” (7,0) (centro) y un tubo armchair (7,7), (derecha).

Como resultado del plegamiento de la lámina de grafeno se obtiene un material constituido por elementos con aspecto de tubo que se caracteriza por un diámetro pequeño comparado con la longitud. En el caso concreto de SWCNT, los diámetros de los nanotubos son de unos pocos nanómetros y generalmente en torno a 1 nm, mientras que la longitud de los tubos es generalmente de varias micras pudiendo en algunos casos alcanzar longitudes de algunos cientos de micras.

Como se comenta anteriormente la circunferencia de cualquier nanotubo de carbono se puede expresar en términos de lo que se denomina “vector quiral”, que no

es más que el vector suma de dos vectores unitarios “a” y “b” multiplicados por el valor del módulo “n” y “m” respectivamente (ver Figura 1.4).<sup>21</sup>

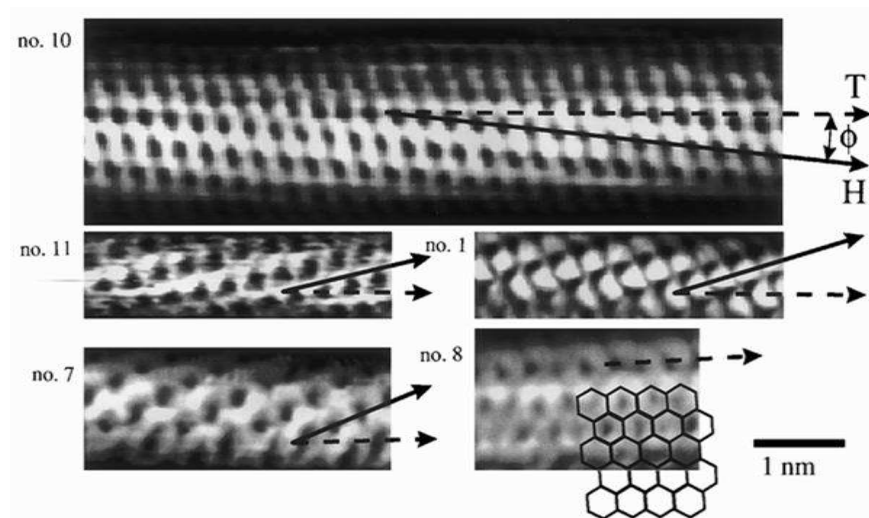


**Figura 1.4.** Celda unidad hexagonal cuya repetición en las diferentes direcciones genera los distintos tipos de nanotubos la figura muestra los vectores definidos por los índices (n, m).

Cualquier vector que conecte dos posiciones equivalentes en una lámina de grafeno imaginaria (de base hexagonal) denota la posición relativa de un par de átomos en la lámina de grafeno, (ver Figura 1.4). Usando los índices (n, m) y dos vectores de la base hexagonal “a” y “b” como los que se muestran en la Figura 1.4 se define el ángulo quiral ( $\theta$ ), como ángulo formado entre el vector quiral y la dirección zigzag ( $\theta=0$ ). Se pueden generar tres tipos distintos de nanotubos por el enrollamiento de la lámina de grafeno, como muestra la Figura 1.5. Los nanotubos aquirales que son, los zig-zag ( $m=0, n>0$ ) y los “armchair” ( $n=m$ ), corresponden respectivamente a los ángulos de  $\theta=0$  y  $30^\circ$ ; y los nanotubos quirales ( $0 < m, 0 < n$ ) corresponden a ángulos entre  $0$  y  $30^\circ$ .<sup>21-23</sup>

Existen numerosos cálculos teóricos que demuestran que las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono son muy sensibles a las diferentes estructuras geométricas.<sup>24,25</sup>

Mediante microscopía de efecto túnel de ultra alto vacío (UHV-STM) es posible observar las diferentes estructuras de nanotubos de carbono con diferentes índices de quiralidad.

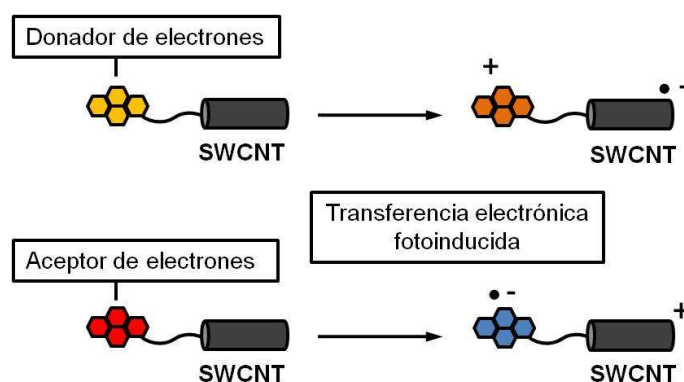


**Figura 1.5.** Imágenes de SWCNT obtenidas mediante UHV-STM. El patrón hexagonal que se observa en la superficie cilíndrica permite la identificación de la quiralidad del nanotubo. Las flechas discontinuas indican la dirección del eje del nanotubo **T**, mientras que las flechas continuas indican la dirección del hexágono vecino más próximo **H**. Los nanotubos N° 10, 11 y 1 son quirales, mientras que los nanotubos N° 7 y 8 tienen estructuras zig-zag y armchair respectivamente. El nanotubo N° 10 tiene un ángulo de quiralidad  $\Phi = 7^\circ$  y un diámetro  $d = 1.3$  nm, que se corresponde con los índices (11,7). Una red hexagonal está dibujada encima de la imagen N° 8 para mostrar la estructura tipo armchair (no quiral).

Tras su descubrimiento y como era de esperar se ha desarrollado un gran esfuerzo investigador encaminado a la síntesis de forma controlada de los SWCNT, al estudio de sus propiedades, modificación y funcionalización de los mismos. Así, se ha establecido que los nanotubos de carbono se encuentran entre los materiales que exhiben valores para los módulos de Young más elevados, pudiendo resistir elevadas presiones sin que se produzca la ruptura de los mismos. Especial interés han despertado las propiedades electrónicas de los SWCNT. Así, dependiendo del plegamiento de la lámina de grafeno los SWCNT son considerados como materiales

conductores o semiconductores. Estas propiedades junto con su morfología caracterizada por una alta relación entre longitud y diámetro determinan que los SWCNT sean materiales ideales en nanoelectrónica.

Por lo que respecta a las aplicaciones en microelectrónica de los SWCNT, sería altamente deseable poder introducir respuesta en las propiedades de éstos como consecuencia de estímulos externos. Esto se puede conseguir mediante la funcionalización de los nanotubos de carbono de manera que éstos se encuentren en contacto íntimo con las unidades que introducen la respuesta y al producirse la variación en estas unidades, se produzca la alteración de alguna propiedad del material. Esta línea de investigación encaminada a la funcionalización de nanotubos ha sido desarrollada tomando como fuente de inspiración los trabajos llevados a cabo en fullerenos. De hecho, una información que resulta de gran utilidad es siempre la comparación de las propiedades de derivados de SWCNT con las de sus análogos de fullerenos. En este sentido es importante hacer notar que debido a la baja energía de los orbitales HOMO y LUMO los fullerenos actúan exclusivamente como compuestos aceptores de electrones siendo capaces de aceptar con relativa facilidad hasta 6 electrones en etapas consecutivas. En contraste y debido a su carácter semiconductor, los SWCNT podrían actuar tanto como donadores de electrones frente a compuestos aceptores, como aceptores frente a compuestos donadores. El Esquema 1.1 resume la potencial capacidad de los SWCNT para actuar como aceptor o donador de electrones dependiendo de las condiciones y las moléculas con las que interactúen.

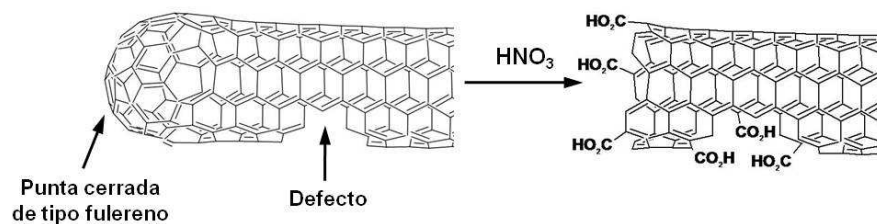


**Esquema 1.1.** Diferentes posibilidades de interacción de los SWCNT con compuestos electrón-donadores o electrón-aceptores desde su estado excitado.

Otra diferencia fundamental entre los fullerenos y los SWCNT es que mientras que los primeros son compuestos moleculares constituidos por un número definido de átomos de carbono, los segundos son considerados materiales puesto que dependiendo de la longitud de los mismos y de su diámetro el número de átomos de carbono presentes varía. De hecho, las muestras de SWCNT pueden considerarse como constituidas por una dispersión de nanotubos de diferente plegamiento, diámetro y longitud. Esta heterogeneidad en las entidades presentes en una muestra es lo que diferencia un material de un compuesto molecular. En el caso de los SWCNT la elevada relación de aspecto es responsable de algunas de sus propiedades. Entre ellas una de las más destacables es su tendencia a formar aglomerados de nanotubos donde las fuerzas de Van der Waals a lo largo de las paredes junto con la hidrofobicidad de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  hacen que tanto en estado sólido como en suspensión en la mayoría de disolventes los SWCNT se encuentren formando agregados de entre 10-20 nanotubos. Este fenómeno de agregación junto con las elevadas longitudes y peso de los SWCNT hacen que estos materiales sean difíciles de dispersar en la mayoría de disolventes, siendo esta otra diferencia destacable con los fullerenos, los cuales son solubles en algunos disolventes orgánicos.

Con el objetivo de facilitar la dispersión de los SWCNT en medios líquidos a la vez que purificar los mismos de partículas inorgánicas empleadas en la preparación de los SWCNT se han descrito una serie de procedimientos de purificación y corte que básicamente consisten en el tratamiento de las muestras de SWCNT con medios fuertemente ácidos y oxidantes. Estos tratamientos oxidativos en medio ácido no solo producen la disolución de nanopartículas metálicas que puedan impurificar los SWCNT sino que además producen una reducción notable en la longitud de los mismos (corte). Este proceso de "acortamiento" de los SWCNT tiene lugar por degradación oxidativa de los enlaces C-C, que tiene lugar principalmente en los defectos y extremos de los SWCNT. El Esquema 1.2 ilustra el proceso de degradación oxidativa de un SWCNT que produce el acortamiento de los mismos. La consecuencia colateral de este acortamiento es la generación de una elevada población de grupos carboxílicos los cuales aumentan la afinidad por disolventes polares y además permiten desarrollar una estrategia de funcionalización basada en la reactividad de los mismos.





**Esquema 1.2.** Proceso de formación de ácidos carboxílicos por oxidación de las puntas y defectos de la pared grafénica del nanotubo de carbono.

Desde su descubrimiento se ha desarrollado una intensa actividad científica relacionada a la síntesis y propiedades de los SWCNT, así como también de sus aplicaciones en varias áreas de la ciencia. De hecho, los SWCNT representan uno de los mejores ejemplos de nanoestructuras, que han contribuido considerablemente al progreso de la síntesis química de nuevos materiales. Es importante destacar, que los SWCNT poseen una composición química y configuración atómica sencilla. Sin embargo, dentro los nanomateriales conocidos hasta hoy día los SWCNT exhiben posiblemente, la más vasta diversidad y riqueza en relación a sus estructuras y propiedades intrínsecas. Es decir, existe un gran número de posibilidades en los tipos de moléculas de SWCNT que pueden ser obtenidos, ya que cada SWCNT puede presentar propiedades físicas distintas a otros SWCNT preparados en condiciones diferentes. En este sentido, la síntesis controlada de nanotubos de carbono abre interesantes oportunidades en el campo de la nanotecnología, dado que es una forma de controlar también sus propiedades eléctricas y mecánicas. Además, la funcionalización química de los SWCNT permite su empleo como catalizadores, sensores moleculares y además poseer actividad en sistemas biológicos.<sup>26, 27</sup>

### 1.3.3. Propiedades de los nanotubos.

#### Propiedades eléctricas.

Los nanotubos se caracterizan por presentar una gran complejidad electrónica, si tenemos en cuenta las reglas cuánticas que rigen la conductividad eléctrica con el

tamaño y la geometría de éstos. Estas estructuras pueden exhibir, desde un punto de vista eléctrico, un amplio margen de comportamiento, comenzando por el comportamiento semiconductor hasta presentar, en algunos casos, una elevada conductividad. Parece que la conductividad en los nanotubos de carbono está controlada por parámetros tales como su diámetro, torsión (quiralidad) y el número de capas de su composición. Así, por ejemplo, existen nanotubos rectos (armchair y zigzag) en los que las disposiciones hexagonales en las partes extremas del tubo, son siempre paralelas al eje. En el caso de los nanotubos quirales, los hexágonos tienen un cierto ángulo con respecto al eje del tubo y este tipo de conformación dificulta el paso de los electrones a los estados o bandas de conducción, por lo que, aproximadamente, tan sólo un tercio de los nanotubos presenta conductividad apreciable en función del ángulo de torsión. Hay que destacar que los nanotubos con elevada conductividad se podrían utilizar para el estudio de efectos cuánticos fundamentales en una dimensión, así como para la búsqueda de aplicaciones prácticas en la informática cuántica molecular. Esto es debido a que pueden actuar como “conductores cuánticos”, es decir, si se representa el voltaje, o diferencia de potencial frente a la intensidad de corriente no se obtiene una línea recta, sino escalonada. En cuanto a la capacidad para transportar corriente, se sabe que los nanotubos de carbono pueden llegar a cantidades de, aproximadamente, mil millones de  $A/cm^2$ , mientras que los hilos de cobre convencionales se funden al llegar a densidades de corriente del orden del millón de  $A/cm^2$ . Conviene precisar que todas estas propiedades no dependen de la longitud del nanotubo, a diferencia de lo que ocurre en los metales.

### **Propiedades mecánicas**

Si las propiedades eléctricas son, de por sí, sorprendentes, las propiedades mecánicas pueden llegar a serlo aún más. La estabilidad y robustez de los enlaces entre los átomos de carbono, del tipo  $sp^2$ , les proporciona la capacidad de ser la fibra más resistente conocida. Por otro lado, fuerzas de deformación intensas provocan la deformación notable de los nanotubos los cuales se mantienen en un régimen elástico. El módulo de Young de los nanotubos podría llegar a oscilar entre 1,3 y 1,8 terapascuales. Este dato implica que un cable de  $1\text{ cm}^2$  de grosor formado por nanotubos podría aguantar un peso de unas 1.500 toneladas. Por comparación, un cable equivalente del mejor acero conocido puede soportar 20 toneladas.

Además, estas propiedades mecánicas podrían mejorarse: por ejemplo en los SWNTs (*Single Walled NanoTubes* o Nanotubos de pared simple), uniendo varios nanotubos en haces o cuerdas. En otros términos, los nanotubos resisten fuerzas de gran magnitud deformándose drásticamente para volver posteriormente a su forma original tras usar el esfuerzo.

### Propiedades térmicas

Algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como  $6.000 \text{ W mK}^{-1}$  a temperatura ambiente. En contraste, las nanopartículas de diamante transmiten  $3.320 \text{ W mK}^{-1}$ . Asimismo, los nanotubos de carbono son enormemente estables térmicamente, resistiendo sin descomponer temperaturas de  $2.800 \text{ }^\circ\text{C}$  en el vacío y  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  en el aire. Las propiedades térmicas de los nanotubos pueden modificarse encapsulando metales o incluso gases en su interior.

### 1.3.4. Interacción de los nanotubos con la radiación electromagnética.

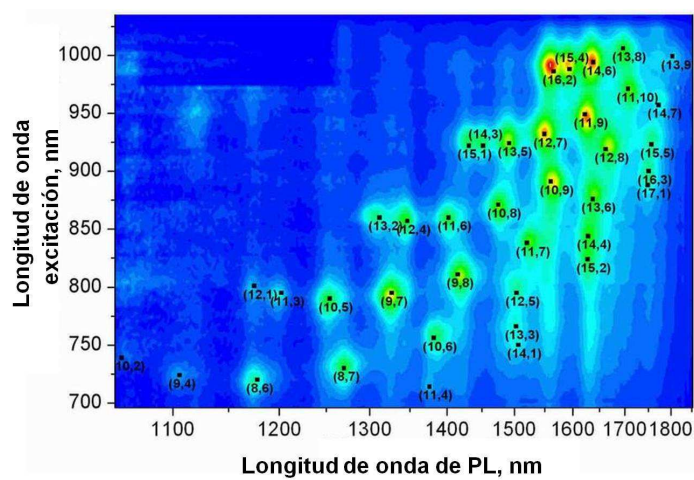
Los dispositivos optoelectrónicos convierten la luz en respuesta de cualquier tipo debida a separación de cargas y campos eléctricos. Los elementos clave en este tipo de dispositivos serían antenas que absorben los fotones de frecuencias correspondientes al rango visible. Se ha observado que **los nanotubos de carbono al ser iluminados con luz visible generan corrientes eléctricas**. Al incidir los fotones sobre el nanotubo se separan las cargas positivas y negativas generando así campos eléctricos inducidos. Aparte de su utilidad en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, los elementos que actúan como antenas de luz visible podrían utilizarse para la construcción de generadores fotovoltaicos muy eficientes.

El efecto inverso también se ha demostrado: **si se inyectan cargas positivas y negativas en un nanotubo, al recombinarse se produce emisión de luz**. Mientras la electrónica funciona con corrientes de electrones, la fotónica es la ciencia y la tecnología encargadas de generar y procesar corrientes de fotones, principalmente en el espectro **visible** y en el **infrarrojo** cercano.

Las principales propiedades ópticas de los nanotubos de carbono en las que se basarán nuevas aplicaciones fotónicas son:

- 1.- Presentan fotoluminiscencia.
- 2.- Son absorbentes saturables de luz.

La **fotoluminiscencia** (emisión de luz como consecuencia de la absorción previa de ciertas radiaciones) es una técnica ampliamente utilizada para investigar la estructura electrónica de los nanotubos de carbono. A diferencia de lo que ocurre con otras moléculas individuales, en el caso de los SWCNT, la fotoluminiscencia no presenta fluctuaciones de intensidad ni de espectro a temperatura ambiente. La fotoluminiscencia de los nanotubos de carbono depende en gran medida de la quiralidad del nanotubo (ver Figura 1.6).<sup>28</sup>



**Figura 1.6.** Mapa de fotoluminiscencia (PL) en función de la longitud de onda de excitación, de nanotubos de carbono de pared simple. Los índices (n, m) identifican cada tipo de nanotubos semiconductores. Las medidas de fotoluminiscencia no detectan nanotubos con  $n = m$  ó  $m = 0$ .

Por otro lado, los nanotubos de carbono son **absorbentes saturables** de luz. Esto significa que, cuando la intensidad de la luz incidente supera cierto umbral, su absorción óptica decrece a medida que aumenta la intensidad de la luz que los ilumina de forma que se vuelven transparentes cuando dicha intensidad es suficientemente grande. La eficiencia del efecto de absorción saturable depende de la longitud de onda de la luz incidente. El espectro para el cual los nanotubos de carbono se comportan como absorbentes saturables depende del diámetro del nanotubo. Así, se ha probado

experimentalmente que la absorción saturable de SWCNT tiene lugar en el infrarrojo cercano (~1550 nm), que es la zona del espectro que se utiliza normalmente para las comunicaciones ópticas.

El uso de los nanotubos de carbono como absorbentes saturables presenta ciertas ventajas frente a otras tecnologías ya existentes que utilizan semiconductores. Entre ellas destacan las siguientes: gran resistencia al daño, potencial bajo costo, dimensiones nanométricas y forma compacta.

### **1.4. Nanopartículas de diamante.**

Una nanopartícula es una partícula submicroscópica con una dimensión menor que 100 nm. Cuatro son las principales clases en las que en general son clasificados los nanomateriales:

- 1.- Materiales de base de carbón: con formas esféricas, elipsoidales o tubulares. Sus propiedades fundamentales son su reducido peso y su mayor dureza, elasticidad y conductividad eléctrica.
- 2.- Materiales constituidos por metales: pueden ser puntos cuánticos o nanopartículas de oro, plata o de metales de transición como el dióxido de titanio.
- 3.- Materiales orgánicos poliméricos como los dendrímeros: son un tipo de polímeros nanométricos en el que unas ramas crecen a partir de otras y así sucesivamente; las terminaciones de cada cadena de ramas pueden diseñarse para ejecutar funciones químicas específicas.
- 4.- Composites: combinan cierto tipo de nanopartículas con otras o con materiales de mayor dimensión; el caso de nanopartículas de algún tipo de arcilla incluidas en un material polimérico es un ejemplo de uso extendido.

Teniendo en cuenta la amplitud de la definición son muchos los diversos tipos de nanopartículas que se han preparado y se han investigado durante años. Probablemente uno de los materiales más prometedores sean las nanopartículas de

diamante. Existen muchas referencias sobre películas de diamante nanocristalino que presentan propiedades químicas, mecánicas, y electrónicas muy especiales y de gran utilidad.<sup>29</sup>

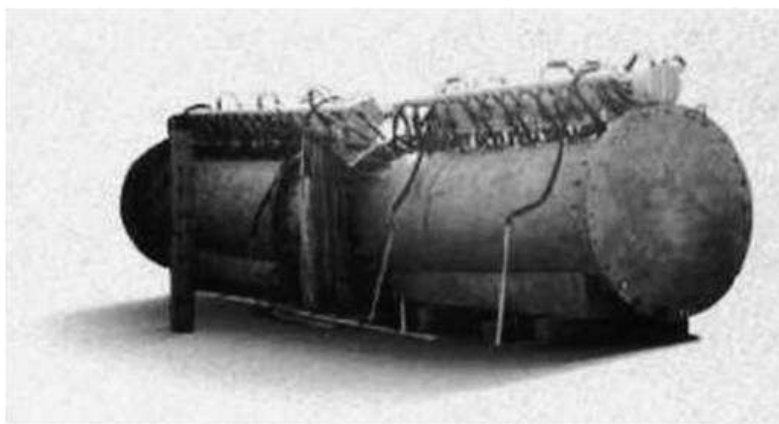
La primera descripción de las nanopartículas de diamante se remonta a los años 60 y fue realizada por investigadores rusos, que exploraban la composición de los residuos de detonaciones de explosivos en recipientes cerrados.<sup>29</sup> Esta investigación relacionada con el campo militar permaneció encubierta durante muchos años, y solamente a finales de los 80 una comunidad de científicos más amplia mostraba interés por este material.

### 1.4.1. Preparación de nanopartículas de diamante.

Existen varias formas de sintetizar u obtener nanopartículas de diamante:

- 1.- A partir de grafito mediante la aplicación de una enorme presión generada en una explosión produciendo una onda de choque.<sup>30, 31</sup> Esta elevada presión junto con la aplicación de calor en condiciones anaerobias produce nanocristales sinterizados recubiertos de material grafitico. Las propiedades de este material se asemejan a las del diamante negro policristalino que se encuentra en la naturaleza.
- 2.- Por deposición química de vapor (CVD) con la que se obtienen nanopartículas de diamante de tamaño menor a 500 nm.
- 3.- Mediante molienda de microdiamantes naturales sintéticos de donde se puede extraer un producto final que consiste en nanopartículas de diamante de 100 nm de tamaño medio.
- 4.- Por detonación (siendo éste el método más empleado) de explosivos en reactores cerrados.<sup>32</sup> En un contenedor cerrado, la detonación de mezclas explosivas genera un hollín producto de la explosión, debido a la deficiencia de oxígeno y a la combustión incompleta.<sup>32</sup> Generalmente se utiliza una mezcla de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) y ciclonita también conocida como T4 (ciclo-trimetilen trinitramina), esta última contribuyendo a aportar la mayor parte de la energía y el TNT produciendo la mayor parte del hollín.<sup>32</sup> Dentro de la onda de detonación que pasa a través de este reactor, la presión y la temperatura son tan elevadas como para formar el diamante (ver Figura 1.7). El tamaño de las nanopartículas (5 nm) está limitado por la duración del proceso de detonación. Estas partículas primarias son cubiertas por material carbonoso amorfo

("soot matter") a medida que la formación del hollín continúa incluso después de que la presión haya bajado de forma considerable. Por lo tanto, para obtener el diamante libre de impurezas es necesaria una purificación cuidadosa. Normalmente se utilizan ácidos minerales oxidantes.<sup>33</sup> El hollín purificado procedente de la detonación contiene hasta un 98% en carbono, con trazas de hidrógeno, oxígeno, y nitrógeno. El proceso se ha escalado hasta la obtención de cantidades industriales de "diamante de detonación", y el material está disponible de forma comercial.<sup>32</sup>



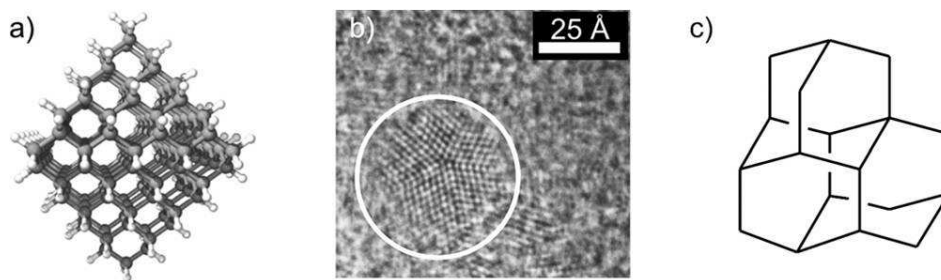
**Figura 1.7.** Reactor de escala industrial para la síntesis de nanopartículas de diamante mediante detonación.

### 1.4.2. Estructura de las nanopartículas de diamante.

Aunque no existen fuentes naturales de las que obtener nanopartículas de diamante, se ha propuesto que las partículas nanoscópicas de diamante son la causa de una absorción de luz característica del polvo interestelar.<sup>34-36</sup> En algunas condritas (meteoritos no metálicos o rocosos), se han observado estructuras nanoscópicas con estructura de diamante (ver Figura 1.8 b). Estas nanopartículas de diamante son mucho más antiguas que nuestro sistema solar y pueden proporcionar información muy valiosa sobre la formación de estrellas y las reacciones que ocurren en ellas.

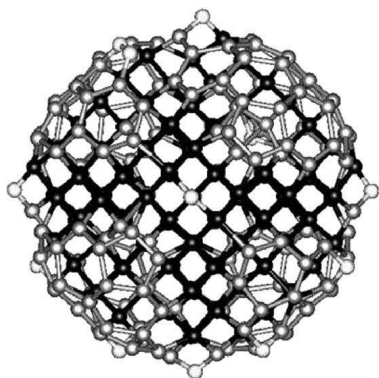
Recientemente, se ha encontrado otra clase de compuestos relacionados con el diamante de dimensiones sub-nanométricas: los diamonoides, aislados del petróleo (ver Figura 1.8 c).<sup>37</sup> Estos compuestos, consisten en varias unidades de adamantano y

poseen características muy interesantes que pueden servir como modelos moleculares para el diamante.



**Figura 1.8.** (a) Modelo octaédrico de nanopartícula de diamante, (b) diamante meteórico con unión interpartícula por compartición de átomos de carbono,<sup>3</sup> (c) trimantano, una molécula diamonoide.

Se ha demostrado mediante química computacional que el *bucky-diamante* (una base de nanopartícula de diamante con una cáscara de fullereno, ver Figura 1.9) sería el puente de unión entre los fullerenos y nanopartículas de diamante, pudiendo coexistir los fullerenos (500-900 átomos) y las formas nanoscópicas de diamante de un tamaño determinado (1350-1850 átomos).<sup>38, 39</sup> Por encima de los 1120 átomos de carbono una hibridación  $sp^3$  de la capa que recubre la nanopartícula parece ser más estable que una hibridación  $sp^2$  independientemente de la superficie de la estructura.<sup>38</sup>



**Figura 1.9.** Geometría optimizada de la estructura de un *bucky-diamante* con estructura superficial gráfica.<sup>53</sup>

Como se ha comentado anteriormente dependiendo del método de producción las

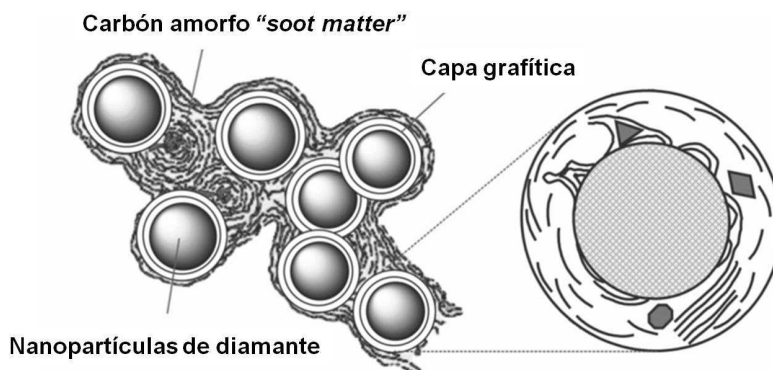


nanopartículas de diamante muestran diferencias en su tamaño. Las muestras aisladas de la molienda de microdiamantes sintéticos muestran nanopartículas de “gran tamaño” con una distribución promedio en torno a 50 nm.<sup>40</sup>

Por otra parte, el tamaño y la distribución de tamaños de las nanopartículas producidas mediante ondas de choque depende de la granulometría del material original.<sup>33, 41</sup>

Las nanopartículas de diamante obtenidas mediante detonación consisten generalmente en partículas monodispersas con un tamaño que oscila entre 7-10 nm.<sup>32, 33, 42</sup> Esta uniformidad se debe a varios factores experimentales y termodinámicos: el límite superior en tamaño de las partículas se controla por la duración de la onda expansiva de la detonación que se propaga en la cámara de la reacción (ver Figura 1.7). Solamente durante este período la presión alcanzada es la suficiente para formar las nanopartículas de diamante a partir de carbón amorfo.<sup>32, 33, 42</sup> Cuando cae la presión y con una temperatura todavía elevada, se presentan las condiciones adecuadas para la formación del material grafitico que acaba recubriendo las nanopartículas de diamante. Por lo tanto, el enfriamiento rápido del reactor después de la detonación es de gran importancia para conseguir muestras de elevada pureza.

La superficie de las nanopartículas recién sintetizadas muestra características diferentes dependiendo del método de producción. Las producidas mediante ondas de choque tienen una superficie muy grafitizada. En el caso de las nanopartículas de diamante obtenidas por detonación, generalmente presentan grupos oxigenados en su superficie.<sup>42-47</sup> Además de estos grupos funcionales, la superficie de las nanopartículas de diamante contiene generalmente cierta cantidad de material grafitico (ver Figura 1.9).<sup>32, 33, 42, 48</sup>



**Figura 1.9.** Modelo de la posible estructura y aglomeración de nanopartículas de diamante obtenidas mediante detonación.

Los grupos funcionales superficiales desempeñan un papel importante en el alto grado de aglomeración de las nanopartículas de diamante obtenidas por detonación. La unión interpartícula por compartición de átomos de carbono o por enlace covalente de los grupos superficiales da lugar a la unión covalente de las nanopartículas y, por lo tanto, la formación de aglomerados cuyos tamaños varían desde varios cientos de nanómetros hasta micras.<sup>49, 50</sup>

### **1.4.3. Implicaciones medioambientales de las nanopartículas de diamante.**

En un capítulo de la presente Tesis Doctoral vamos a describir la capacidad de las nanopartículas de diamante para atravesar la membrana y producir cambios en el metabolismo celular. En general, existe mucho interés en establecer y conocer en mayor detalle cuáles son las implicaciones y riesgos que se afrontan para el medio ambiente cuando se emplean nanopartículas.

Se ha señalado que la capacidad de las nanopartículas de atravesar membranas podría suponer graves peligros debido a su potencialmente elevado grado de toxicidad. Las implicaciones ambientales en relación con dicha toxicidad y con la **biodegradabilidad** que supone **el manejo y formación** de las nanopartículas y los efectos de éstas en la salud de especies vegetales y animales (incluyendo la humana), a corto y medio plazo, deben ser cuidadosamente evaluadas puesto que se estima que podrían interferir en las funciones vitales. La **bioacumulación y persistencia** de las nanopartículas a lo largo de la cadena alimentaria es también un factor a tener en cuenta.

El asunto es complejo dado que en el conocimiento sobre las propiedades y efectos de las nanopartículas es todavía limitado. En particular cabe destacar:

- (a) la insuficiente definición del tamaño en el que las propiedades cambian desde las comunes de los materiales, a las específicas de nanopartículas.

- (b) el conocimiento limitado acerca de esas propiedades específicas de la nanoescala.
- (c) el casi nulo conocimiento de las implicaciones de la interacción de las nanoestructuras con el medio natural y los seres vivos.

Para ello es necesario determinar de modo general y particular las características de los nanomateriales en interacción con el medio natural (y consecuencias de sus posibles transformaciones). Entre los aspectos que merecen ser estudiados se incluyen: los mecanismos de transporte o movimiento en aire, tierra y agua y su capacidad de difusión, de aglomeración, de deposición húmeda y seca, las propiedades gravitacionales de las nanopartículas; su reactividad con moléculas o nanopartículas naturales y cómo ello afecta a su toxicidad y su capacidad de inducir en condiciones anaeróbicas o aeróbicas reacciones fotocatalizadas.

La Royal Society destacaba en 2004 que "la evidencia sugiere que por lo menos algunas nanopartículas manufacturadas serán más tóxicas por unidad de masa que aquellas de la misma naturaleza pero de mayor dimensión. Esta toxicidad está relacionada con el área superficial de las nanopartículas y con su reactividad química".

Tal reactividad química de la superficie de las nanopartículas debe ser de gran consideración ambiental, pues se piensa que las enzimas naturales presentes en el ambiente pueden cambiar las propiedades de la superficie de las nanopartículas, y convertirse en coloides. Estas nanopartículas con características coloidales podrían ser ideales para la difusión a larga distancia de material tóxico, como contaminantes hidrofóbicos y metales pesados, por ejemplo al reaccionar con moléculas mayores pero de menos movilidad, como las contenidas en fertilizantes y pesticidas.

### **1.5. Funcionalización de nanomateriales con base de carbono.**

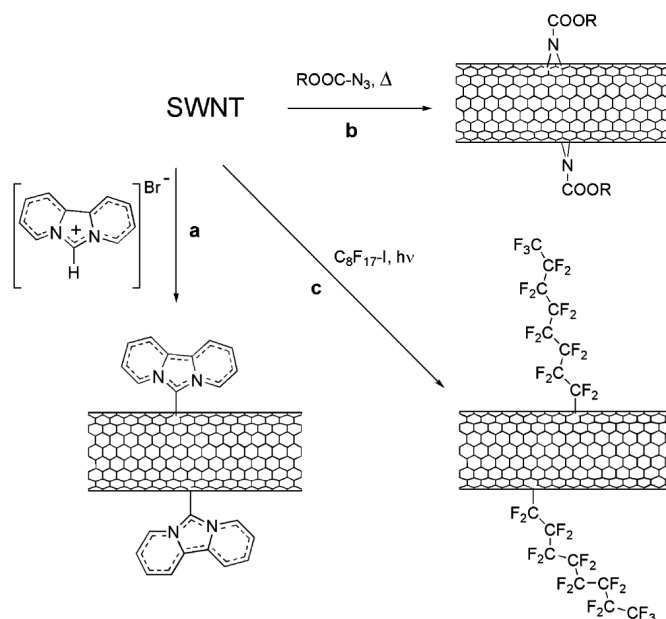
#### **1.5.1. Funcionalización de SWCNT.**

Existen básicamente dos estrategias diferentes para la funcionalización de SWCNT según se persiga la unión covalente o no covalente de los mismos. Aunque los trabajos donde los SWCNT han sido modificados mediante la formación de complejos y agregados con las paredes gráficas de los SWCNT indican como principal ventaja la no alteración ni daño de la pared de grafeno, el hecho de que esta estrategia requiera la

interacción de un elevado porcentaje de la pared de grafeno con una molécula o polímero, supone de hecho una modificación sustancial en las propiedades conductoras y electrónicas de éstas. Así, se ha descrito que compuestos aromáticos policíclicos planos tales como el pireno y complejos metálicos de geometría adecuada tales como las porfirinas metálicas forman complejos de elevada constante de asociación con las paredes de grafeno del nanotubo.<sup>51</sup> La formación de estas entidades supramoleculares conduce a la desagregación de los aglomerados de SWCNT, los cuales aparecen como tubos “individuales” cuando el porcentaje de modificación es elevado. Igualmente se ha descrito que el almidón y otros biopolímeros y polímeros sintéticos se asocian con los SWCNT sin que existan entre ellos uniones covalentes, produciendo la solubilización de los materiales resultantes en diferentes medios.<sup>52</sup>

Frente a la funcionalización de SWCNT no covalente, la estrategia seguida en los capítulos 2, 3 y 4 se basa en la funcionalización covalente de los SWCNT, puesto que ésta produce la unión irreversible de la subunidad modificadora y los SWCNT independientemente de la naturaleza del medio. De hecho, la unión no covalente que se ha comentado en el parrafo anterior puede ser reversible si el equilibrio de formación del aducto es desplazado debido a las condiciones como la naturaleza del medio y/o la presencia de otros compuestos que posea gran afinidad por algún componente de los que forman el complejo.

Por lo que respecta a la funcionalización covalente existen a su vez dos estrategias diferenciadas. Una de ellas se basa en la reactividad de la pared de grafeno mediante reacciones de cicloadición o de ataque radicalario electrofílico.<sup>19</sup> El esquema 1.3 presenta algunas reacciones de uso general para la funcionalización covalente de SWCNT mediante ataque a las paredes de grafeno.



**Esquema 1.3.** Ejemplos de reacciones de derivatización a través de la pared gráfica del nanotubo: (a) adición de carbenos; (b) funcionalización con nitrenos; y (c) adición fotoinducida de radicales perfluoroalquilo.

Aunque la funcionalización *via* pared de grafeno puede conducir a materiales con un elevado porcentaje de grupos modificadores, el principal inconveniente que presentan las rutas sintéticas basadas en ella es el daño que producen sobre la estructura del SWCNT que se refleja en una disminución de la conductividad y las propiedades electrónicas de los SWCNT.<sup>53</sup>

Por este motivo, en la presente tesis doctoral hemos preferido usar otra reactividad basada en la funcionalización de los grupos carboxílicos. Esta estrategia presenta como ventaja el no producir un daño adicional a las paredes de grafeno, pero puede estar limitada por la baja densidad de grupos carboxilo que puedan estar presentes en el material, así como por la posibilidad de hidrólisis de los elementos de funcionalización si el medio contiene ácidos o bases que promuevan este tipo de reacciones. Sin embargo, la formación de enlaces amida y el empleo de los materiales en ausencia de ácidos o bases a temperatura moderada son condiciones habituales en la mayoría de aplicaciones en nanotecnología y por tanto este tipo de funcionalización sería compatible con la mayoría de usos y aplicaciones de estos materiales. Por otro

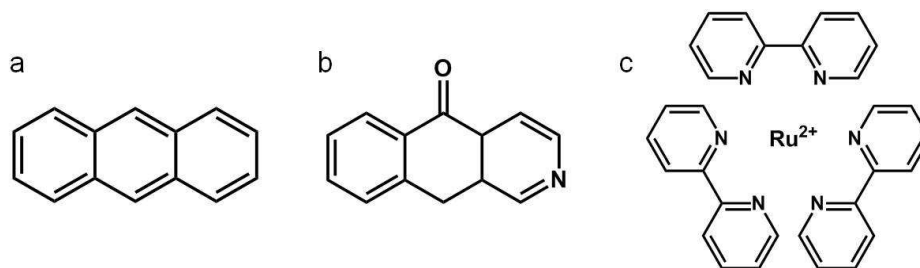
lado, la densidad de grupos carboxilo aumenta notablemente cuando, con anterioridad a la funcionalización, los materiales son sometidos a un pretratamiento para efectuar su purificación y acortamiento. De esta manera la funcionalización a través de grupos carboxílicos permite conseguir derivados de SWCNT donde las subunidades modificadoras pueden llegar a ser en torno a un 5 % en peso.

En la primera parte de la presente tesis doctoral nuestro interés se ha centrado en la preparación de materiales con base de SWCNT que posean fotorespuesta. Frente a otro tipo de estímulos externos tales como agentes químicos, estímulo electroquímico, térmico, etc...el empleo de la luz para generar una respuesta posee las ventajas de presentar resolución espacial y temporal por lo que mediante un pulso de corta duración de luz dirigido a una zona del material, es posible conseguir respuesta en ese instante sin que otras zonas del material se vean afectadas y sin que el estímulo impida la repetición de ciclos con una cadencia temporal adecuada. Por otra parte, la luz como estímulo externo no requiere reactivos químicos, no genera residuos y puede ser selectiva en la excitación de un cromóforo en particular, en presencia de otros que no absorban a la longitud de onda de excitación. El Esquema 1.4 ilustra las ventajas de la excitación fotoquímica frente a otro tipo de estímulos externos para conseguir respuestas en un material.



**Esquema 1.4.** Ventajas de la luz como estímulo externo para producir un efecto en materiales con fotorespuesta.

Además el empleo de la luz como estímulo externo es de gran relevancia aplicada ya que dispositivos como células fotoeléctricas, sistemas de almacenamiento de información, relays, dispositivos para aprovechamiento de energía solar (células fotovoltaicas), fotolitografía y otros dispositivos de interés se basan en materiales fotoactivos. En la presente tesis doctoral hemos elegido para la funcionalización de SWCNT tres cromóforos cuya fotoquímica ha sido ampliamente estudiada para las moléculas base en disolución así como en medios heterogéneos. La Figura 1.10 muestra la estructura de los tres compuestos base que mediante funcionalización adecuada sin alterar sus propiedades fotoquímicas van a ser introducidos en las puntas y defectos de los SWCNT.



**Figura 1.10.** Estructuras de a) antraceno, b) 2-azaxantona y c)  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

Tal como se describirá en el apartado de objetivos, la presente memoria describe la preparación de estos materiales basados en nanotubos de carbono funcionalizados así como el estudio de las propiedades fotoquímicas básicas. El estudio de los estados excitados y los fenómenos fotofísicos que originan podrían ser de utilidad posteriormente para el desarrollo de materiales análogos que pudiesen tener un interés aplicado.

### 1.5.2. Funcionalización de npD.

Dependiendo del método de síntesis las nanopartículas de diamante poseen diversas características. Los materiales obtenidos a partir de diamante micrométrico o por CVD están generalmente menos funcionalizados y no contienen cantidades considerables de carbón amorfo o grafito, mientras que las estructuras de las partículas obtenidas mediante onda expansiva y el diamante de detonación son más complejas. Debido a la transformación del material grafito en el caso de la síntesis por onda de choque, el material resultante consiste en estructuras policristalinas firmemente sinterizadas.<sup>32</sup> Por lo tanto es bastante difícil liberar las nanopartículas de diamante de este material sinterizado. A diferencia de este método, el diamante obtenido por detonación se produce directamente del explosivo y el porcentaje de carbono  $\text{sp}^2$  es más pequeña. En un experimento cuidadosamente diseñado, el porcentaje de diamante contenido en el hollín obtenido directamente de la detonación puede llegar a ser hasta del 80% de la masa total.<sup>32, 33</sup> El 20% restante consiste en material grafito y material carbonoso amorfo. Esta fracción de material grafito presente en las muestras dan como resultado una asociación muy fuerte de las partículas primarias de diamante. Este material debería poder ser eliminado por



tratamiento con ácidos oxidantes, ya que la reactividad del carbono  $sp^2$  es más alta que la del diamante.

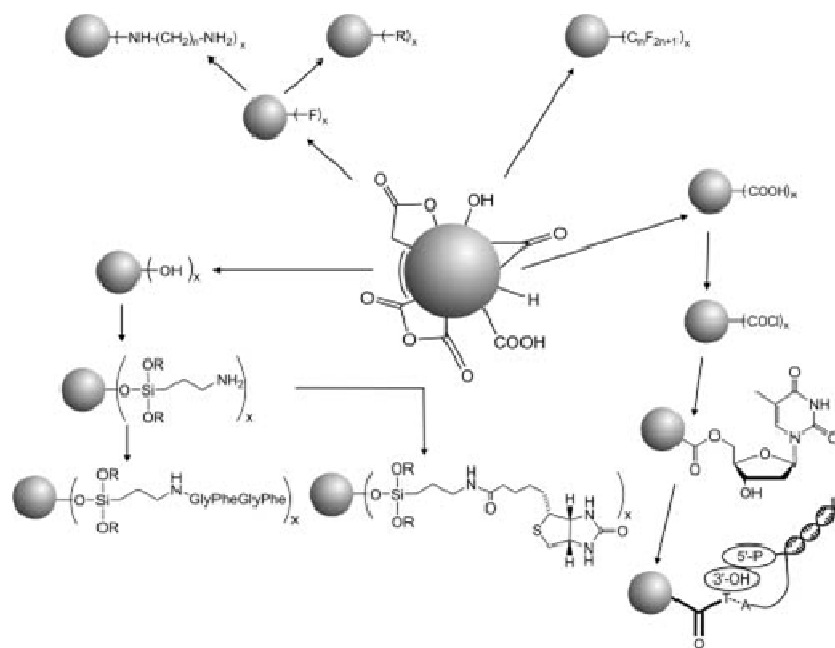
La superficie y posiblemente también el interior de las nanopartículas generadas por detonación esta cubierta por una gran variedad de grupos funcionales que se han identificado, por ejemplo, mediante espectroscopia de FT-IR.<sup>46</sup> Entre estos se incluyen grupos oxigenados como las lactonas, cetonas, ácidos carboxílicos y grupos hidroxilo. Parte de estos grupos funcionales dan lugar a enlaces interpartícula formando grupos éster o anhídrido.<sup>50</sup> Es por lo tanto de gran importancia conseguir una desaglomeración de estas estructuras. Se han descrito en la bibliografía varios métodos que reducen el grado de aglomeración usando modificaciones químicas y detergentes.<sup>54-59</sup> Otra opción es la destrucción mecánica de los aglomerados mediante molienda o desintegración acústica asistida con agentes abrasivos.<sup>42</sup> Ambos métodos producen una cierta desaglomeración de las nanopartículas de diamante de forma que pueden prepararse disoluciones coloidales estables en disolventes polares próticos. La interacción de estos disolventes con los grupos superficiales hidrofílicos de las nanopartículas de diamante permite la estabilización en esos medios. Además, los grupos superficiales existentes permiten la modificación superficial de las nanopartículas que, al igual que se comentó en el caso de los nanotubos, sigue dos estrategias diferentes basadas en la unión no covalente o covalente de los grupos modificadores.

### **Funcionalización no covalente.**

La interacción con los disolventes, por formación de enlaces de hidrógeno o fuerzas puramente electrostáticas es responsable de la asociación de las nanopartículas de diamante sintetizadas por detonación con varios compuestos polares con actividad biológica tales como péptidos o enzimas.<sup>60-63</sup> Tras una primera etapa de asociación no covalente se pueden llevar a cabo funcionalizaciones adicionales recubriendo de esta manera la superficie de las nanopartículas de diamante.<sup>60-63</sup> Se ha demostrado que la actividad de las mitades biológicas fijadas por adsorción se conserva y que estos materiales son prometedores en nanobiotecnología.

### Funcionalización covalente.

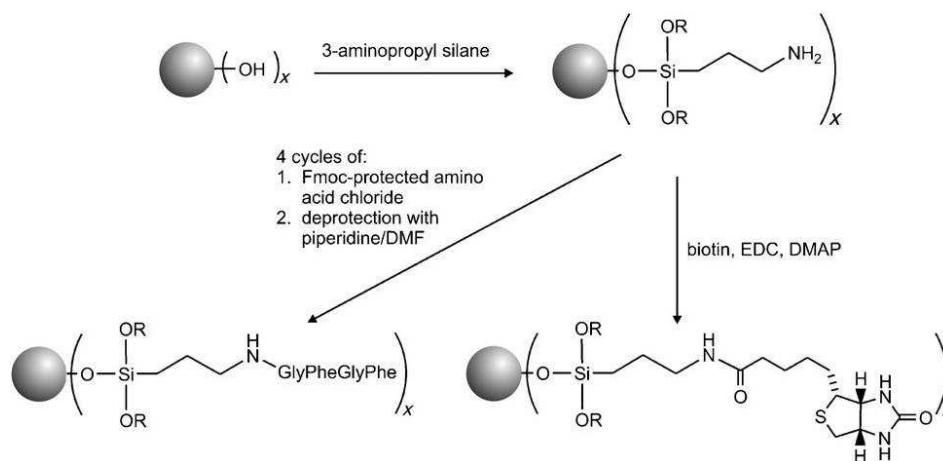
La funcionalización covalente de las nanopartículas de diamante también ha sido objeto de numerosas investigaciones. El obstáculo principal en principio es la heterogeneidad de la funcionalización superficial inicial.<sup>50</sup> Es por lo tanto necesario alcanzar una estructura superficial homogénea mediante modificaciones químicas. Existen varias opciones de pretratamiento de las nanopartículas de diamante antes de proceder a su funcionalización (ver Esquema 1.5).



**Esquema 1.5.** Ejemplos de funcionalización covalente superficial de nanopartículas de diamante y modificación posterior de los grupos amino terminales. En este ejemplo se derivatizan las nanopartículas con moléculas de biotina y con un oligopéptido.

Es posible oxidar la superficie usando condiciones fuertes (ácidos concentrados, presión, altas temperaturas, etc...) generando principalmente grupos carboxilo que pueden reaccionar posteriormente con aminas o alcoholes entre otros grupos.<sup>64</sup> **Ando** y colaboradores han utilizado estos grupos COOH después de su transformación en los respectivos cloruros de ácido para insertar timidina y anclar

subsecuentemente oligonucleótidos de ADN.<sup>15</sup> Otras aproximaciones llevan a cabo la reducción de los grupos superficiales para generar hidroxilos.<sup>54, 55</sup> En una de las funcionalizaciones más efectivas estos grupos pueden hacerse reaccionar con trialcoxisilanos o con cloruros de ácido para obtener la modificación superficial adicional (ver Esquema 1.6).<sup>42</sup>



**Esquema 1.6.** Funcionalización covalente superficial usando silanos y modificación adicional en sus grupos amino terminales. En este ejemplo se derivatizan las nanopartículas con moléculas de biotina y con un péptido. El ejemplo sirve como modelo para la posible funcionalización superficial adicional más compleja.

Este tipo de funcionalización es una de las que se utilizan en el capítulo 5 de la presente Tesis Doctoral para introducir grupos que confieren a las nanopartículas de diamante las propiedades deseadas.

La superficie de las nanopartículas de diamante también se puede modificar con diferentes radicales tales como radicales benzoilo o perfluoroalquilo.<sup>66, 67</sup> Estos radicales pueden reaccionar con todas las clases de superficies del diamante, incluyendo con las que contienen grupos oxigenados o hidrogenadas. Khabashesku y colaboradores han descrito la fluoración y la alquilación subsecuente de nanopartículas de diamante obtenidas por detonación que conduce a nanopartículas hidrófobas.<sup>68</sup>

Existen muchas opciones posibles para la modificación superficial covalente de las nanopartículas de diamante que aun no han sido exploradas como por ejemplo el anclaje covalente vía formación de enlaces C-C directamente sobre la estructura del

diamante. Esta estrategia llevaría a compuestos estables frente a la hidrólisis que es un requisito previo crucial para muchas aplicaciones.

### **1.6. Aplicaciones de los nanotubos de carbono.**

Una importante aplicación de los nanotubos, dada su gran superficie y su baja resistividad, es su uso como electrodos conductores en electroquímica, en el desarrollo de supercondensadores, dispositivos para el almacenamiento de hidrógeno y fabricación de células solares. A continuación se describen brevemente algunas de estas aplicaciones.

#### **Supercondensadores**

Un supercondensador consiste, esencialmente, en dos electrodos de carbono separados por una membrana permeable de iones sumergidos en un electrolito. La función de un supercondensador se mide en términos de la potencia y de la densidad de energía almacenada. Los SWNTs tienen la mayor relación superficie/volumen de cualquier material de carbono, de forma que sus átomos son los que forman la superficie del electrodo. Actualmente, los supercondensadores son fabricados con carbón activado, que es extremadamente poroso y con una gran área superficial. En esta clase de carbón, los poros son irregulares en tamaño y forma, reduciendo, de esta manera, la eficiencia. En cambio, los CNTs alineados verticalmente en el supercondensador poseen formas muy regulares y una anchura del orden del nanómetro a la vez que presentan una menor resistencia, incrementándose su densidad de energía.

Los supercondensadores mejorados con nanotubos (tanto de pared simple o múltiple) combinan la larga durabilidad y alta potencia de los supercondensadores comerciales con la mayor densidad de almacenamiento propia de las baterías químicas. Por tanto, pueden ser útiles en muchas aplicaciones que involucren el almacenamiento de energía.

#### **Almacenamiento de hidrógeno**

La gran superficie y estructura tubular de los SWCNT hace que puedan ser de aplicación en el almacenamiento de hidrógeno. El hidrógeno podría incorporarse a los

nanotubos por quimisorción, puesto que los enlaces de los carbonos que forman el nanotubo ofrecen capacidad hasta su saturación incorporando hidrógenos. El análisis de espectroscopia de rayos X revela una disminución de la resonancia en los enlaces C-C, y un aumento de intensidad en los enlaces C-H.

En el espectro de absorción se puede apreciar un pico correspondiente al carbono no hidrogenado, que aparece a mayor energía, y otro pico debido al carbono hidrogenado de menor energía. La proporción entre los dos picos indica la cantidad de hidrógeno absorbido. Este valor de adsorción de hidrógeno por unidad de masa es próximo al requerido para ser aceptado como un dispositivo de almacenamiento de hidrógeno en vehículos.

La capacidad de adsorción del hidrógeno depende de la estructura del nanotubo. Así, un paquete de double-walled carbon nanotubes (DWCNT) puede absorber hasta el doble de lo que hacen los SWCNT. Esto se debe a que la matriz de nanotubos presenta poros a los que pueden unirse las moléculas de H<sub>2</sub>, y que dada la accesibilidad de éstos y el mayor potencial, consecuencia del solapamiento de los orbitales moleculares por la doble pared, la energía de absorción es mucho mayor en DWCNT que en los SWCNT.

### **Células solares**

Gracias a las singulares propiedades eléctricas de los nanotubos se cree que en estos dispositivos puedan resultar eficaces en la conversión de energía solar en eléctrica.<sup>69</sup> El primer paso para construir una célula solar consiste en ensamblar nanotubos de carbono sobre un sustrato que haría las veces de electrodo, formando una fina capa. Los nanotubos obtenidos comercialmente se solubilizan en una suspensión que se transfiere a una célula de electroforesis con dos electrodos paralelos ópticamente transparentes (OTEs). Al aplicar un voltaje de corriente continua, los nanotubos en suspensión se mueven hacia el electrodo positivo. Manteniendo este voltaje durante un cierto tiempo, se consigue la deposición de una capa de SWNT sobre la superficie del electrodo. Si se prolonga el tiempo de la electroforesis se aumenta el grosor de la capa, y aplicando campos superiores a 100 V/m se obtiene un alineamiento de los nanotubos perpendicular a la superficie del electrodo.

Se pueden utilizar dos procedimientos para el uso en las celdas solares de los nanotubos. En una de ellas los nanotubos semiconductores son excitados directamente

o bien pueden ser usados como elementos conductores para mejorar el transporte de carga en los colectores de luz nanoensamblados.

En el primer caso, se está investigando con SWCNT semiconductores. Estudios recientes han confirmado que los nanotubos poseen una estructura de bandas que permite mediante excitación luminosa la formación de pares electrón-hueco y su posterior separación.<sup>70</sup> El siguiente paso es poder utilizar estos portadores para obtener una corriente, tal y como sucede en las aplicaciones fotovoltaicas de otros semiconductores. Utilizando la capa de nanotubos depositados sobre el OTE como un electrodo fotosensible se puede construir una célula fotoelectroquímica (PEC). Un electrolito se sitúa entre la capa de nanotubos de carbono del electrodo y una lámina de platino. La luz incidente excita los SWCNT y genera portadores de carga, después de lo cual se observa una generación de corriente. Ésta corriente es catódica, lo que indica que los huecos fotogenerados son acumulados en la superficie del OTE y transportados al electrodo colector por un circuito externo. El electrodo constituido por un par redox permite neutralizar las cargas de la superficie del electrodo de manera que se mantiene una fotocorriente constante. La observación de este tipo de corriente catódica supone que los SWNTs utilizados poseen propiedades de semiconductores tipo p.

La eficiencia de la fotoconversión (IPCE) se mide como la eficiencia fotón-portador y se obtiene midiendo la fotocorriente a diferentes longitudes de onda. El máximo valor obtenido por este método es del 0,15% a 400 nm, cuando lo usual en las células solares es un valor, en torno al 80-90%.<sup>71</sup> Estos resultados se pueden mejorar incorporando una lámina de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) en el OTE que incrementa el área para recolectar portadores.

En un electrodo OTE/ $\text{SnO}_2$ /SWCNT los electrones fotogenerados en los SWCNT son recogidos por los cristales de  $\text{SnO}_2$  generando una corriente anódica. Por tanto, presentan un comportamiento tipo n opuesto al de las capas de SWCNT, con el que se consigue una eficiencia en la generación de fotocorriente IPCE (*Incident Photon to Charge Carrier Efficiency*) de casi el 17%.

Otro procedimiento que está en desarrollo es la utilización de los nanotubos para el anclaje de unidades colectoras de luz nanoensambladas. Estos materiales capturan las cargas fotogeneradas en las unidades colectoras de los nanotubos de carbono y las transportan hasta la superficie del electrodo. Un ejemplo muy interesante es el material compuesto CdS-SWNT que es capaz de generar una fotocorriente a partir de luz visible con una gran eficacia. La corriente anódica que se observa confirma que

los electrones viajan desde CdS hasta el electrodo colector a través de la red de SWCNT.

Sin embargo, debido a la baja eficiencia mostrada hasta ahora, la introducción de nanotubos en celdas solares está aún en fase experimental, y es todavía necesario mejorar sensiblemente el rendimiento de estos dispositivos.

### **Transistores**

De entre las múltiples aplicaciones de los nanotubos de carbono, quizá las más interesantes se encuentren en el dominio de la electrónica, ya que éstos pueden desempeñar el mismo papel que el silicio en los dispositivos electrónicos pero a escala molecular.

Además, debido a que los avances en la industria electrónica se basan en la miniaturización de los dispositivos, lo que conlleva un aumento en el rendimiento de la velocidad de proceso y la densidad de los circuitos, parece lógico que la reducción del tamaño lleve a utilizar nanotubos de carbono en microelectrónica. Los nanotubos de carbono pueden ser utilizados para fabricar múltiples dispositivos entre los que destacan los transistores y las memorias informáticas.

### **Dispositivos de almacenamiento de información**

Otros dispositivos que podrían experimentar grandes avances con la introducción de nanotubos de carbono en su construcción son, sin duda, los que se emplean como memorias de acceso aleatorio (RAM). Las características de una memoria ideal de este tipo son una gran capacidad de almacenamiento, un acceso a los datos rápido, un escaso consumo energético, un precio bajo por bit almacenado, un acoplamiento fácil en la tecnología de circuitos integrados y, a ser posible, la no volatilidad de los datos después de apagar el ordenador. Para conseguir estas prestaciones se ha intentado diseñar memorias cuyo funcionamiento está basado en los nanotubos de carbono.

Uno de estos dispositivos y puede que el más importante, ha sido el desarrollado por el grupo de investigadores que dirige el profesor Charles M. Lieber de la Universidad Harvard que se basa en las propiedades elásticas de los nanotubos.

Estos podrían ser diseccionados individualmente y operarían como conmutadores electromecánicos..

Otra alternativa para crear una memoria estaría basada en un dispositivo nanomecánico donde un fullereno estaría incorporado en un nanotubo de carbono corto de manera que el fullereno pudiese ser dirigido a dos posiciones estables, en los extremos del mismo, mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Otra posibilidad combina nanotubos metálicos y semiconductores separados por un dieléctrico de tipo ONO ( $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ ).

### **Otras aplicaciones industriales de nanotubos de carbono**

Muchas de estas aplicaciones se basan en agregar pequeñas cantidades de nanotubos a polímeros, lo que produce un cambio en sus propiedades eléctricas y esto da lugar a las primeras aplicaciones industriales:

- **Biomedicina:** Investigadores de universidades italianas han hecho crecer células nerviosas en sustratos, cubiertos por redes de nanotubos de carbono, encontrado un aumento de la señal neuronal transferida entre células.
- **Automóviles:** Mangueras antiestáticas para repostaje de combustible y partes plásticas conductoras para pintado electrostático por aerosol.
- **En la industria aeroespacial:** Materiales composites de una alta resistencia mecánica como componentes de aviones.
- **En empaquetamiento o aislamiento:** Antiestático para electrónicos
- **Tintas conductoras**
- **Materiales extremadamente negros:** Los nanotubos de carbono son las sustancias más negras conocidas hasta la fecha. El material se fabricó a base de una matriz de nanotubos de carbono de baja densidad, dispuestos de forma vertical. El índice de reflexión del material es tres veces menor de lo que se había logrado hasta ahora. Estos nanotubos de carbono orientados son muy eficientes a la hora de absorber la luz con una reflexión muy baja. El grupo de investigadores estadounidenses, pertenecientes al Instituto Politécnico Rensselaer de Troy (Nueva York) que lo han desarrollado, aseguran que es lo más parecido que existe al cuerpo negro. Entre las aplicaciones posibles de estos cuerpos negros estarían la invisibilidad en la zona del visible y en el campo de la energía solar.



- Deportes: Debido a la alta resistencia mecánica de los nanotubos, se están empezando a utilizar en elementos deportivos más ligeros y resistentes, para raquetas de tenis, manillares de bicicletas, palos de golf, flechas de última generación, etc.

### **1.7. Aplicaciones y perspectivas de las nanopartículas de diamante.**

Entre los usos de las nanopartículas de diamante que han sido descritos se encuentran la fabricación de neumáticos de alto rendimiento; fibras para la fabricación de telas con propiedades antimanchas o antiarrugas; cremas cosméticas, fármacos y nuevos tratamientos terapéuticos; filtros-membranas de agua nanoestructurados, entre otros.

Las nanopartículas de diamante se pueden utilizar en toda esta variedad de entornos, incluyendo:

- Biomedicina.
- Catálisis
- Aplicaciones electroquímicas
- Computación cuántica
- Óptica cuántica.

#### **Aplicaciones mecánicas**

La mayor parte de las nanopartículas de diamante generadas por ondas de choque se utilizan como material de pulido para el acabado superficial de los zafiros de relojes, discos duros, y de otros materiales.<sup>71</sup> Las nanopartículas de diamante generadas por detonación se utilizan también como agente abrasivo aunque pueden ser utilizadas además como lubricante, por ejemplo, en aceites de motor.<sup>32</sup> También se usan como aditivo en el galvanizado de capas de cromo aumentando la dureza y el tiempo de vida útil de la superficie del objeto revestido.<sup>32</sup>

#### **Composites de nanopartículas de diamante**

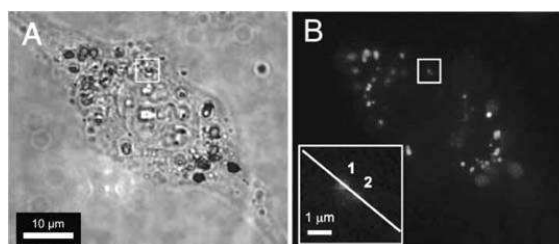
Otra manera de utilizar las características mecánicas de las nanopartículas de diamante es la incorporación de las mismas en materiales compuestos. Los composites

son polímeros orgánicos conteniendo una carga de partículas de otro material que les confiere resistencia mecánica contra impactos y dureza.

Una posibilidad a considerar a fin de obtener mejores resultados sería la unión covalente de nanopartículas de diamante al polímero. Un punto importante en la producción de tales compuestos es conseguir una funcionalización y dispersión superficial apropiadas de las nanopartículas en la matriz.

### Aplicaciones biológicas de nanopartículas de diamante

Debido a su elevada biocompatibilidad<sup>73</sup> las nanopartículas de diamante son buenas candidatas para una gran variedad de usos en Biología y Biomedicina.<sup>29</sup> Las nanopartículas de diamante se han utilizado no sólo como vehículo transportador de fármacos, sino también en el marcaje de compuestos bioactivos. Con este fin es necesario tener defectos estructurales, tales como vacantes atómicas en las que se inserta un átomo de nitrógeno. Éste tipo de nanopartículas son fluorescentes en las regiones rojo e infrarroja, aportando un valor añadido en las aplicaciones como marcadores. Chang y colaboradores han descrito el recubrimiento superficial de nanopartículas de diamante fluorescentes con polivinil-lisina y la funcionalización subsecuente de los grupos amino libres. Estas nanopartículas de diamante modificadas fueron introducidas en células vivas las cuales fueron observadas mediante microscopía confocal (ver Figura 1.11).<sup>75</sup>



**Figura 1.11.** Nanopartículas de diamante utilizados como biomarcadores fluorescentes en células vivas. A) imágenes TEM registradas en campo claro y de fluorescencia de una única célula HeLa después de la absorción de las nanopartículas de diamante fluorescentes (35 nm). La mayor parte de las nanopartículas absorbidas se encuentran distribuidas en el citoplasma. B) Imagen de fluorescencia de una sola célula HeLa después de la absorción de las nanopartículas de diamante fluorescentes.

### Aplicaciones en electrónica

Las películas de nanopartículas de diamante nanocristalino, son también materiales muy prometedores como aislantes en microelectrónica.<sup>29</sup> Por otra parte el dopaje con boro u otros elementos hacen que el diamante posea características semiconductoras o cuasi-metálicas. Capas delgadas de nanopartículas de diamante dopadas con boro se utilizan como ánodos en electroquímica.<sup>76, 77</sup>

### Perspectivas y requisitos de las nanopartículas de diamante

Uno de los retos a superar en el futuro de los materiales es la producción de muestras de diamante nanoparticulado muy homogéneas con una distribución estrecha de tamaño de partícula. Es previsible que los fenómenos de aglomeración y creación de defectos estructurales responsables de propiedades luminescentes jueguen un papel importantes en el desarrollo de nuevas aplicaciones. Además, la modificación superficial permitirá la preparación de nuevos materiales cuya respuesta estará adaptada a las aplicaciones a desarrollar.

### 1.8. Referencias bibliográficas.

- [1] [http://es.wikipedia.org/wiki/Richard\\_Feynman](http://es.wikipedia.org/wiki/Richard_Feynman)
- [2] [http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/historia\\_nanotecnologia](http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/historia_nanotecnologia)
- [3] <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanociencia>
- [4] Waldner, J. Baptiste; **2008**. Nanocomputers and Swarm Intelligence. ISTE John Wiley & Sons, págs. p172. ISBN 1847040020
- [7] [http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotecnología#Nanotecnolog.C3.ADa\\_avanzada](http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotecnología#Nanotecnolog.C3.ADa_avanzada)
- [8] A. El Goresy, G. Donnay. *Science*. **1968**, 161, 363-364.
- [9] P.P.K. Smith, P.R. Buseck. *Science*. **1985**, 229, 486-487.
- [10] L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 285506.
- [11] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature*. **1985**, 318, 162-163.
- [12] G. Moore, *Electronics* 38 (8), 114, (**1965**).

- [13] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihra, I.L. Spain, H.A. Goldberg, *Graphite fibers and filaments* Vol. 5 Springer, Berlin, Heidelberg, (1988).
- [14] B.T. Kelly, *Physics of Graphite*. Applied Science, London, (1981).
- [15] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*. **1985**, 318, 162.
- [16] S. Iijima, *Nature*. **1991**, 354, 56.
- [17] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*. **2004**, 306, 666.
- [18] A. Geim, K. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, (3), 183.
- [19] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1105-1136.
- [20] J.-C. Charlier. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, (12), 1063–1069.
- [21] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Phys. Rev. B*. **1992**, 45, 6234.
- [22] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 631.
- [23] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1579.
- [24] L. Chico, V. Crespi, L. Benedict, S. Louie, M. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 971.
- [25] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 2204.
- [26] V. B. Kandimalla, V. S. Tripathi, H. Ju. *Biomaterials*. **2006**, 27, 1167–1174.
- [27] M. Wang, X. Zhang, M. W. Lu, and Y. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 113513.
- [28] I. B. Mortimer, R. J. Nicholas. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 2, 027404/1-027404/4.
- [29] *Ultrananocrystalline Diamond*, (Eds: O. A. Shenderova, D. M. Gruen), William Andrew, Norwich, UK **2006**.
- [30] L. F. Trueb, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 4707.
- [31] G. Burkhard, H. Tamura, Y. Tanabe, A. B. Sawaoka, K. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 3131.
- [32] O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D. W. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 27, 227.
- [33] J. B. Donnet, C. Lemoigne, T. K. Wang, C.-M. Peng, M. Samirant, A. Eckhardt, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 875.
- [34] T. Daulton, D. D. Eisenhour, T. J. Bernatowicz, R. S. Lewis and P. R. Buseck, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1996**, 60, 4853–4872.

- [35] L. J. Allamandola, S. A. Sandford, A. G. G. M. Tielens, T. M. Herbst, *Science*, **1993**, 260, 64–66
- [36] G. R. Huss, R. S. Lewis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1995**, 59, 115–160.
- [37] J. E. Dahl, S. G. Liu and R. M. K. Carlson, *Science*, **2003**, 299, 96–99.
- [38] A. S. Barnard, S. P. Russo and I. K. Snook, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2003**, 68, 073406.
- [39] J.-Y. Raty, G. Galli, C. Bostedt, T. W. van Buuren and L. J. Terminello, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, 037401.
- [40] Van Moppes Corp., website: <http://www.vanmoppes.ch>, or microdiamant Corp., website: <http://microdiamant.com>.
- [41] P. DeCarli and J. Jamieson, *Science*, **1961**, 133, 1821; P. S. de Carli, US Pat., 3 238 019, 1966.
- [42] A. Krueger, M. Ozawa, F. Kataoka, T. Fujino, Y. Suzuki, A. E. Aleksenskii, A. Ya. Vul', E. Osawa, *Carbon*, **2005**, 43, 1722–1730.
- [43] A. E. Aleksenskii, M. V. Baidakova, A. Ya. Vul' and V. I. Siklitskii, *Phys. Solid State*, **1999**, 41, 668–671.
- [44] V. L. Kuznetsov, M. N. Aleksandrov, I. V. Zagoruiko, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz, V. N. Kolomiichuk, V. A. Likholobov, P. M. Brylyakov and G. V. Sakovich, *Carbon*, **1991**, 29, 665–668
- [45] K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsumori, T. Machinami, T. Ueda and T. Ando, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 351, 105–108
- [46] T. Jiang and K. Xu, *Carbon*, **1995**, 33, 1663–1671
- [47] Ju. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, E. A. Paukshtis, A. I. Stadnichenko, I. N. Mazov, S. I. Moseenkov, A. I. Boronin, S. V. Kosheev, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **2006**, 14, 557–564.
- [48] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev and Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11635–11642.
- [49] X. Xu, Z. Yu, Y. Zhu and B. Wang, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 688–693.
- [50] A. Krueger, Y. Liang, G. Jarre and J. Stegk, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2322–2328.
- [51] C. Ehli, S. Campidelli, F. G. Brunetti, M. Prato and D. M. Guldi, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2007**, 11, 442.
- [52] H. Murakami, T. Nomura, N. Nakashima. *Chem. Phys. Lett.* 378, 5-6, 481-485.
- [53] N. Tagmatarchis, Maurizio Prato, Dirk M. Guldi. *Physica E*. **2005**, 29, 546–550.

- [54] G. A. Chiganova, *Colloid J.* **1997**, 59, 87.
- [55] G. A. Chiganova, *Colloid J.* **2000**, 62, 238.
- [56] X. Xu, Z. Yu, Y. Zhu, B. Wang, *Diamond. Relat. Mater.* **2005**, 14, 206.
- [57] X. Xu, Y. Zhu, B. Wang, Z. Yu, S. Xie, *J. Mater. Sci. Technol.* **2005**, 21, 109.
- [58] X. Xu, Z. Yu, Y. Zhu, B. Wang, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 688.
- [59] K. Xu, Q. Xue, *Phys. Solid State.* **2004**, 46, 633.
- [60] V. S. Bondar', I. O. Pozdnyakova, A. P. Puzyr', *Phys. Solid State.* **2004**, 46, 758.
- [61] L.-C. L. Huang, H.-C. Chang, *Langmuir.* **2004**, 20, 5879.
- [62] P.-H. Chung, E. Perevedentseva, J.-S. Tu, C. C. Chang, C.-L. Cheng, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, 15, 622.
- [63] T.-T.-B. Nguyen, H.-C. Chang, V. W.-K. Wu, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, 16, 872.
- [64] V. F. Loktev, V. I. Makal'ski, I. V. Stoyanova, A. V. Kalinkin, V. A. Likhobobov, *Carbon*, **1990**, 28, 817.
- [65] T. Ando, K. Nakagawa, M. Nishitani-Gamo, *Oyo Butsuri* **2001**, 70, 1447.
- [66] T. Tsubota, O. Hirabayashi, S. Ida, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 806.
- [67] T. Tsubota, S. Ida, O. Hirabayashi, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 3881.
- [68] T. Nakamura, M. Ishihara, T. Ohana, Y. Koga, *Chem. Commun.* **2003**, 900.
- [69] D. M. Guldi, N. Martín, (eds.) *Carbon Nanotubes and Related Structures. Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications.* 1. Edition - February **2010**.
- [70] P. Jarillo-Herrero, S. Sapmaz, C. Dekker, Leo P. Kouwenhoven, H. S. J. van der Zant. *Nature* **429**, 389-392.
- [71] P. V. Kamat (**2006**) *nano today* (elsevier).
- [72] V. Y. Dolmatov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, 70, 607.
- [73] K. Bakowicz, S. Mitura, J. Wide. *Bandgap Mater.* **2002**, 9, 261.
- [74] A. Gruber, A. Drābenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. v. Borczyskowski, *Science.* **1997**, 276, 2012.
- [75] S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen, Y.-C. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17604.
- [76] W. Zhao, J.-J. Xu, Q.-Q. Qiu, H.-Y. Chen, *Biosens. Bioelectron.* **2006**, 22, 649.

- [77] K. B. Holt, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2007**, 365, 2845.





## OBJETIVOS

### 1.9. Objetivos de la presente Tesis Doctoral.

La presente tesis doctoral va dirigida a la funcionalización covalente de dos formas alotrópicas del carbono con el fin de obtener nuevos materiales que presenten nuevas propiedades de interés en fotoquímica, catálisis y biología. En concreto los objetivos específicos que se pretenden alcanzar son los siguientes:

1.- Funcionalización de nanotubos SWCNT con unidades de difenil antraceno y estudio de las propiedades luminiscentes y fotofísicas del material. Considerando que el difenilantraceno posee un rendimiento cuántico de emisión prácticamente igual a la unidad, se busca implementar en los SWCNTs una foto-respuesta que derive de las propiedades de este cromóforo.

2.- Funcionalización de SWCNT con unidades azaxantilo. La azaxantona y derivados poseen un rendimiento de cruzamiento intersistema igual a la unidad y son capaces de participar en procesos de transferencia electrónica fotoinducida. Se pretende estudiar si la unión covalente de las unidades azaxantilo en los SWCNT introduce en el material resultante propiedades derivadas de estos cromóforos.

3.- Funcionalización covalente de SWCNT con complejos de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Este tipo de complejos constituyen moléculas sonda en procesos de transferencia electrónica fotoinducida con aplicaciones en el campo de las celdas solares. Se persigue conseguir materiales a base de SWCNT donde se combinen las propiedades conductoras inherentes a los nanotubos de carbono con las propiedades fotofísicas de los complejos de Rutenio.

4.- Tratamiento de nanopartículas de diamante con procesos basados en la reacción de Fenton que permita su posterior funcionalización. Este pretratamiento pretende por un lado conseguir la eliminación de la materia carbonosa amorfa y por otro introducir grupos funcionales en las nanopartículas de diamante, que posteriormente puedan participar en reacciones de acilación, halogenación, Friedel-Crafts y otras.

## OBJETIVOS

**5.-** Obtención de un catalizador constituido por nanopartículas de diamante modificadas sobre las que se depositen nanopartículas de oro y su empleo en reacciones de oxidación. Se espera que la estabilidad química de las nanopartículas de diamante sea suficiente para permitir el empleo de estos catalizadores basados en oro soportado sobre diamante en reacciones tipo Fenton.

**6.-** Estudio de la actividad biológica y la biocompatibilidad del material constituido por nanopartículas de oro soportado sobre nanopartículas de diamante. Lo que se espera conseguir es determinar la actividad de estos materiales para reducir el estrés oxidativo en células vivas.

En caso de que se cumplieran los objetivos propuestos se habría avanzado en proponer a punto metodologías generales que podrían ser de aplicación en muchos otros sistemas y que sirven para modificar e implementar con nuevas propiedades las propiedades inherentes a dos formas alotrópicas del carbono como son los SWCNT y las nanopartículas de diamante.





# **PARTE I.**

## **NANOTUBOS DE CARBONO**

**CAPÍTULO 2. Funcionalización de nanotubos de carbono en puntas y defectos: Síntesis y propiedades fotofísicas de SWCNT cortos funcionalizados con 9,10-difenilantraceno.**

**2.1. Introducción**

**2.2. Síntesis del material DPA-SWCNT de longitud corta.**

**2.2.1. Síntesis y caracterización del derivado estirénico de DPA.**

**2.2.2. Síntesis y caracterización del material DPA-SWCNT de longitud corta.**

**2.3. Propiedades fotofísicas de DPA-SWCNT.**

**2.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis de DPA-SWCNT.**

**2.3.2. Fluorescencia de DPA-SWCNT.**

**2.3.4. Emisión NIR de DPA-SWCNT.**

**2.4. Conclusiones.**

**2.5. Referencias bibliográficas.**

---



### 2.1. Introducción

En las últimas décadas una parte considerable de la actividad investigadora está centrada en desarrollar la química de nuevos alótropos del carbono.<sup>1-5</sup> Aunque la química de fullerenos se haya convertido ya en un campo maduro, habiéndose sintetizado una gran cantidad de derivados de fullerenos,<sup>3-7</sup> los SWCNT han despertado recientemente mucho interés debido a las diferentes aplicaciones potenciales que ofrecen.<sup>6, 8-11</sup> Debido a su diámetro nanométrico y a su elevada relación longitud / diámetro (relación de aspecto), además de por su elevada conductividad eléctrica y resistencia mecánica, los SWCNT son materiales importantes dentro del campo de la nanotecnología.<sup>9, 10</sup> Como se ha comentado en el capítulo de introducción, una de las diferencias más importantes entre los fullerenos y los SWCNT radica en el hecho de que mientras los fullerenos son entidades moleculares discretas, que contienen un número limitado y definido de átomos de carbono, los SWCNT provenientes del enrollamiento de una lámina de grafeno están formados por un número “indeterminado” de átomos de carbono. Por lo tanto, los SWCNT son “materiales” en lugar de compuestos moleculares.

La primera consecuencia de la estructura de los SWCNT es la dificultad para preparar suspensiones coloidales persistentes de SWCNT en disolventes orgánicos o inorgánicos. Las suspensiones coloidales que presentan persistencia y donde no se observa sedimentación de SWCNT, se pueden preparar mediante un corte químico de los nanotubos comerciales después de su purificación. Existe un tamaño mínimo de SWCNT que puede ser obtenido en el corte, puesto que un tratamiento más agresivo produce la degradación completa del material.<sup>12-16</sup>

A diferencia de los SWCNT de partida, los SWCNT de longitud corta son solubles y fácilmente funcionalizables mediante reacciones orgánicas convencionales. Este aumento de solubilidad que se produce con el corte químico, hace posible la utilización de disolventes en los que llevar a cabo las reacciones de funcionalización.<sup>11, 14, 15, 17-20</sup> Además, los derivados resultantes de la funcionalización de SWCNT cortos, debido a su solubilidad, se pueden caracterizar convenientemente, utilizando técnicas espectroscópicas de transmisión convencionales y además sus estructuras pueden ser confirmadas mediante espectroscopia de RMN en disolución, permitiendo una caracterización estructural más firme.<sup>20-23</sup> La funcionalización covalente de SWCNT

cortos puede servir para inducir una respuesta en las propiedades del nanotubo tras estimular de forma conveniente el grupo anclado.<sup>11, 18, 19, 24, 25</sup>

La capacidad de los nanotubos para responder a la excitación fotoquímica sería de gran utilidad y puede conducir al desarrollo de una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo, como sensores, interruptores químicos, y dispositivos fotovoltaicos o electroluminiscentes entre otras.<sup>8, 9, 26-38</sup> Como se ha comentado anteriormente, la funcionalización de SWCNT ha emergido como una línea de investigación paralela a la que se desarrolló en años 90 utilizando fullerenos como material base.

Se cree que las propiedades conductoras de los SWCNTs pueden desempeñar un papel positivo en procesos como la electro-luminiscencia y otros fenómenos que tienen lugar en nanodispositivos.<sup>46</sup>

En este contexto, el presente capítulo describe la preparación y propiedades de nanotubos funcionalizados covalentemente a través de grupos carboxilato con un derivado del 9,10-difenilantraceno. Los antracenos y sus derivados son compuestos aromáticos cuyas propiedades fotoquímicas son bien conocidas y han sido objeto de numerosos estudios. En particular el 9,10-difenilantraceno se caracteriza por un elevado rendimiento cuántico de fluorescencia y por sus propiedades electroluminiscentes

### **2.2. Síntesis del material DPA-SWCNT de longitud corta.**

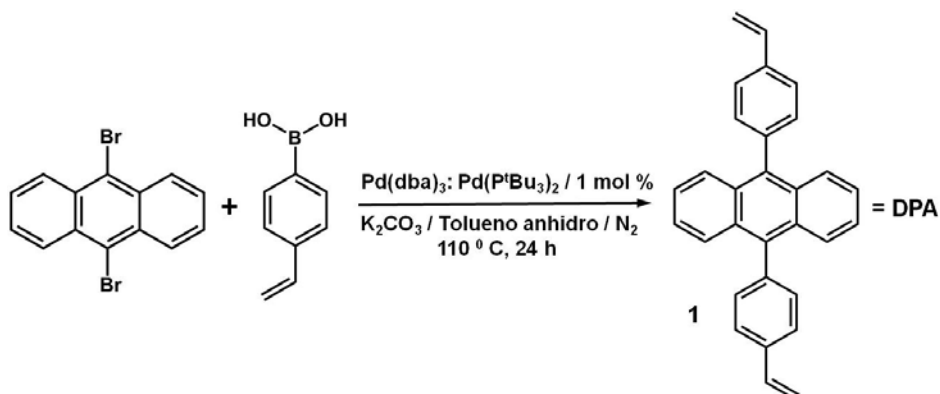
La unión covalente entre el difenilantraceno y los nanotubos cortos requiere la preparación de un derivado de difenilantraceno y de unos nanotubos convenientemente funcionalizados. La estrategia que se siguió se basa en la adición radicalaria de grupos tiol a dobles enlaces estirénicos. Esta reacción transcurre con altos rendimientos en condiciones muy suaves y sólo requiere la ausencia de oxígeno y pequeñas cantidades de un iniciador de radicales. A continuación se muestran los esquemas sintéticos seguidos y las propiedades de los productos obtenidos.

#### **2.2.1. Síntesis y caracterización del derivado estirénico de DPA.**

El precursor con grupos estireno requerido para la unión covalente de DPA a los nanotubos se obtuvo a partir el 9,10-dibromoantraceno mediante una reacción de acoplamiento C-C con el ácido 4 vinil-fenilborónico mediante una reacción de Suzuki-



Miyaura, usando una mezcla de dos complejos del Pd (0) (como catalizador). El Esquema 2.1 describe las condiciones de reacción para obtener el derivado estirénico del DPA.

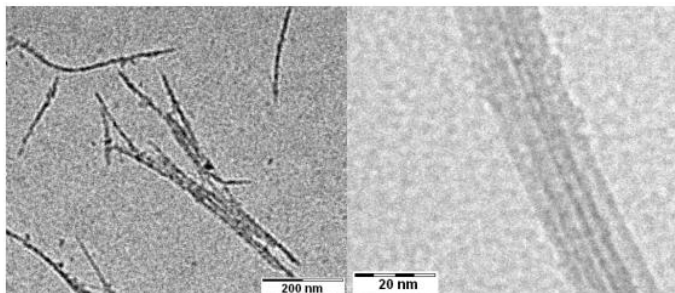


**Esquema 2.1.** Reacción de acoplamiento empleada en la obtención del derivado estirénico del DPA.

El derivado de difenilantraceno DPA se caracterizó completamente por análisis químico, además de por espectroscopias UV-Vis, FT-IR y por RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C. Todos los datos analíticos y experimentales obtenidos están de acuerdo con la estructura propuesta y se incluyen en la sección experimental de esta memoria.

### 2.2.2. Síntesis y caracterización del material DPA - SWCNT de longitud corta.

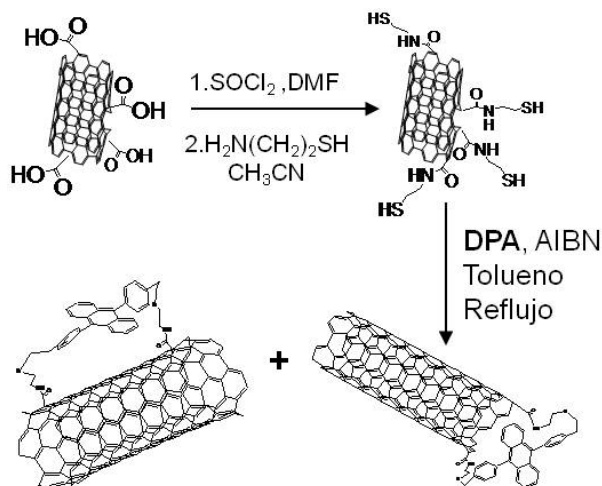
Una muestra de SWCNT producida mediante el método HiP<sub>CO</sub> (alta presión de CO), sintetizada por la empresa CARBOLEX<sup>®</sup> y distribuida comercialmente por la casa comercial ALDRICH<sup>®</sup>, se sometió a un tratamiento oxidativo controlado con la mezcla de ácidos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / HNO<sub>3</sub> concentrados en proporción 3:1 v / v, para obtener SWCNT cortos originados por ruptura oxidativa de los SWCNT previamente purificados. De acuerdo con este procedimiento previamente descrito,<sup>12</sup> la muestra de SWCNT cortos obtenida tenía una longitud promedio de 1 μm, como pudo determinarse mediante microscopía TEM (ver Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de SWCNT cortos en dos escalas diferentes. Izquierda: Se determinó una longitud media de 1  $\mu\text{m}$  y se puede observar la alta relación de aspecto de los SWCNT cortos solubles. Derecha: La imagen demuestra que la estructura de pared única se conserva en la muestra de SWCNT cortos y que los nanotubos están formando agrupaciones discretas con una anchura próxima a los 20 nanómetros.

Además de efectuar el corte de los nanotubos comerciales en unidades más cortas, se sabe que el tratamiento químico oxidativo también produce algunos defectos en la pared gráfica de los SWCNT.<sup>47</sup> Como resultado, los SWCNT cortos forman disoluciones indefinidamente persistentes en agua y la mayoría de disolventes orgánicos polares comunes, incluyendo alcanos clorados, DMSO y DMF. Aunque las dispersiones coloidales de SWCNT no muestran tendencia a la sedimentación, estos pueden ser recuperados mediante filtración a través de filtros de nylon<sup>®</sup> con un diámetro de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ . Este hecho permite, de forma sencilla y directa, su recuperación y separación de impurezas solubles. Además, los SWCNT filtrados se pueden redispersar fácilmente. Por otra parte, se comprobó que la liofilización de SWCNT cortos constituye un método particularmente eficiente en la producción de muestras con una solubilidad  $> 2 \text{ mg mL}^{-1}$ .

La muestra de SWCNT se funcionalizó con DPA, usando una estrategia basada en la adición radicalaria de grupos tiol (preparando previamente un derivado tiolado de SWCNT cortos) a unidades estirénicas (adición tiol-eno). De esta forma el acoplamiento covalente se efectúa exclusivamente en los grupos carboxílicos, localizados en las extremidades del nanotubo y los defectos de la pared.<sup>47</sup> En el esquema 2.2 se describe el procedimiento seguido en la preparación de la muestra DPA-SWCNT.



**Esquema 2.2.** Ruta sintética empleada en la obtención del material DPA - SWCNT cortos.

La ruta sintética requiere la preparación del derivado DPA, con dos grupos estirénicos en las posiciones 9 y 10. También

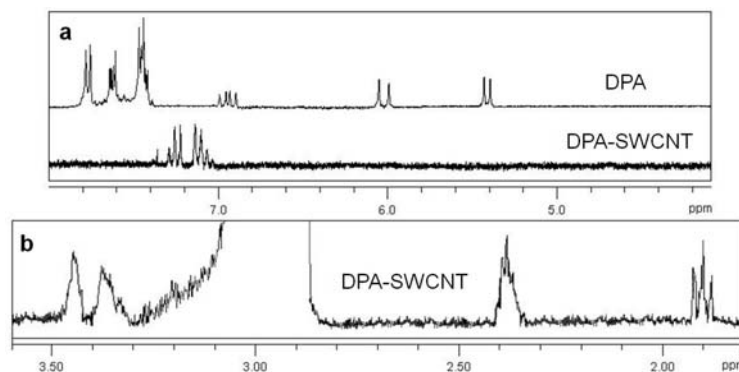
se requiere la preparación paralela de un derivado mercaptoetilado de SWCNT cortos (SH-SWCNT), que será la parte portadora de los grupos tiol que intervendrán en la reacción de adición radicalaria. Este derivado SH-SWCNT se preparó convirtiendo los grupos carboxilo en cloruros de acilo mediante reacción con cloruro de tionilo y posterior formación de enlaces amida utilizando la 2-mercaptoetilamina como reactivo.

El tratamiento del derivado de DPA con aza-bis (isobutironitrilo) (AIBN) como iniciador de radicales en presencia del derivado mercaptoetilado de SWCNT cortos (SH-SWCNT), da lugar al derivado DPA-SWCNT. La adición de radicales de los grupo tiol, a los dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$  de los estirenos presentes en la unidad DPA, es una reacción que ocurre de forma cuantitativa en ausencia de oxígeno, bajo condiciones neutras y a temperaturas moderadas. Esta adición de radicales sulfuro, a enlaces dobles  $\text{C}=\text{C}$ , es una estrategia ampliamente utilizada con éxito para anclar unidades orgánicas de forma covalente a sólidos inorgánicos insolubles, tales como sílice mesoporosa.<sup>48</sup> Como se sabe que en los SWCNT cortos los ácidos carboxílicos se localizan principalmente en las extremidades y los defectos de la pared de los mismos,<sup>18, 19</sup> el esquema sintético utilizado en la funcionalización deja inalterada la mayor parte de las paredes gráficas del nanotubo.

La muestra DPA-SWCNT se purificó mediante 5 ciclos consecutivos de filtración con un filtro de nylon (con un diámetro de poro de  $0.2 \mu\text{m}$ ), lavado con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y posterior redispersión. Un control en el cual los SWCNT cortos fueron tratados de forma análoga con difenilantraceno sin dobles enlaces terminales capaces de reaccionar con

los grupos tiol, ha demostrado que este procedimiento de purificación, es suficientemente eficaz para eliminar el resto de DPA no anclado, a un nivel tal que el hidrocarburo aromático no se detecta por espectroscopia óptica de absorción o mediante fluorescencia.

Tras su síntesis y purificación, la muestra DPA-SWCNT fue caracterizada por técnicas espectroscópicas. Los resultados son compatibles con el anclaje covalente del DPA a los SWCNT cortos. Una de las pruebas más convincentes, que evidencia el éxito de la preparación del material, es el espectro RMN  $^1\text{H}$  de la muestra DPA-SWCNT en disolución, utilizando  $[\text{d}_6]$  DMSO como disolvente.



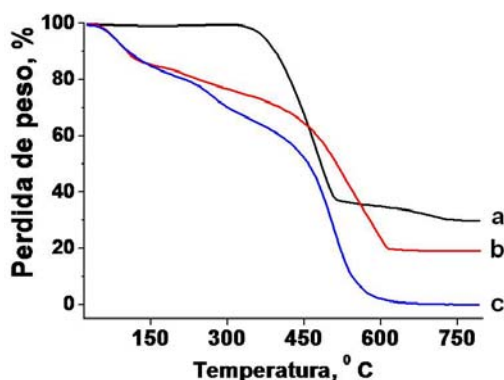
**Figura 2.2.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del derivado estirénico de DPA (arriba) y de la muestra DPA-SWCNT en  $[\text{D}_6]$  DMSO (abajo,  $2.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) mostrando las diferencias de las señales en la región aromática (a). Señales en la región alifática del espectro de  $^1\text{H}$  RMN de la muestra DPA-SWCNT (b).

La Figura 2.2 muestra una comparación de los espectros RMN  $^1\text{H}$  del derivado estirénico de DPA y de la muestra DPA-SWCNT. Como puede observarse, aunque el espectro de la muestra DPA-SWCNT exhiba las señales esperadas para la unidad aromática, los valores de desplazamiento químico  $\delta$  para varias de las señales, son sustancialmente diferentes entre el derivado de DPA y la muestra DPA-SWCNT. Creemos que este cambio en el desplazamiento químico observado para los protones aromáticos, es causado por la anisotropía magnética producida por la pared grafénica del SWCNT cerca de las unidades de DPA covalentemente ancladas. Dada la no-planaridad del derivado DPA, la formación de complejos no covalentes  $\pi$ - $\pi$  entre el DPA

y el SWCNT, que podrían también ser responsables de modificaciones espectrales análogas, es más improbable en este caso. La calidad del espectro de  $^1\text{H}$  RMN mostrado en la figura 2.2, con señales relativamente estrechas, contrasta con la falta de datos espectroscópicos de RMN para la mayoría de SWCNT funcionalizados y refleja la ventaja de trabajar con muestras solubles.

El contenido de DPA en la muestra DPA-SWCNT se puede estimar mediante análisis químico de combustión. Como los SWCNT contienen solamente átomos de carbono y de oxígeno, la combustión de la muestra DPA-SWCNT, y más específicamente la determinación del porcentaje de azufre y de nitrógeno, permite calcular que la carga de unidades de DPA es de un 4.6 % en peso. Este porcentaje de unidades fotoactivas está dentro del rango previamente descrito, en la funcionalización de nanotubos de carbono a través de grupos carboxílicos.<sup>18, 19</sup>

Los análisis termogravimétricos (TGA) obtenidos en aire muestran perfiles diversos para SWCNT comerciales, los SWCNT cortos y los DPA-SWCNT (ver Figura 2.3).

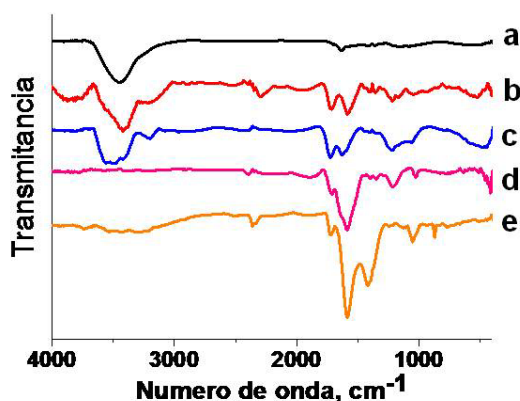


**Figura 2.3.** Perfiles termogravimétricos obtenidos en aire para la muestra de SWCNT comerciales (a), los SWCNT purificados (b) y la muestra DPA-SWCNT (c).

A diferencia de las muestras tratadas, la muestra comercial de SWCNT no exhibe ninguna pérdida de peso por debajo de 305 °C y la combustión tiene lugar en el rango comprendido entre 305-600 °C con una pérdida de peso del 57 %. El material restante (43 %) presente en la muestra comercial de SWCNT, deben ser las impurezas inorgánicas correspondientes al catalizador utilizado en la síntesis de los mismos. En cambio, tras la purificación y acortamiento de la muestra comercial, que da lugar a los SWCNT cortos, se puede observar un perfil TGA con una pérdida de peso total del 80 %. Además, la pérdida de peso exotérmica comienza a temperaturas muy bajas, siendo significativa la pérdida de peso del 22.97 %, que tiene lugar desde temperatura

ambiente hasta 340 °C. Este perfil es indicativo de presencia de un número considerable de defectos. Particularmente, los grupos ácido carboxílico se descomponen a temperaturas inferiores a 340 °C. Tras la funcionalización de los SWCNT, y la formación de la muestra DPA-SWCNT, el perfil termogravimétrico cambia; aparece mejor resuelto y muestra dos etapas claras en la pérdida de peso. Cabe mencionar que la muestra DPA-SWCNT, con respecto a los SWCNT cortos, pierde el mismo peso a temperaturas inferiores a 200° C. La unidad de DPA se descompone ( $\cong 4.5\%$  en peso) entre 200 y 400° C, justo antes que la combustión de la pared gráfenica, que comprende la región de 450 a 600° C (75 % peso).

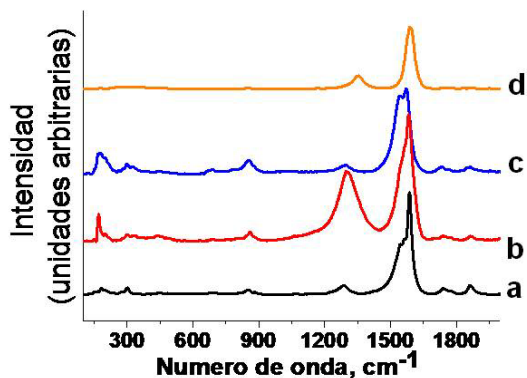
El tratamiento químico para obtener SWCNT cortos y su funcionalización subsecuente hasta la muestra DPA-SWCNT, también produce variaciones en los espectros FT-IR. La figura 2.4 muestra una comparación de los espectros FT-IR de los SWCNT comerciales, los SWCNT cortos purificados y la muestra DPA-SWCNT. Como puede verse en la figura, la purificación y el corte químico generan un aumento considerable en la población de grupos C=O, que están asociados a la creación de los grupos ácido carboxílico.



**Figura 2.4.** Espectros FT-IR de SWCNT comerciales (a), SWCNT purificados (b), SWCNT cortos (c), SH-SWCNT (d) y de DPA-SWCNT (e).

Tras la funcionalización, el espectro FT-IR tanto del derivado SH-SWCNT como de la muestra DPA-SWCNT presenta una disminución de la población de grupos -OH, mientras que el stretching del grupo C=O que corresponde a los grupos amida se mantiene y aparecen bandas en la región aromática.

La espectroscopia FT-Raman es una técnica muy útil para seguir cambios en la estructura tubular de los SWCNT. La Figura 2.5 muestra los espectros FT-Raman de SWCNT comerciales, SWCNT cortos y DPA-SWCNT.



**Figura 2.5.** Espectros FT-Raman de SWCNT comerciales (a), de SWCNT cortos (b) de la muestra SH-SWCNT (c) y de DPA-SWCNT (d).

El tratamiento químico usado para purificar y cortar los SWCNT produce un aumento relativo en la banda centrada en  $1380\text{ cm}^{-1}$  con respecto al modo de vibración tangencial centrado en  $1605\text{ cm}^{-1}$ . Este aumento en la intensidad de la banda a  $1380\text{ cm}^{-1}$  se ha observado con frecuencia tras la funcionalización de SWCNT y se ha atribuido a la creación de defectos en las paredes gráficas del nanotubo.<sup>21, 50</sup> La señal que aparece a  $180\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al modo de respiración radial (RBM) característico de SWCNT, todavía se observa en la muestra de SWCNT cortos, lo que indica que la morfología del nanotubo ha sobrevivido al tratamiento químico, hecho que hemos confirmado observando las imágenes obtenidas mediante microscopía TEM, para la muestra purificada y cortada (ver Figura 2.1). Finalmente, cabe destacar que no se observa ninguna señal correspondiente a las unidades de DPA en el espectro FT-Raman de la muestra DPA-SWCNT. Este hecho puede explicarse considerando el bajo contenido en DPA en la muestra (4.6 % peso), por lo que la señal dominante en el espectro FT-Raman es la correspondiente al SWCNT.

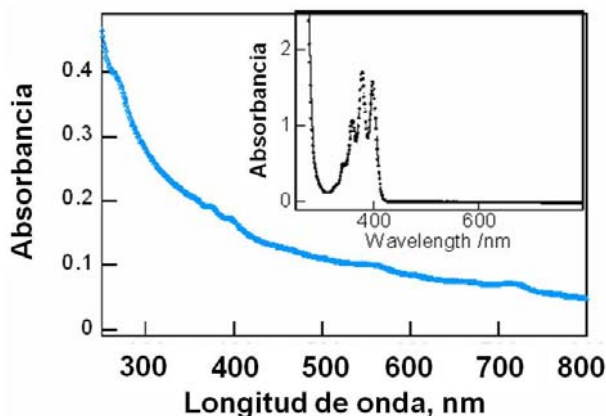
### 2.3. Propiedades fotofísicas de DPA-SWCNT.

#### 2.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis de DPA-SWCNT.

La espectroscopía de absorción UV/Vis de disoluciones acuosas de la muestra DPA-SWCNT presenta las características esperadas para la combinación aditiva de los espectros de DPA y de SWCNT cortos en sus proporciones relativas. Los

SWCNT cortos exhiben una absorción continua en todo el intervalo de longitudes de onda que corresponde al color negro de los nanotubos. Resulta interesante que, aunque la mayoría de las muestras de SWCNT exhiben bandas de absorción en la región NIR, correspondientes a las “singularidades de van Hove”, las muestras preparadas con SWCNT cortos no exhiben estas bandas. Hay precedentes en la literatura que hacen referencia al hecho de que tanto la funcionalización no covalente<sup>51, 52</sup> como las modificaciones covalentes de SWCNT<sup>53</sup> conllevan la desaparición de las bandas características de van Hove.

El DPA tiene un espectro de absorción estructurado con máximos relativos centrados en 356, 375 y 397 nanómetros (ver Figura 2.6). De acuerdo con sus componentes, el espectro óptico de la muestra DPA-SWCNT posee una absorción continua (causada por el nanotubo) con unas pequeñas bandas en las longitudes de onda esperadas para el DPA (ver Figura 2.6).

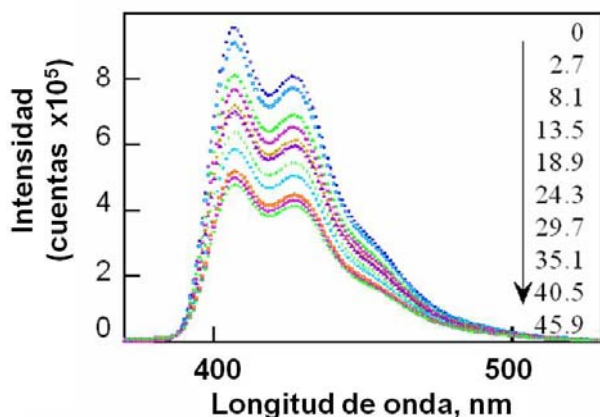


**Figura 2.6.** Espectro UV/Vis de una disolución de DPA-SWCNT (47 µg mL<sup>-1</sup>) en una mezcla DMSO/H<sub>2</sub>O (0.1: 9). La figura interior muestra el espectro de una disolución 0.5 mM de DPA en acetonitrilo.

### 2.3.2. Fluorescencia de DPA-SWCNT.

El DPA es capaz de emitir en muchos disolventes orgánicos una intensa fluorescencia azul, con un rendimiento cuántico próximo a la unidad.<sup>39, 40</sup> Por otro lado, estudios preliminares han demostrado que los SWCNT cortos inhiben la fluorescencia del DPA. La figura 2.7 muestra la disminución gradual de la intensidad o “*quenching*” de la fluorescencia del DPA en disolución de acetonitrilo, al aumentar la concentración de SWCNT cortos en el rango de los ng ml<sup>-1</sup>.

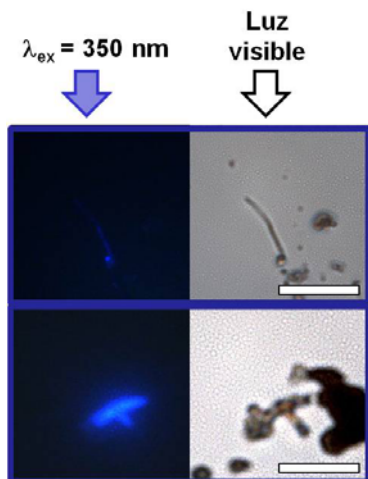




**Figura 2.7.** Disminución de la intensidad de fluorescencia ( $\lambda_{\text{ex}}=370$  nm) de una disolución purgada con nitrógeno de DPA en acetonitrilo 70 mM (cubeta 1 x 1 cm<sup>2</sup>) tras la adición de una concentración cada vez mayor de SWCNT, según lo indicado (en ng mL<sup>-1</sup>).

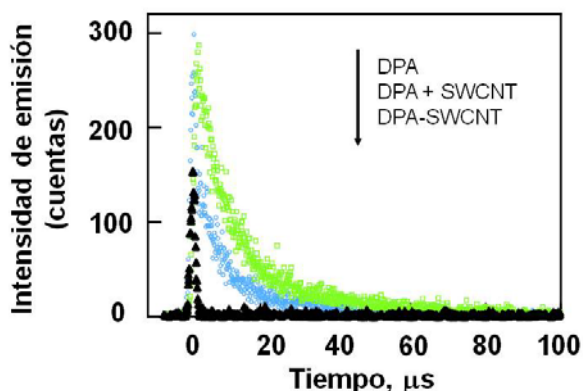
Se puede encontrar en la literatura algún precedente que hace referencia a la inhibición de la fluorescencia del antraceno, causado por la interacción con las paredes gráficas del SWCNT.<sup>54, 55</sup> Debido a que los SWCNT tienen una absorción continua, que incluye la longitud de onda necesaria para la excitación de las unidades de DPA ( $\lambda_{\text{ex}}=370$  nm), es inevitable que una parte de la disminución de la fluorescencia del DPA se deba a un efecto de filtro interno, causado por los SWCNT en disolución, que disminuyen el número de fotones que pueden ser absorbidos por el DPA. Aunque este efecto es inevitable, en nuestro caso se trabajó con concentraciones mínimas de SWCNT y, por lo tanto, este efecto de filtro interno debe tener una importancia menor.

De hecho, hemos sido capaces de registrar la fluorescencia emitida por agregados de nanotubos mediante microscopía óptica confocal de fluorescencia, excitando las unidades de DPA con longitud de onda de 350 nm. En la figura 2.8 pueden observarse las imágenes, donde la fluorescencia azul correspondiente al DPA es perfectamente visible en los agregados de SWCNT.



**Figura 2.8.** Imágenes obtenidas mediante microscopía confocal de fluorescencia. Puede observarse como la fluorescencia azul correspondiente a las unidades de DPA aparece en la zona de estructuras alargadas correspondientes a agrupamientos ("bundles") de SWCNT confirmando su funcionalización. Las barras de la escala son  $2 \mu\text{m}$  en ambos casos.

Para obtener una evidencia convincente de la inhibición de la fluorescencia del DPA por los SWCNT cortos, se midieron los tiempos de vida de fluorescencia para el DPA en acetonitrilo y el DPA en presencia de  $15.3 \text{ ng mL}^{-1}$  de SWCNT cortos. La figura 2.9 muestra los perfiles temporales para las dos emisiones.



**Figura 2.9.** Perfiles temporales de la emisión registrados a  $420 \text{ nm}$  ( $\lambda_{ex}=370 \text{ nm}$ ) para una disolución  $70 \text{ mM}$  de DPA en acetonitrilo en ausencia y presencia de SWCNT cortos ( $15.3 \text{ ng mL}^{-1}$ ) y para una disolución del derivado DPA-SWCNT ( $33.3 \text{ ng mL}^{-1}$ ) utilizando DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$  (0.1: 10) como disolvente.

En el caso del DPA en acetonitrilo en ausencia de SWCNT cortos, el perfil emisión-tiempo se ajusta bien a un decaimiento mono-exponencial con un tiempo de vida medio igual a  $\tau = 7.5 \text{ ns}$ , encontrándose este valor dentro del intervalo de  $\tau$  descritos en la literatura.<sup>42</sup> En cambio, cuando los SWCNT cortos están presentes, la emisión decae con una cinética biexponencial más rápida, con tiempos de vida media

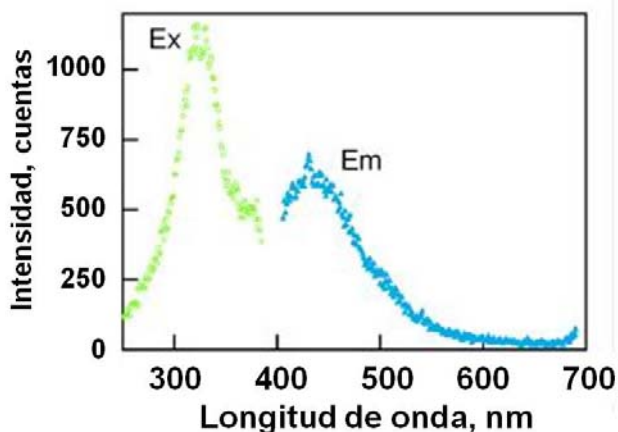
de 0.2 y 7.5 ns y contribuciones relativas del 83 y el 17%, respectivamente. Se pueden interpretar estos datos cinéticos como reflejo de la presencia de dos poblaciones de emisivas de DPA, una (el 83 %) en proximidad a los SWCNT cortos actuando como inhibidores, y otra (el 17%) que emite sin la influencia de los nanotubos.

En relación a estos experimentos, cabe destacar que los coeficientes de difusión de especies como los SWCNT en disolventes orgánicos son bajos y que el singlete del DPA es una especie con un tiempo de vida corto. Por lo tanto, para este sistema cabría esperar que la inhibición de la fluorescencia fuese un fenómeno preferentemente estático y no dinámico. Es decir, que aquellas moléculas de DPA que ya estén interaccionando o formando un complejo con un SWCNT sean los que sufran desactivación de la fluorescencia mientras que aquellas otras moléculas de DPA donde no existe complejo formado en el estado fundamental, no serían influidas en su estado excitado debido a su corta vida y a la baja movilidad de los SWCNTs.

En conjunto, los datos de estas medidas cinéticas demuestran claramente que los SWCNT cortos interaccionan con el DPA en su estado excitado singlete y que la disminución en la intensidad de la fluorescencia se debe principalmente a la inhibición de la emisión y no a un efecto de filtro interno por parte de los SWCNT solubles. La inhibición de la fluorescencia de estado estacionario (datos mostrados la Figura 2.9), proporcionó un valor de constante de Stern-Volmer ( $K_{SV}$ ) para los SWCNT cortos igual a  $K_{SV} = 0.0179 \text{ mL ng}^{-1}$ .

Usando la emisión del DPA en acetonitrilo como referencia, se midió la fluorescencia de una disolución acuosa de DPA-SWCNT, con una concentración que posee la misma absorbancia medida a 370 nm que una disolución de DPA puro.

Debido a la estructura de los DPA-SWCNT y al bajo contenido de la muestra en DPA, se estima que en una disolución de la misma absorbancia, cerca del 15 % de la misma se debe a las unidades de DPA, mientras el 85% restante se debe a los SWCNT cortos. Se observa que, aunque la emisión corresponde a la fluorescencia de las unidades de DPA presentes en los DPA-SWCNT carece de estructura fina, la emisión de DPA-SWCNT es drásticamente reducida a un rendimiento cuántico  $\Phi_{em} = 1.5 \times 10^{-3}$  el cual, tras ser corregido por el hecho de que sólo el 15 % de los fotones son realmente absorbidos por el DPA, se estima en  $\Phi_{em} = 1.0 \times 10^{-2}$  (ver figura 2.10).



**Figura 2.10.** Espectros de emisión (Em,  $\lambda_{em}=370$  nm) y excitación (Ex,  $\lambda_{em}=430$  nm) de una solución de DPA-SWCNT ( $33.3 \text{ ng mL}^{-1}$ ) en DMSO/D<sub>2</sub>O (0.1: 10).

Basándonos en los experimentos de inhibición de la fluorescencia mostrados en la figura 2.9, la reducción en la emisión del DPA causada por los SWCNT cortos covalentemente anclados al DPA, es mucho mayor a la esperada teniendo en cuenta las medidas independientes para DPA y para SWCNT cortos. Si se asume que la ecuación de Stern-Volmer obtenida para la desactivación del DPA, al añadir concentraciones crecientes de SWCNT se pudiese aplicar al derivado DPA-SWCNT, la emisión sería equivalente a la del DPA en presencia de  $100 \text{ ng mL}^{-1}$  de SWCNT, es decir, casi tres veces mayor que la concentración total de SWCNT en la muestra de DPA-SWCNT.

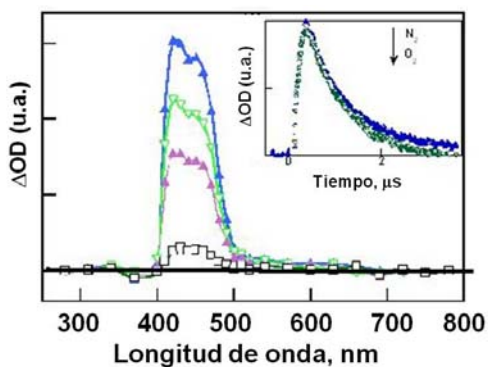
Además, la desactivación observada en el perfil temporal de la emisión de la muestra DPA-SWCNT es incluso más rápida que la registrada para los DPA en presencia de SWCNT en una concentración de  $15.3 \text{ ng mL}^{-1}$ . Este tiempo de vida media en la emisión de la muestra DPA-SWCNT, está por debajo del límite de respuesta de nuestro detector,  $\tau = 0.2 \text{ ns}$  (ver figura 2.9).

La comparación de los parámetros de emisión de la muestra DPA-SWCNT y los observados en la desactivación del DPA por parte de los SWCNT cortos, confirma la conclusión de la existencia de una inhibición de la fluorescencia del DPA por los SWCNT como consecuencia de la interacción entre ambas unidades independientemente de si existe anclaje covalente o no entre ambas unidades. La desactivación ocurre en ambos casos, aunque está claro que la unión covalente aumenta notablemente la eficacia de la interacción de los SWCNT cortos con el DPA, por lo que podemos decir, que el anclaje covalente del DPA a los SWCNT cortos

refuerza considerablemente una interacción que ya ocurre en ausencia de acoplamiento covalente.

### 2.3.3. Fotólisis de destello laser de DPA-SWCNT.

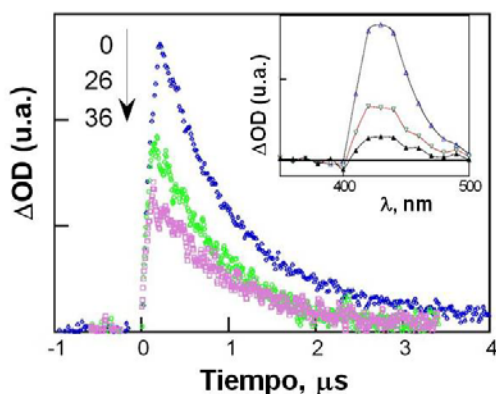
La excitación laser de 355 nm de disoluciones purgadas con nitrógeno de DPA en DMSO, da lugar a la generación de una especie transitoria que decae en el rango de los microsegundos y que, de acuerdo con la literatura, puede atribuirse a la formación del estado excitado triplete del DPA.<sup>42</sup> (ver figura 2.11). El decaimiento de la señal sigue una cinética de primer orden con un tiempo de vida media de  $\tau = 1.1 \mu\text{s}$ . Esta especie transitoria se desactiva ligeramente cuando la disolución se purga con oxígeno (ver figura 2.11), reforzando la asignación de esta especie transitoria como triplete.



**Figura 2.11.** Espectros transitorios registrados para una disolución purgada con nitrógeno 0.11 mM de DPA en DMSO/D<sub>2</sub>O (1:1.5) registrados 0.4, 0.8, 1.1 y 2.5  $\mu\text{s}$  (de arriba a abajo) después de la excitación del laser de 355 nm. La figura interior demuestra el decaimiento de la señal registrado a 420 nm después de purgar la disolución con nitrógeno y oxígeno.

La inhibición del estado excitado triplete del DPA por parte de los SWCNT cortos puede observarse claramente en la figura 2.12, aunque no se observó la generación de ninguna otra especie transitoria derivada del DPA, por interacción del estado excitado triplete con un SWCNT, como por ejemplo el catión radical correspondiente (DPA<sup>•+</sup>).

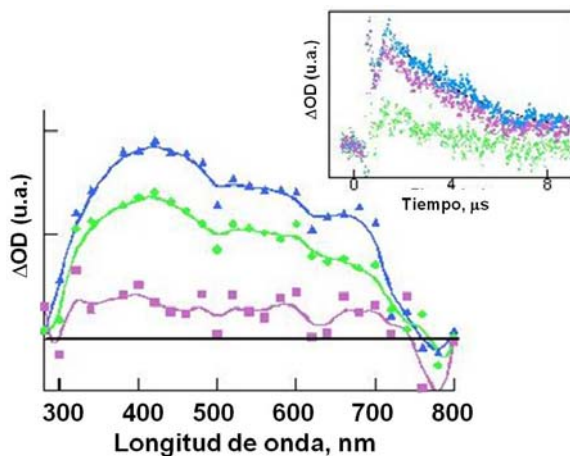
A diferencia de la gran mayoría de los estudios sobre la fotoquímica de los SWCNT, en los que la transferencia electrónica fotoinducida y la generación de estados de separación de carga con tiempos de vida relativamente largos, son los procesos más frecuentemente descritos, en nuestro caso, el mecanismo de desactivación parece ocurrir por transferencia de energía desde los tripletes del DPA a los SWCNT cortos.



**Figura 2.12.** Inhibición del estado excitado triplete del DPA por los SWCNT cortos (concentraciones en  $\text{ng mL}^{-1}$ ) registrados a 420 nm. El triplete se genera por excitación laser de 355 nm ( $5 \text{ mJ pulso}^{-1}$ ) de una disolución purgada con nitrógeno de DPA ( $0.11 \text{ mM}$ ) en DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$  (1:1.5). La figura interior muestra los espectros transitorios registrados para la disolución de DPA en presencia de  $36 \text{ ng mL}^{-1}$  de SWCNT cortos registrados 0.5, 1.2 y 2.0  $\mu\text{s}$  después del pulso laser.

Además, la inhibición del triplete del DPA parece ocurrir a través de un mecanismo estático ya el cambio se produce en la intensidad inicial de la señal después del disparo del laser y no en la cinética de decaimiento de la señal tras la adición de cantidades cada vez mayores SWCNT cortos.

A diferencia del espectro observado tras la fotólisis de destello laser del DPA en ausencia o presencia de SWCNT cortos, los experimentos de fotólisis de destello laser de la muestra DPA-SWCNT en  $\text{D}_2\text{O}$  muestran la presencia de una especie transitoria, que absorbe en toda la región visible (ver figura 2.13).

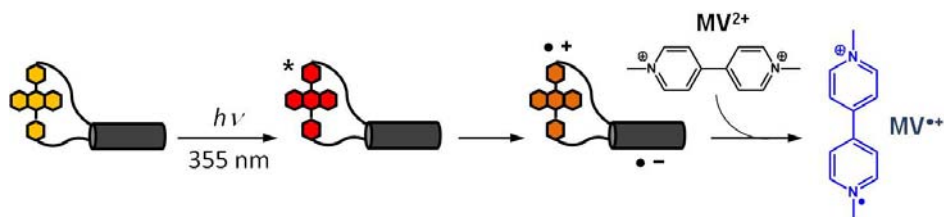


**Figura 2.13.** Espectros resueltos en tiempo registrados 1.2, 2.2 y 5.5  $\mu\text{s}$  (de arriba a abajo) después de excitación laser de 355 nm de una disolución purgada con nitrógeno de  $47 \text{ mg mL}^{-1}$  de DPA-SWCNT en DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$  (3:10). La figura superior muestra (de de arriba a abajo) los perfiles temporales de la señal registrados a 400, 500 y 600 nm.

Las señales mostradas en la figura 2.13 parecen estar formadas por varias componentes solapadas. Los espectros transitorios podrían entenderse considerando que el triplete del DPA contribuye notablemente a la señal registrada entre 400 y 500 nm, exhibiendo un tiempo de vida media aproximado de 2.8  $\mu$ s, un valor razonable para el triplete bajo estas condiciones. Además de esta especie, se observan otras absorciones con tiempos de vida media en el rango de los microsegundos. Particularmente, en la región de 650-750 nm, las señales están probablemente generadas por el catión radical de DPA.<sup>56</sup> Sabemos que el electrón localizado en los SWCNT, genera una absorción sin estructura fina que cubre todo el rango espectral comprendido entre 400-1400 nm.<sup>57-59</sup> En resumen, el comportamiento complejo que se muestra en la figura 2.13 es compatible con la formación del triplete del DPA y del par electrón-hueco positivo, que se originaría por la transferencia electrónica desde el estado excitado del DPA al SWCNT. Por lo tanto, el espectro de tiempo resuelto de la muestra DPA-SWCNT tras excitación de 355 nm es una clara evidencia de una interacción específica entre el DPA y los SWCNT que no se observa en las disoluciones que contienen ambos componentes por separado (ver figura interior en 2.12). Esto confirma de nuevo que el enlace covalente refuerza la interacción entre las dos unidades.

Aportaciones recientes de otros grupos de investigación han revelado que la especies reducidas de SWCNT presentan una absorción muy ancha y sin estructura fina que abarca todo el rango UV/Vis y sin características de las diferentes especies generadas a partir de SWCNT.<sup>58, 60, 61</sup> También se ha demostrado que la variación en la absorción de las bandas de van Hove en la región NIR, se puede utilizar para identificar de forma inequívoca los electrones localizados en SWCNT.<sup>58, 60-62</sup> Sin embargo, cabe mencionar que, al igual que en nuestro caso, la región NIR está fuera del rango de detección de la mayoría de tubos fotomultiplicadores habituales en los sistemas de tiempo resuelto, lo que limita la utilidad de las variaciones de las bandas de van Hove, en la identificación de especies derivadas de SWCNT. Además, como hemos mencionado ya al discutir los espectros ópticos de SWCNT cortos, estos no exhiben este tipo de bandas correspondientes a las singularidades de van Hove en la región NIR. Para encontrar evidencias adicionales de la existencia de procesos de transferencia electrónica fotoinducida tras la excitación de la muestra DPA-SWCNT, realizamos un estudio de desactivación del electrón localizado en los SWCNT usando dimetil viológeno ( $MV^{2+}$ ). El  $MV^{2+}$  es un conocido aceptor de electrones<sup>63</sup> y por lo tanto,

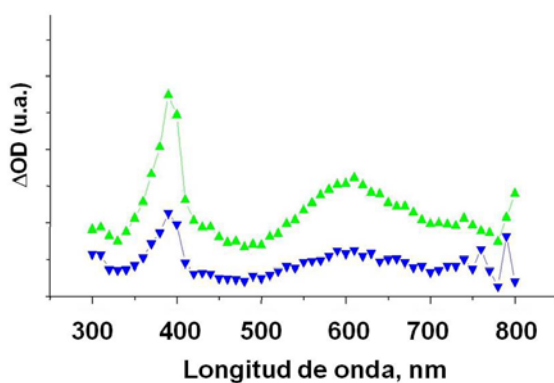
estos electrones deberían transferirse desde los SWCNT al  $MV^{2+}$ , para generar el catión radical correspondiente tal y como se muestra en el Esquema 2.3.



**Esquema 2.3.** Proceso de transferencia electrónica fotoinducida que se postula entre el derivado DPA-SWCNT tras ser excitado fotoquímicamente y la especie  $MV^{2+}$  para generar la especie  $MV^{\bullet+}$ .

El catión radical del metil viológeno  $MV^{\bullet+}$  es una especie con un tiempo de vida suficientemente largo como para ser detectado por espectroscopia óptica; su espectro de absorción consiste en una banda estrecha centrada en 390 nm con un hombro a longitudes de onda corta, acompañado por una banda más ancha pero menos intensa y estructurada en la región de 500 - 700 nanómetros.<sup>63</sup> Como preveíamos, la fotólisis de destello laser de la muestra DPA-SWCNT en presencia de  $MV^{2+}$  dio lugar al espectro descrito, (ver figura 2.14) que consiste en las bandas correspondientes a la especie transitoria  $MV^{\bullet+}$ .

Pruebas como control, en la que se excita una disolución de  $MV^{2+}$  con laser de 355 nm, demuestran que la especie  $MV^{\bullet+}$  no se forma en ausencia de DPA-SWCNT.

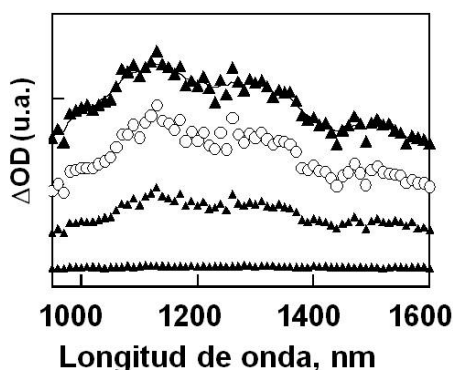


**Figura 2.14.** Espectros transitorios registrados 5.3  $\mu$ s tras excitación laser de 355 nm (verde) y 167  $\mu$ s (azul) para una disolución purgada con nitrógeno de concentración 47  $\text{mg mL}^{-1}$  de DPA-SWCNT en DMSO/ $D_2O$  (3:10) tras la adición de 100  $\mu$ l de  $MV^{2+}$  (0.46  $\text{mg mL}^{-1}$ ).



### 2.3.4. Emisión NIR de DPA-SWCNT.

Los SWCNT cortos apenas emiten radiación en la región UV/Vis (tras ser excitados a cualquier longitud de onda comprendida entre 370-460 nm), pero exhiben una emisión muy intensa en el IR-cercano (NIR).<sup>58, 64, 65</sup> Tal y como suponíamos, basándonos en el comportamiento de SWCNT, las disoluciones preparadas con DPA-SWCNT emitan en la región NIR tras excitación laser de 266 nm. La figura 2.15 muestra los espectros de emisión registrados para una disolución de DPA-SWCNT en DMSO/D<sub>2</sub>O. De forma similar al espectro registrado para los SWCNT cortos, la emisión NIR de DPA-SWCNT muestra una emisión estructurada a través de todo el rango NIR detectable para nuestro sistema.



**Figura 2.15.** Emisiones NIR registradas 3.5, 6.2, 10.5 y 50.0  $\mu$ s (de arriba a abajo) tras excitación laser de 266 nm para una disolución purgada con nitrógeno de DPA-SWCNT (47 mg mL<sup>-1</sup>) utilizando DMSO/D<sub>2</sub>O (0.1:10) como disolvente.

El perfil temporal de la intensidad y el tiempo de vida medio de la emisión no se vieron afectados por la presencia de oxígeno. Excitando con laser de 266 nanómetros disoluciones de DPA-SWCNT y SWCNT cortos con la misma absorbancia se observa que la intensidad de la emisión NIR para la muestra DPA-SWCNT es 1.46 veces mayor que para la preparada con SWCNT cortos. Considerando que el rendimiento cuántico de emisión en la región NIR de SWCNT (longitud media 1  $\mu$ m) se ha descrito como  $\Phi_{\text{NIR}} = (3.9 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ <sup>66</sup>, se estima que el rendimiento cuántico calculado para la muestra DPA-SWCNT debe ser  $\Phi_{\text{NIR}} = (5.7 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ . Está claro que si fuésemos capaces de registrar el espectro completo, los rendimientos cuánticos serían más altos que los estimados en base al rango objeto de medida. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que la emisión NIR de los nanotubos de carbono ocurre en un

rango de longitudes de onda más amplio que el rango 1000-1600 nm empleado en nuestro estudio.

El mayor rendimiento cuántico de emisión NIR producido por la muestra DPA-SWCNT con respecto a los SWCNT cortos, podría ser una consecuencia de la fotosensibilización de las paredes del nanotubo por parte del DPA. Esta transferencia de energía está de acuerdo con los experimentos de desactivación / inhibición del estado excitado del DPA comentados anteriormente. Por lo tanto el incremento en el rendimiento cuántico de emisión NIR para la muestra DPA-SWCNT debe ser el resultado de esta transferencia de energía desde el DPA excitado a las unidades de nanotubo que son las que emiten finalmente.

El decaimiento de la emisión en la región de 1100 - 1400 nanómetros se ajusta bien a una cinética de primer orden con un tiempo de vida media  $\tau = 15.6 \mu\text{s}$ , que es muy similar al de los SWCNT cortos ( $\tau = 13.9 \mu\text{s}$ ). Este hecho sugiere que la emisión proviene de una sola especie, con un tiempo de vida mayor que el de las especies transitorias observadas por espectroscopia de absorción.

### 2.4. Conclusiones.

La funcionalización covalente de SWCNT cortos y solubles puede servir para preparar entidades “macromoleculares” con fotorespuesta que tienen características únicas. Además, la preparación de especies solubles permite su caracterización por espectroscopia RMN  $^1\text{H}$  en disolución. El acoplamiento covalente entre el DPA y las unidades de SWCNT cortos está firmemente apoyado por el cambio en las señales de RMN de la muestra DPA-SWCNT con respecto a las del precursor DPA.

Los estudios de fluorescencia de estado estacionario y de tiempo-resuelto prueban que la inhibición del estado excitado del DPA por parte de los SWCNT cortos ocurre incluso en ausencia de unión covalente, pero se intensifica en la muestra DPA-SWCNT. Esta interacción entre el singlete del DPA y los SWCNT cortos ocurre mayoritariamente por transferencia de energía, aunque el espectro transitorio de la muestra DPA-SWCNT exhibe ciertas características que apoyan la posibilidad de que también existan procesos de transferencia electrónica fotoinducida.

Finalmente, hemos observado que la emisión NIR de la muestra DPA-SWCNT exhibe características análogas a la de los SWCNT cortos, aunque con un rendimiento cuántico ligeramente mayor.

## 2.5. Referencias bibliográficas.

- [1] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1101.
- [2] E. H. L. Falcao, F. Wudl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 82, 524.
- [3] R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1567.
- [4] M. Prato, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1097.
- [5] R. E. Smalley, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1595.
- [6] H. J. Dai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1035.
- [7] M. Anantram, L. Delzeit, A. Cassell, J. Han, M. Meyyappan, *Physica E (Amsterdam)* **2001**, 11, 118.
- [8] D. M. Guldi, A. Rahman, V. Sgobba, C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 471.
- [9] D. M. Guldi, *Nature* **2007**, 447, 50.
- [10] G. Pagona, N. Tagmatarchis, *Curr. Med. Chem.* **2006**, 13, 1789.
- [11] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1105.
- [12] J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*. **1998**, 280, 1253.
- [13] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4001.
- [14] N. Nakashima, T. Fujigaya, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 692.
- [15] H. Murakami, N. Nakashima, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 16.
- [16] J. L. Hudson, M. J. Casavant, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11158.
- [17] Y. P. Sun, K. F. Fu, Y. Lin, W. J. Huang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1096.
- [18] A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 245, 193.
- [19] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1853.
- [20] M. Alvaro, C. Aprile, B. Ferrer, H. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5647.
- [21] M. Alvaro, P. Atienzar, P. la Cruz, J. L. Delgado, V. Troiani, H. Garcia, F. Langa, A. Palkar, L. Echevoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6626.
- [22] S. Gotovac, Y. Hattori, D. Noguchi, J. Miyamoto, M. Kanamaru, S. Utsumi, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16219.

- [23] M. A. Hamon, H. Hui, P. Bhowmik, H. M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Appl. Phys. A* **2002**, 74, 333.
- [24] J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1952.
- [25] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small* **2005**, 1, 180.
- [26] R. Smajda, Z. Gyori, A. Sapi, M. Veres, A. Oszko, J. Kis-Csitari, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, *J. Mol. Struct.* **2007**, 834, 471.
- [27] M. Lucci, R. Regoliosi, A. Reale, A. Di Carlo, S. Orlanducci, E. Tamburri, M. L. Terranova, P. Lugli, C. Di Natale, A. D'Amico, R. Paolesse, *Sens. Actuators, B* **2005**, 111, 181.
- [28] M. Lucci, A. Reale, A. Di Carlo, S. Orlanducci, E. Tamburri, M. L. Terranova, I. Davoli, C. Di Natale, A. D'Amico, R. Paolesse, *Sens. Actuators, B* **2006**, 118, 226.
- [29] H. N. Choi, J. Y. Lee, Y. K. Lyu, W. Y. Lee, *Anal. Chim. Acta* **2006**, 565, 48.
- [30] A. Merkoci, M. Pumera, X. Llopis, B. Perez, M. del Valle, S. Alegret, *Trends Anal. Chem.* **2005**, 25, 826.
- [31] E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 112.
- [32] E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **2003**, 80, 465.
- [33] E. Kymakis, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 1764.
- [34] S. Bhattacharyya, E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4819.
- [35] P. Castrucci, F. Tombolini, M. Scarselli, E. Speiser, S. Del Gobbo, W. Richter, M. De Crescenzi, M. Diociaiuti, E. Gatto, M. Venanzi, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89.
- [36] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, M. Prato, N. Jux, S. H. Qin, W. Ford, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2015.
- [37] S. Kazaoui, N. Minami, B. Nalini, Y. Kim, K. Hara, *J. Appl. Phys.* **2005**, 98.
- [38] R. L. Patyk, B. S. Lomba, A. F. Nogueira, C. A. Furtado, A. P. Santos, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, I. A. Hummelgen, *Phys. Status Solidi RRL* **2007**, 1, R43.
- [39] J. V. Morris, M. A. Mahaney, J. R. Huber, *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 969.
- [40] L. F. V. Ferreira, S. M. B. Costa, E. J. Pereira, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, 55, 361.
- [41] J. D. Debad, S. K. Lee, X. X. Qiao, R. A. Pascal, A. J. Bard, *Acta Chem. Scand.* **1998**, 52, 45.

- [42] T. Suzuki, M. Nagano, S. Watanabe, T. Ichimura, *J. Photochem. Photobiol. A*. **2000**, 136, 7.
- [43] W. R. Ware, W. Rothman, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 39, 449.
- [44] Y. H. Kim, S. K. Kwon, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 2151.
- [45] B. Balaganesan, W. J. Shen, C. H. Chen, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5747.
- [46] Z. H. Xu, Y. Wu, B. Hu, I. N. Ivanov, D. B. Geohegan, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87.
- [47] M. Monthieux, B. W. Smith, B. Bouteaux, A. Claye, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, *Carbon*. **2001**, 39, 1251.
- [48] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1391.
- [49] M. Alvaro, M. Benitez, J. F. Cabeza, H. Garcia, A. Leyva, *J. Phys. Chem. C*. **2007**, 111, 7532.
- [50] M. Alvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J. L. Delgado, H. Garcia, F. Langa, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 386, 342.
- [51] K. A. S. Fernando, Y. Lin, W. Wang, S. Kumar, B. Zhou, S.-Y. Xie, L. T. Cureton, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10234.
- [52] A. G. Ryabenko, N. A. Kiselev, J. L. Hutchison, T. N. Moroz, S. S. Bukalov, L. A. Mikhailitsyn, R. O. Loutfy, A. P. Moravsky, *Carbon*. **2007**, 45, 1492.
- [53] K. J. Lee, H. Lee, J. Y. Lee, S. C. Lim, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **2005**, 46, 906.
- [54] T. G. Hedderman, S. M. Keogh, G. Chambers, H. J. Byrne, *J. Phys. Chem. B*. **2006**, 110, 3895.
- [55] M. J. Gomez-Escalonilla, P. Atienzar, J. L. Garcia Fierro, H. Garcia, F. Langa, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1592.
- [56] M. S. Workentin, L. J. Johnston, D. D. M. Wayner, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8279.
- [57] D. M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, E. Vazquez, M. Prato, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4206.
- [58] M. A. Herranz, N. Martin, S. P. Campidelli, M. Prato, G. Brehm, D. M. Guldi, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4478.
- [59] N. Tagmatarchis, M. Prato, D. M. Guldi, *Physica E (Amsterdam)*. **2005**, 29, 546.
- [60] M. A. Herranz, C. Ehli, S. Campidelli, M. Gutierrez, G. L. Hug, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. Prato, N. Martin, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 66.

- [61] C. Ehli, S. Campidelli, F. G. Brunetti, M. Prato, D. M. Guldi, *J. Phorph. Phthal.* **2007**, 11, 442.
- [62] B. Ballesteros, G. de la Torre, C. Ehli, G. M. A. Rahman, F. Agullo-Rueda, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5061.
- [63] M. Alvaro, B. Ferrer, V. Fornes, H. Garcia, *Chem. Commun.* **2001**, 2546.
- [64] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92.
- [65] L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman, *Science.* **2007**, 316, 1465.
- [66] C. Aprile, R. Martin, M. Alvaro, J. C. Scaiano, H. Garcia, *Chem. Phys. Chem.* **2009**, 10, 1305.







# **PARTE I.**

## **NANOTUBOS DE CARBONO**

**CAPÍTULO 3. Funcionalización de nanotubos de carbono en puntas y defectos:** Separación de cargas fotoinducida y caracterización de pares Electrón-Hueco en SWCNT funcionalizados con unidades Azaxantilo.

**3.1. Introducción.**

**3.2. Síntesis y caracterización del derivado AZX-SWCNT.**

**3.2.1. Síntesis del material AZX-SWCNT.**

**3.3. Propiedades fotofísicas de AZX-SWCNT.**

**3.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis de AZX-SWCNT.**

**3.3.2. Fotólisis de destello laser de AZX-SWCNT.**

**3.3.3. Generación de oxígeno-singlete por excitación de AZX-SWCNT.**

**3.4. Conclusiones.**

**3.5. Referencias bibliográficas.**

---



### 3.1. Introducción.

Como comentamos en el capítulo anterior, los nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) son materiales muy prometedores por su posible utilidad en nuevas aplicaciones en el campo de la nanofotónica en un futuro cercano. La mayoría de las aplicaciones de los nanotubos de carbono de pared única derivan de sus propiedades conductoras y mecánicas. Nuevas aplicaciones podrían derivarse del uso de estos materiales como semiconductores donde la excitación fotoquímica conduce a los procesos de separación de carga que pueden ser útiles en el desarrollo de nuevos dispositivos.<sup>1</sup> La puesta a punto de técnicas fiables para la producción masiva de SWCNT ha incrementado las oportunidades del estudio de estos materiales y sus derivados.<sup>2</sup> En este capítulo se presenta un derivado de SWCNT que experimenta una generación eficiente de pares electrón-hueco tras excitación UV. Además, se observa una cierta deslocalización del electrón y un hueco soportado por el SWCNT, presentando el estado de separación de cargas un tiempo de vida media del orden de los microsegundos que puede abrir oportunidades para su uso en nanofotónica.

La fotoquímica de la xantona y de sus derivados ha sido exhaustivamente estudiada en una gran variedad de medios tanto homogéneos como heterogéneos.<sup>3-8</sup> El estado excitado correspondiente al triplete de la xantona, con un tiempo de vida media de algunos microsegundos y caracterizado por una banda de absorción intensa alrededor de 600 nm, se emplea habitualmente como patrón para la calibración de los sistemas de fotólisis de destello laser (LFP) con excitación de 355 nm.<sup>8</sup> Comparada con otras cetonas aromáticas, la xantona y a sus derivados, que tienen generalmente estados excitados triplete  $\pi-\pi^*$ , son notablemente más estables frente a la degradación fotoquímica.<sup>3, 8, 10, 11</sup> Se ha demostrado que la posición exacta de la longitud de onda del máximo de absorción del triplete, depende de la polaridad del medio experimentado por la molécula en su estado electrónico excitado.<sup>3, 6</sup> Además del estado excitado triplete, también se han descrito como posibles especies transitorias generadas fotoquímicamente los radicales cetilo ( $\lambda_{\text{max}}=330$  nm) e iones radicales ( $\lambda_{\text{max}}=750$  nm).<sup>5, 10, 12, 13</sup>

Como también se ha comentado anteriormente en la presente tesis doctoral, la funcionalización covalente de SWCNT para obtener nanomateriales con fotorespuesta, es tema que suscita un gran interés actualmente.<sup>14, 15</sup> A diferencia de los fullerenos, que actúan exclusivamente como aceptores de electrones,<sup>15, 16</sup> las características

semiconductoras de algunos SWCNT, les permiten actuar tanto como donadores como aceptores de electrones, dependiendo del grupo introducido mediante la funcionalización.<sup>15</sup> Aunque la fotoquímica de los SWCNT en presencia de las moléculas no ancladas pueda ser similar a la de los análogos covalentemente funcionalizados, nuestro grupo de investigación ha demostrado que la unión covalente de las dos subunidades SWCNT y la unidad fotoactiva donadora o aceptora de electrones, produce un incremento notable en la interacción entre los dos componentes.<sup>17</sup> Aprovechando que los derivados de la xantona se encuentran entre las moléculas mejor estudiadas en fotoquímica,<sup>7, 8</sup> y considerando el uso potencial de SWCNT que presenten foto-respuesta, el objeto del presente capítulo es describir la síntesis de un SWCNT que contenga anillos de xantona unidos covalentemente y determinar sus características fotofísicas. En particular, en este capítulo se describe la síntesis, caracterización y comportamiento fotofísico de un derivado de la 2-azaxantona unida a través del átomo de nitrógeno mediante una cadena alquílica a SWCNT cortos y solubles (AZX-SWCNT).

### 3.2. Síntesis y caracterización del derivado AZX-SWCNT.

#### 3.2.1. Síntesis del material AZX-SWCNT cortos.

Mediante un cuidadoso control del tratamiento oxidativo de una muestra comercial de SWCNT purificados, ha sido posible obtener muestras de este material carbonoso con una longitud de 200-600 nanómetros. Estos SWCNT cortos presentan una elevada solubilidad en agua así como en disolventes orgánicos polares. Por otra parte, estos SWCNT purificados son susceptibles de ser funcionalizados a través de los grupos carboxilo presentes en las puntas y defectos de la pared dañada.<sup>17, 18</sup>

La estrategia que se ha utilizado para funcionalizar los SWCNT cortos con la 2-azaxantona se muestra en el Esquema 3.1. Los pasos más importantes en la síntesis son:

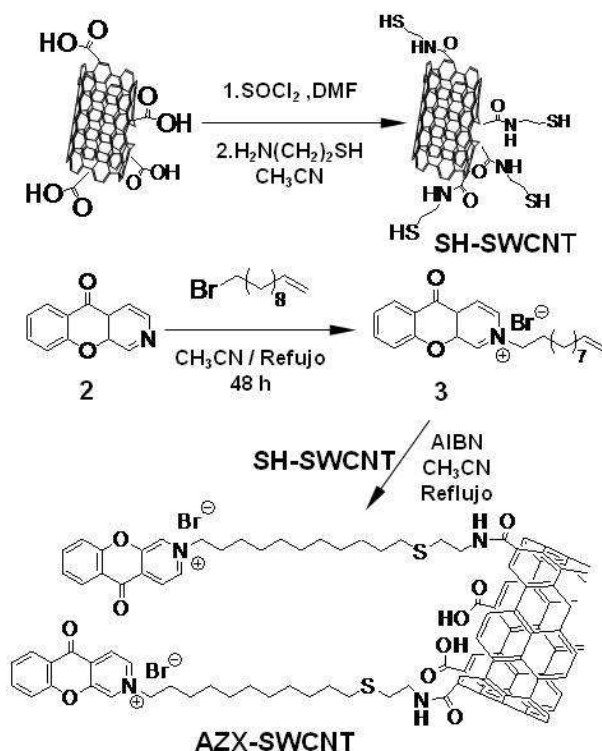
- 1) Preparación de SWCNT cortos modificados con grupos tiol terminales (SH-SWCNT) unidos a través de un enlace peptídico.
- 2) La adición de AIBN como iniciador de radicales en la reacción de adición de los grupos tiol de SH-SWCNT a un enlace doble terminal C=C (adición

tiol-eno) del compuesto N-undecenil-2-azaxantilo (**3**), que se obtuvo tratando 2-azaxantona (**2**) con 11-bromo-1-undeceno.

La muestra SH-SWCNT se preparó mediante un procedimiento descrito anteriormente en la literatura,<sup>2, 17, 19</sup> y el análisis químico de combustión permitió determinar que la muestra contenía la cantidad de nitrógeno prevista para un cociente atómico 1/1 de nitrógeno / azufre y una carga de tiol correspondiente a un 3.15 % en peso del sólido. El intermedio sintético **3** se caracterizó mediante técnicas analíticas y espectroscópicas confirmando la estructura propuesta (ver capítulo experimental).

Después de la etapa de funcionalización, la muestra AZX-SWCNT resultante fue purificada realizando ciclos consecutivos de filtración (Nylon, 0.2 μm) y de redispersión en agua y se caracterizó mediante técnicas analíticas y espectroscópicas.

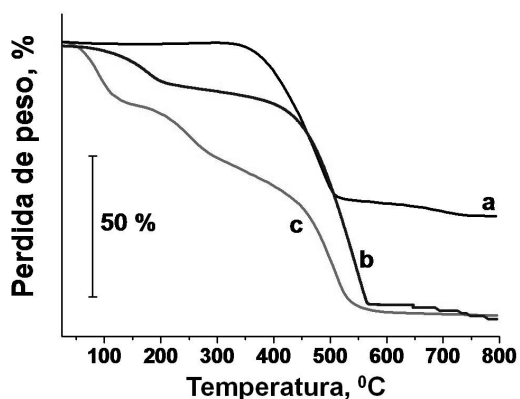
El análisis químico de combustión y particularmente el cociente atómico nitrógeno / azufre tras la unión del grupo azaxantilo al nanotubo (SH-SWCNT) es 2.1 lo que, dentro del error experimental, permite afirmar que la gran mayoría de grupos tiol están covalentemente asociados a la cadena de azaxantilo.



**Esquema 3.1.** Ruta sintética empleada en la obtención de SWCNT cortos funcionalizados con unidades 2-azaxantilo (AZX-SWCNT).

Esta alquilación exhaustiva de los grupos tiol conseguida en la muestra SH-SWCNT es consecuencia de la alta eficiencia de la reacción de adición de tioles a dobles enlaces C=C y al exceso de derivado undecenil-2-azaxantilo **3**, utilizado en la síntesis de AZX-SWCNT, con respecto a los grupos tiol, a fin de alcanzar el máximo grado de funcionalización posible. La cantidad de unidades azaxantilo en la muestra AZX-SWCNT resultó ser un 8.5 % en peso.

Los análisis termogravimétricos de las muestras SH-SWCNT y de AZX-SWCNT se muestran en la Figura 3.1. A diferencia de la muestra comercial original que contiene un porcentaje significativo de residuo que no sufre combustión (40 %), las muestras SH-SWCNT y AZX-SWCNT están casi libres de partículas inorgánicas, y tras el calentamiento progresivo a temperaturas elevadas en atmósfera de aire, experimentan respectivamente la combustión del 92 y el 96% de su peso total. Los perfiles termogravimétricos de SH-SWCNT y de AZX-SWCNT muestran, sin embargo, diferencias significativas en la región entre 150 y 300 °C con una pérdida de peso que se puede interpretar fácilmente como debido a la descomposición térmica o combustión del 8.5 % peso correspondiente a las unidades del azaxantilo presentes en AZX-SWCNT, pero no en SH-SWCNT.

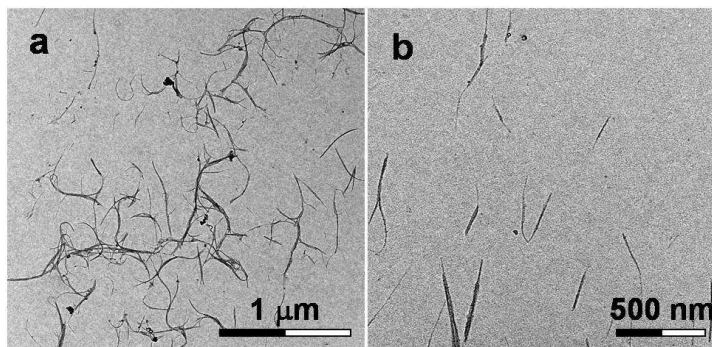


**Figura 3.1.** Perfiles termogravimétricos registrados en aire para SWCNT comerciales (a), SH-SWCNT (b) y AZX-SWCNT (c).

Para determinar la longitud media y los cambios en la morfología de las muestras de SWCNT tras la purificación, corte y funcionalización se utilizaron diferentes técnicas de microscopía.

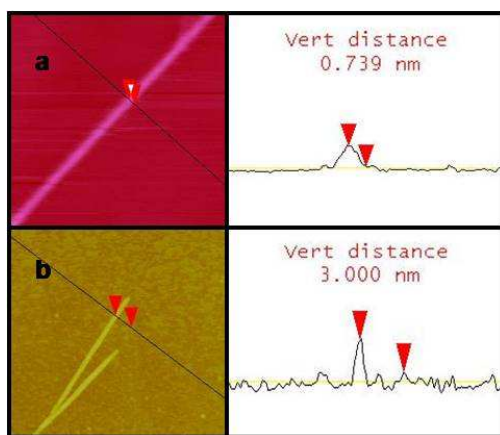
En las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de AZX-SWCNT (ver Figura 3.2) se puede observar nanotubos con una longitud que oscila entre 200-600 nanómetros con un promedio estadístico de unos 450 nanómetros. Tras la funcionalización con unidades azaxantilo no se aprecia ningún cambio morfológico por microscopía TEM (resolución = 3 nm).

En cambio, mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) con resolución vertical subnanométrica se observaron cambios significativos en la superficie del SWCNT y un aumento del diámetro aparente de las muestras de nanotubos como consecuencia de la funcionalización covalente.



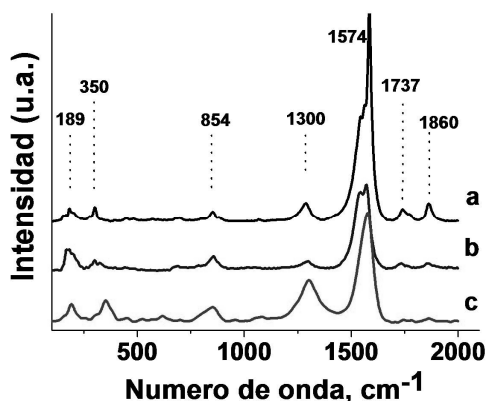
**Figura 3.2.** Imágenes obtenidas mediante microscopía TEM para la muestra AZX-CNT.

La Figura 3.3 muestra algunas imágenes representativas obtenidas mediante microscopía AFM y cortes transversales para ilustrar estos cambios morfológicos que ocurren a escala nanométrica tras la reacción de los grupos tiol con el compuesto **3**. Estas variaciones en el diámetro de los SWCNT tras la funcionalización se pueden interpretar, como una consecuencia de la presencia de unidades del azaxantilo distribuidas de forma homogénea sobre las paredes del nanotubo.



**Figura 3.3.** Imágenes obtenidas mediante microscopía AFM de SH-SWCNT (a) y de AZX-SWCNT (b). Los recuadros laterales muestran el perfil vertical de la línea indicada en cada imagen. El diámetro aumenta desde 0.74 a 3.00 nanómetros tras la funcionalización.

La espectroscopia Raman es una técnica de gran importancia, comúnmente utilizada para demostrar la estructura de pared única en los SWCNT, así como para determinar cualitativamente el grado de funcionalización.<sup>19</sup> En la Figura 3.4 se muestran algunos espectros Raman representativos de SWCNT purificados, SH-SWCNT y de AZX-SWCNT. Si comparamos los espectros Raman obtenidos para cada una de las etapas de la síntesis con el obtenido para los SWCNT comerciales, tanto la purificación, como el corte oxidativo, y la funcionalización con grupos mercaptoetilamida para obtener SH-SWCNT, provocan disminuciones en la intensidad de la banda de vibración tangencial C=C centrada en  $1574\text{ cm}^{-1}$  a la vez que incrementan la intensidad relativa del pico asociado a los defectos de la pared que aparece a aproximadamente  $1300\text{ cm}^{-1}$ . El modo de vibración radial característico (RBM) específico de SWCNT que aparece a  $189\text{ cm}^{-1}$  se conserva durante todas las etapas de síntesis.<sup>21</sup> El espectro Raman de AZX-SWCNT es similar al de la muestra SH-SWCNT, y no observándose señales nuevas derivadas del grupo azaxantilo, probablemente debido al bajo grado de funcionalización y a la baja intensidad de los picos de AZX en Raman comparado con la intensidad de las bandas producidas por los nanotubos.



**Figura 3.4.** Espectros de Raman de SWCNT comerciales (a), de SH-SWCNT (b), y de AZX-SWCNT (c).

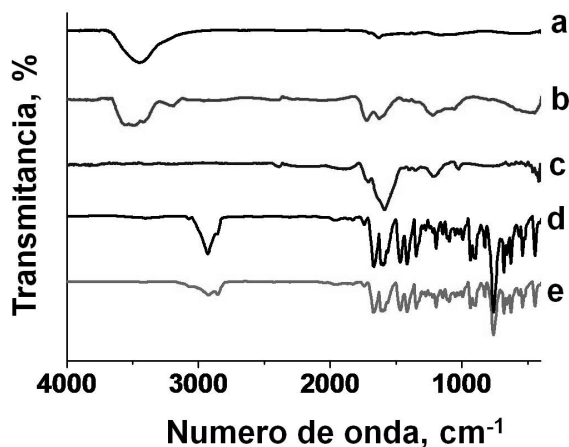
El aumento del tamaño de los perfiles verticales observado en microscopía AFM para la muestra AZX-CNT, no puede ser atribuido a las variaciones en el diámetro de la subunidad formada por el SWCNT,

puesto que el número de onda del modo de vibración radial (RBM) asociado al diámetro del SWCNT no ha cambiado y se mantiene en aproximadamente  $189\text{ cm}^{-1}$  tras la funcionalización covalente de SH-SWCNT con las unidades azaxantilo.

Según la ecuación que correlaciona el diámetro y el número de onda del RBM,<sup>26</sup> un SWCNT con un diámetro de 3.0 nm, según lo observado en AFM, debería exhibir una señal a aproximadamente  $150\text{ cm}^{-1}$ , señal que no se observa en nuestras muestras de



SWCNT, por lo que esta variación debe estar producida por los procesos de modificación química aplicados.



**Figura 3.5.** Espectros FT-IR registrados a temperatura ambiente de SWCNT comerciales (a), SWCNT purificados y cortados (b), SH-SWCNT (c), derivado azaxantilo **3** (d) y AZX-SWCNT (e).

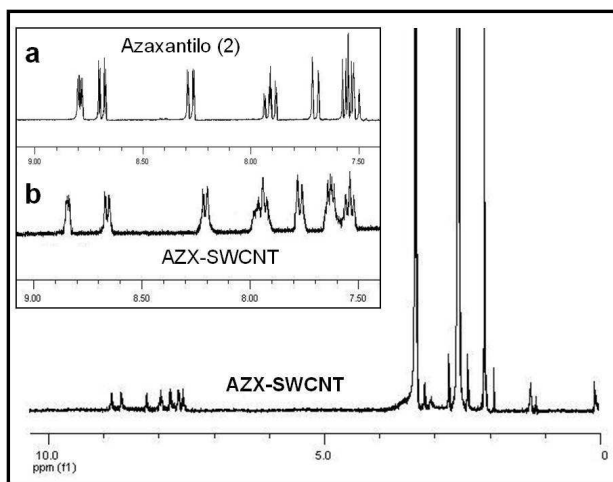
A diferencia de la espectroscopia Raman, el espectro de FT-IR sí muestra evidencias de la presencia de

grupos azaxantilo en AZX-SWCNT. Mediante esta técnica espectroscópica, se puede observar una banda a  $1677\text{ cm}^{-1}$ , característica de la vibración correspondiente al alargamiento (“*stretching*”) del grupo C=O conjugado, que está presente en el espectro del derivado azaxantilo **3** y en la muestra AZX-SWCNT, pero ausente en el espectro del resto de derivados (ver Figura 3.5).

También se puede observar en el espectro FT-IR de AZX-SWCNT la presencia de una banda relativamente intensa centrada en  $2936\text{ cm}^{-1}$  atribuible a la vibración de los grupos CH<sub>2</sub> de la cadena alquílica de los grupos azaxantilo y mercaptoetilamina. La región aromática del espectro FT-IR de AZX-SWCNT muestra las bandas que corresponden a la vibración de los anillos aromáticos presentes en las unidades azaxantilo. Comparado con el espectro FT-IR de SWCNT comerciales, que muestra las bandas asociadas al agua adsorbida que aparecen en  $3400$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$ , el espectro de FT-IR de SH-SWCNT muestra la desaparición casi completa del agua, una vibración débil debida al grupo SH centrada en  $2200\text{ cm}^{-1}$  y la vibración correspondiente al grupo C=O de la amida en  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Al parecer la formación de los grupos mercaptoetilamida hace que los SWCNT sean más hidrófobos.

Una de las ventajas principales, desde el punto de vista de la caracterización, de usar SWCNT cortos y solubles, es la posibilidad de registrar los espectros RMN <sup>1</sup>H de las muestras en disolución. La Figura 3.6 presenta el espectro de RMN <sup>1</sup>H de la

muestra AZX-SWCNT registrado en  $[D_6]$  DMSO. La buena resolución de la región aromática en el espectro de RMN  $^1H$  permite la asignación detallada de los siete protones aromáticos de los grupos del azaxantilo, que aparecen entre  $\delta=7.5$  y 8.9 ppm.



**Figura 3.6.** Espectro RMN  $^1H$  en disolución de la muestra AZX-SWCNT registrado en  $[D_6]$  DMSO. Figura interior: ampliación de la región aromática para el derivado azaxantilo **3** a) y AZX-SWCNT b).

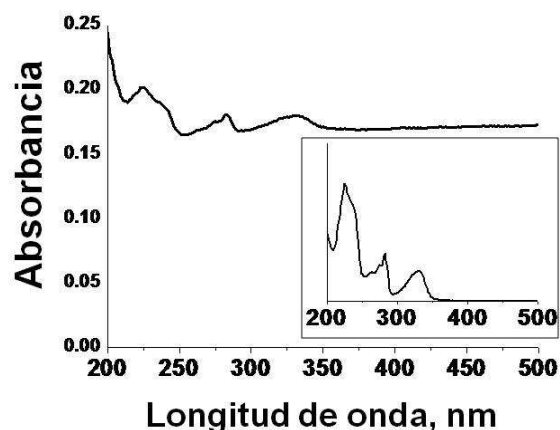
La comparación de los desplazamientos químicos de las señales aromáticas de los protones característicos del precursor azaxantilo **3** con las registradas para AZX-SWCNT revela algunos cambios significativos atribuibles a la anisotropía introducida por las paredes del SWCNT que modifica ligeramente la posición de los protones aromáticos en la muestra AZX-SWCNT con respecto al precursor **3**. En contraste con la región aromática, en la cual los siete protones de la subunidad azaxantona pueden ser identificados, la zona que corresponde a los protones alifáticos es más complicada debido a las señales intensas del  $[D_6]$ -DMSO que van acompañadas de agua. Sin embargo, aunque no se pueden asignar totalmente las señales de los protones alifáticos en AZX-SWCNT debido a la interferencia del disolvente, se pueden comentar algunas características importantes. Por ejemplo, no se observa ninguna señal que corresponda a los protones de olefínicos presentes en el precursor **3** en el espectro de AZX-SWCNT. En vez de los protones olefínicos, aparecen dos señales en 3.15 y 3.03 ppm en el espectro de AZX-SWCNT, atribuibles a los grupos  $CH_2$  unidos al nitrógeno aromático y al nitrógeno del grupo amida respectivamente.

En cualquier caso, en vista de la escasez de datos de RMN  $^1\text{H}$  para SWCNT funcionalizados, <sup>2</sup> la resolución alcanzada en el espectro de AZX-SWCNT es notable y proporciona un fuerte apoyo en la elucidación de la estructura del material, confirmando el éxito de su síntesis. Particularmente el enlace covalente entre AZX y SWCNT se puede deducir por la presencia de las siete señales aromáticas en el RMN  $^1\text{H}$  y además de por la ausencia de las señales correspondientes a los protones olefínicos. Todo esto, junto con la información obtenida con las diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas indica que hemos sintetizado una muestra de SWCNT cortos (de 450 nm de longitud media), que contiene cerca de un 18 % en peso de grupos funcionales (grupos azaxantilo y grupos de conexión), covalente anclados principalmente a los defectos en las paredes y puntas del SWCNT.

### 3.3. Propiedades fotofísicas de AZX-SWCNT.

#### 3.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis de AZX-SWCNT.

La espectroscopía de absorción UV/Vis de disoluciones acuosas de la muestra AZX-SWCNT presenta las características esperadas para el espectro correspondiente a la suma de los espectros del derivado azaxantilo **3** y el de los SWCNT cortos en sus proporciones relativas. Los SWCNT cortos exhiben una absorción continua en todo el intervalo de longitudes de onda del espectro, que corresponde al color negro del carbono. El derivado azaxantilo **3** por su parte, tiene un espectro de absorción estructurado con máximos relativos centrados en 225, 283 y 331 nm. De acuerdo con sus componentes, el espectro óptico de la muestra AZX-SWCNT posee una absorción continua (causada por el nanotubo) con unas pequeñas bandas en las longitudes de onda esperadas para el AZX (ver Figura 3.7).

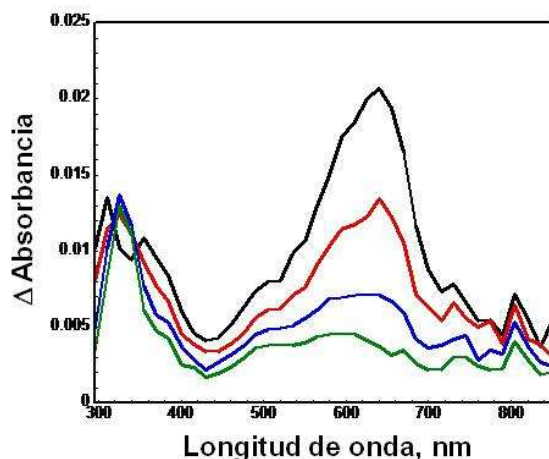


**Figura 3.7.** Espectro UV/Vis de una disolución de AZX-SWCNT ( $46 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . La figura interior muestra el espectro de una disolución del derivado azaxantilo 2 en  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $9 \text{ mg mL}^{-1}$ ).

### 3.3.2. Fotólisis de destello laser de AZX-SWCNT.

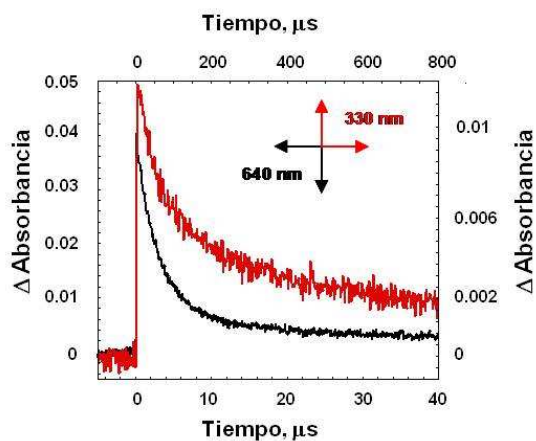
De acuerdo con la literatura,<sup>9, 11</sup> la fotólisis de destello laser de la azaxantona **2** utilizando una longitud de onda de excitación 266 nm en disolución de  $\text{CH}_3\text{CN}$  purgada con nitrógeno, genera un espectro transitorio con bandas de absorción centradas en 330 y 620 nm con diferentes perfiles temporales (Figura 3.8). La banda centrada a 620 nanómetros es desactivada por el oxígeno y se asigna al estado excitado triplete de la azaxantona. La banda centrada en 330 nm crece en los primeros 4  $\mu\text{s}$  antes de decaer y se asigna al radical cetilo. Ambas especies transitorias así como sus longitudes de onda máximas respectivas han sido previamente descritas y caracterizadas con todo detalle.<sup>6, 10</sup> El crecimiento de la señal centrada en 330 nm debe corresponder pues a algún radical cetilo formado desde el estado excitado triplete.

Tras excitación laser, el compuesto azaxantilo **3** tiene un comportamiento muy similar al de la azaxantona, con un espectro transitorio que muestra dos señales centradas en 640 y 330 nm con perfiles temporales distintos que se pueden atribuir al triplete y radical correspondiente respectivamente (ver Figura 3.9).



**Figura 3.8.** Espectros transitorios obtenidos para el compuesto azaxantilo **3** registrados 0.80, 2.54, 5.80, y 13.0  $\mu\text{s}$  (de arriba a abajo) después del pulso laser de 266 nm en disolución de acetonitrilo bajo atmósfera de nitrógeno.

El perfil temporal de la señal registrada a 640 nm se ajusta a dos cinéticas de primer orden con tiempos de vida media de 2.68  $\mu\text{s}$  (el 82%) y 13  $\mu\text{s}$  (18%) respectivamente (Figura 3.9).



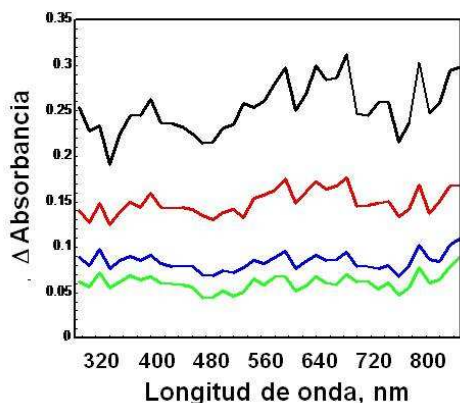
**Figura 3.9.** Perfil temporal de las señales registradas a 330 y 640 nm, después del pulso laser de 266 nm para una disolución  $10^{-4}$  M del compuesto **3** en disolución de acetonitrilo bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ .

Estas dos poblaciones de estados excitados triplete corresponden probablemente a las moléculas de azaxantilo con diferente grado de asociación con el cloruro presente como contraión. La señal centrada en 330 nm, atribuible al radical cetilo formado desde el triplete tiene un tiempo de vida medio sensiblemente más largo (traza roja en la Figura 3.9). La señal registrada a 330 nm crece en los primeros 8  $\mu\text{s}$  y decae generando un

perfil complejo que se ajusta a dos cinéticas de primer orden con tiempos de vida media de 38  $\mu\text{s}$  (51%) y 273  $\mu\text{s}$  (49%) respectivamente.

Estos dos tiempos de vida media se pueden relacionar con dos poblaciones de radicales cetilo en los cuales el anión cloruro se encuentra asociado o solvatado. A diferencia de la banda centrada a 640 nm presente en los espectros transitorios de la azaxantona **2** y del azaxantilo **3**, los espectros transitorios registrados tras excitación laser de 266 nm, para disoluciones del material AZX-SWCNT en  $\text{CH}_3\text{CN}$  purgadas con

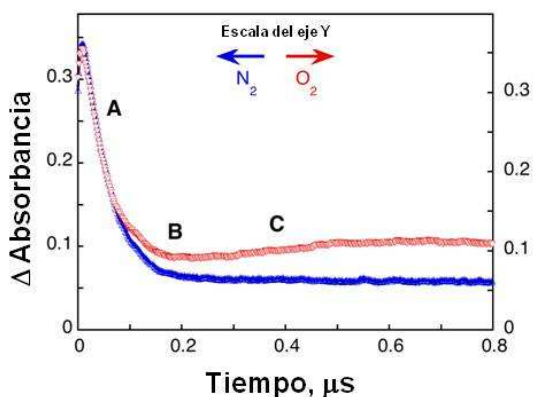
nitrogeno, generan una absorción continua que cubre todo el rango accesible de longitudes de onda para nuestro equipo (ver Figura 3.10).



**Figura 3.10.** Espectros transitorios obtenidos para la muestra AZX-SWCNT registrados 0.062, 0.099, 0.166, y 0.385  $\mu\text{s}$  (de arriba a abajo) después del pulso laser de 266 nm en disolución de acetonitrilo bajo atmósfera de nitrógeno.

Los experimentos control realizados con SH-SWCNT bajo las mismas condiciones experimentales no mostraron ninguna especie transitoria detectable. El espectro transitorio registrado para AZX-SWCNT (Figura 3.10), presenta a tiempos cortos, una banda ancha desde 490 a 720 nm que puede ser asignada al excitón residual del triplete situado en la unidad del azaxantilo que es desactivado por las paredes de la subunidad SWCNT.<sup>2</sup>

**Figura 3.11.** Señales transitorias registradas a 600 nm tras excitación con un laser de 266 nm en acetonitrilo para la muestra AZX-SWCNT. El uso de una escala de doble ordenada permite la normalización de los datos sin la modificación de las absorbancias registradas.



El perfil temporal registrado a 640 nm, es decir, la región donde los tripletes del azaxantilo absorben, muestra dos componentes distintas, una con un tiempo de vida media muy corto y otra residual con un tiempo de vida medio mucho mayor (ver Figura 3.11).

A diferencia de la azaxantona **2** y del derivado azaxantilo **3**, la muestra AZX-SWCNT tiene un tiempo de vida media del triplete correspondiente a la subunidad azaxantilo muy corto (50 ns), lo que indica claramente que la interacción con el nanotubo desactiva el triplete de forma muy eficiente. Las cinéticas de desactivación son algo más complejas que los perfiles de desactivación monoexponenciales característicos obtenidos para los compuestos moleculares como en el caso del triplete del azaxantilo **3**. La desactivación del triplete de AZX-SWCNT conduce a la formación de un intermedio con un espectro de absorción sin rasgos distintivos y con un tiempo de vida media del orden de microsegundos (ver Figura 3.11). La presencia de oxígeno produce un aumento en el tiempo de vida de este intermedio. El Esquema 3.2 resume la interpretación propuesta para explicar los datos cinéticos y espectroscópicos obtenidos. Los procesos que tienen lugar serían:

1.-Transferencia del electrón desde el nanotubo a la subunidad AZX generando un par hueco-electrón, en el que este último se encuentra localizado en la subunidad AZX (formación del anión radical de AZX) y el hueco es soportado por el sistema  $\pi$  del nanotubo.

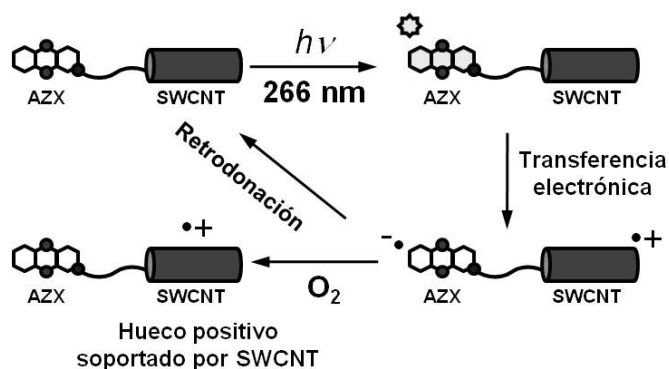
2.- En presencia de oxígeno (y probablemente de otro aceptor de electrones), el electrón es atrapado y el hueco se queda sin su electrón geminal, lo que incrementa sustancialmente el tiempo de vida media del hueco.

En presencia de oxígeno hay un mínimo claro en el perfil temporal (región **B**); el crecimiento siguiente se asigna pues a la relocalización del hueco en un sitio de más baja energía generando una especie con una absorbancia ligeramente más alta. La región **C** del perfil de desactivación mostrado en la Figura 3.11 se asigna por lo tanto al hueco localizado en el SWCNT. Mientras que un ajuste matemático detallado del perfil temporal de la señal es demasiado complicado, los tiempos de vida pudieron ser medidos fácilmente a partir del primer microsegundo. Los tiempos de vida media resultaron ser 1.9  $\mu$ s en atmósfera de nitrógeno y hasta 6.2  $\mu$ s bajo atmósfera de

oxígeno. De este hecho se deduce que probablemente durante la desactivación esté involucrada la reacción con  $O_2$  para generar  $O_2^{\bullet-}$ . En el caso del experimento llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno es posible que el hecho de que se observe una señal más débil combinado con una desactivación más rápida del hueco enmascare en este caso el crecimiento como consecuencia de la relocalización del hueco positivo.

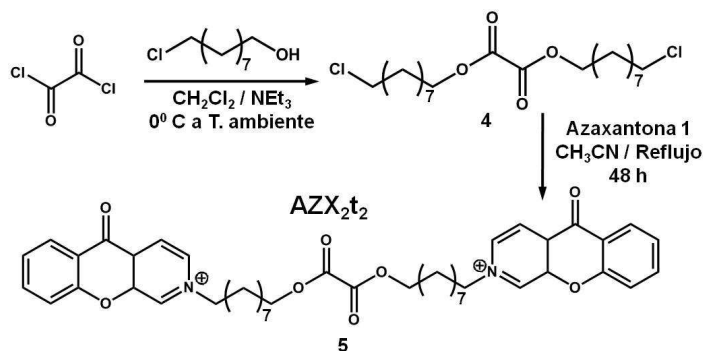
Se puede interpretar la parte más rápida de la desactivación como el excitón residual localizado en las subunidades de azaxantilo y que son desactivadas por las paredes del SWCNT, mientras que la componente larga de la señal se debe a la especie que se origina en la desactivación, y que se encuentra localizada principalmente en el SWCNT. Es por eso que los espectros registrados a tiempos largos, en los que la señal de los tripletes del azaxantilo ha desaparecido, corresponde al espectro de las subunidades SWCNT soportando el hueco positivo, y no muestran ninguna señal característica debida a las unidades de azaxantilo. La ausencia de las características espectrales debidas a las unidades azaxantilo en AZX-SWCNT no es totalmente inesperada considerando el bajo porcentaje de azaxantilo en el material. De acuerdo con esta racionalización, los perfiles temporales en el rango de microsegundos y a diversas longitudes de onda desde 320 a 800 nm, resultaron ser completamente coincidentes y se pueden atribuir a una sola especie. Teniendo en cuenta los precedentes en la fotoquímica de SWCNT funcionalizados, donde las paredes de los nanotubos actúan como donador de electrones hacia otras subunidades electrón-aceptoras,<sup>2, 22</sup> es razonable pensar que la absorción continua sin máximos característicos mostrada en la Figura 3.10, para la fotólisis de destello laser de la muestra AZX-SWCNT registrado a tiempos superiores a 0.1  $\mu$ s tras el pulso del laser, corresponda a un hueco electrónico localizado en subunidad SWCNT que se origina por transferencia electrónica fotoinducida desde el donador SWCNT al azaxantilo que actúa como electrón-aceptor (ver Esquema 3.2).





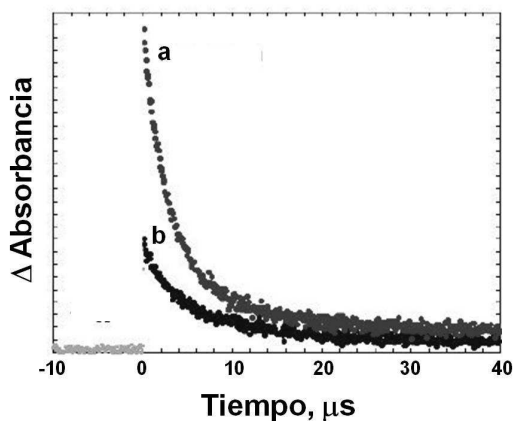
**Esquema 3.2** Propuesta de racionalización para la fotoquímica del derivado AZX-SWCNT.

A fin de conseguir evidencias que apoyen nuestra propuesta, en la que los tripletes del azaxantilo son desactivados por las paredes de los SWCNT, generando un estado de separación de cargas y produciendo una desactivación muy rápida del estado excitado triplete (52 ns) con respecto al tiempo de vida media del triplete del azaxantilo **3** en acetonitrilo (2.68  $\mu\text{s}$ ), decidimos eliminar la posibilidad de un proceso de auto-desactivación (“*self-quenching*”) por parte del azaxantilo. Puesto que las unidades de azaxantilo ancladas a los nanotubos podrían estar muy próximas unas a otras presentando una “movilidad” reducida, la interacción entre los “vecinos” azaxantilo podría ser responsable de la disminución del tiempo de vida media del triplete (auto-desactivación). Para descartar esta posibilidad de auto-desactivación, se sintetizó un derivado azaxantilo que contiene dos unidades de azaxantilo con una estructura similar a la que se encuentra en AZX-SWCNT, pero conectadas con un puente de ácido oxálico (ver Esquema 3.3).



**Esquema 3.3.** Ruta sintética y estructura del dímero de azaxantilo  $\text{AZX}_2\text{t}_2$  usado para descartar la posibilidad de auto-desactivación.

Se realizaron experimentos de fotólisis de destello laser con el compuesto azaxantilo dimérico ( $\text{AZX}_2\text{t}_2$ ) para dos concentraciones diferentes ( $6.4$  y  $19 \text{ mg mL}^{-1}$ ). Al igual que para la azaxantona **2** y para el compuesto azaxantilo **3**, se observan dos especies transitorias que se corresponden al estado excitado triplete a  $620 \text{ nm}$  y a la especie radical cetilo a  $330 \text{ nm}$ . El perfil temporal de la señal registrada a  $640 \text{ nm}$  se ajusta a dos cinéticas de desactivación monoexponenciales con tiempos de vida media de  $2.1$  y  $8.2 \mu\text{s}$  respectivamente (ver Figura 3.12).



**Figura 3.12.** Perfil temporal del estado excitado triplete del derivado  $\text{AZX}_2\text{t}_2$  registrados a  $640 \text{ nm}$  obtenidos bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  tras excitación laser de  $266 \text{ nm}$ , para disoluciones de concentración  $19.2 \text{ mg L}^{-1}$  (a) y  $6.4$  (b).

Se pueden interpretar estos dos tiempos de vida como un indicativo de la existencia de dos poblaciones diferentes de estados excitados triplete, probablemente

debido a la mayor y menor asociación con el anión de compensación de carga. El dímero azaxantilo tiene un tiempo de vida media del triplete muy similar al del azaxantilo monomérico **3** y este tiempo de vida no se modifica al incrementar la concentración, por lo tanto podemos afirmar que la posibilidad de autodesactivación (*self-quenching*) es remota, y por lo tanto la interacción inter- o intramolecular no parece ser responsable de la notable disminución del tiempo de vida media del triplete observado para la muestra AZX-SWCNT. Por ello, es razonable proponer que sea el nanotubo el que produzca la desactivación del excitón localizado en AZX.

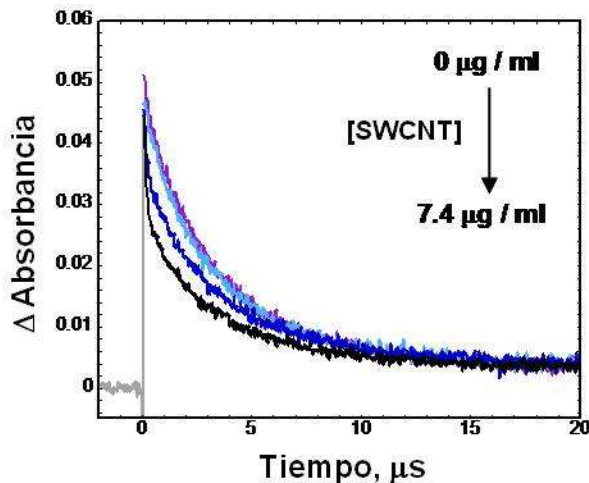
Para apoyar esta hipótesis en la que el SWCNT puede desactivar la señal del estado excitado triplete del grupo azaxantilo, se estudió el comportamiento del triplete del azaxantilo **3** en presencia de concentraciones crecientes de SWCNT cortos y solubles. Con el aumento de concentración de SWCNT se observaron dos efectos sobre el estado excitado triplete del azaxantilo **3**:

- 1.- La disminución de la intensidad a la longitud de onda de máxima absorbancia.
- 2.- La disminución en el tiempo de vida media de la señal.

La disminución de la absorbancia inicial del triplete tras la adición de SWCNT podría deberse a un efecto de filtro interno, puesto que los SWCNT absorben en todo el rango UV/Vis y también a la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ex} = 266$  nm). La posibilidad de que ocurra un proceso de desactivación estático debido a la formación de complejos en el estado fundamental del compuesto **3** y los SWCNT debe ser responsable, al menos en parte, de la disminución de la intensidad observada en la absorbancia máxima. Este hecho se confirma considerando los cambios en los desplazamientos químicos observados en el espectro de RMN  $^1H$  de AZX-SWCNT comparados con los del compuesto **3**. Sin embargo, el hecho de que no se observe ningún cambio en el espectro de absorción UV/Vis del azaxantilo **3** tras la adición de SWCNT no permite confirmar la formación de un complejo entre **3** y los SWCNT en el estado fundamental.

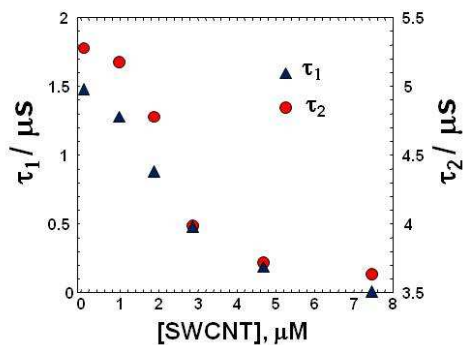
Como se ha mencionado anteriormente el segundo efecto observado en el comportamiento del triplete del azaxantilo en presencia de los SWCNT es un acortamiento en el tiempo de vida media. La Figura 3.13 muestra algunos perfiles

temporales registrados a 640 nm para ilustrar los cambios que tienen lugar en la cinética de desactivación debido a la presencia de los SWCNT solubles. Sin embargo, la determinación cuantitativa de la constante de desactivación es complicada, debido a que el fenómeno de desactivación no se ajusta a una cinética monoexponencial.



**Figura 3.13.** Desactivación temporal del estado excitado triplete del derivado azaxantilo **3** registrado a 640 nm obtenidos bajo atmósfera de N<sub>2</sub> tras excitación láser de 266 nm, para disoluciones en acetonitrilo en presencia de cantidades crecientes de SWCNT.

La Figura 3.14 representa los tiempos de vida media de las componentes cortas y largas en función de la cantidad de SWCNT añadida.



**Figura 3.14.** Representación de los tiempos de vida corto ( $\tau_1$  ▲) y largo ( $\tau_2$  ●) en función de la concentración de SWCNT.

Los resultados obtenidos muestran una clara disminución en el tiempo de vida media de ambas componentes con la concentración de los nanotubos, lo que indica la existencia de un proceso de desactivación dinámico del triplete del azaxantilo por parte

de los SWCNT. El cambio que sufre  $\tau_2$  frente a la cantidad de SWCNT añadida es menos acusado que para  $\tau_1$ .

A diferencia de la desactivación que sufre el triplete, la señal correspondiente al radical cetilo, centrada en 330 nm, no experimentó ningún tipo de desactivación tras la adición de los SWCNT.

Por lo tanto, basándonos en la ausencia de autodesactivación inter- e intramolecular para el dímero de azaxantilo y en la desactivación del triplete por parte de los SWCNT solubles, es lógico proponer que en el caso de la muestra AZX-SWCNT, la componente con el tiempo de vida media más corta observada en la señal transitoria registrada a 640 nm corresponda a excitones residuales del triplete localizados en la subunidad AZX que experimentan desactivación por el SWCNT. Como mencionamos anteriormente, excepto trabajando a tiempos muy cortos, el espectro transitorio registrado para AZX-SWCNT se debe a la absorción localizada en el SWCNT que hemos atribuido al hueco del electrón ( $h^+$ ) localizado en los SWCNT. En estudios anteriores con SWCNT funcionalizados que experimentan transferencia electrónica fotoinducida, se observó que el dimetil-viológeno ( $MV^{2+}$ ) puede atrapar los electrones deslocalizados en los SWCNT para generar el catión radical del dimetil-viológeno ( $MV^{\bullet+}$ ), que se detecta fácilmente por su espectro óptico característico.<sup>22</sup>

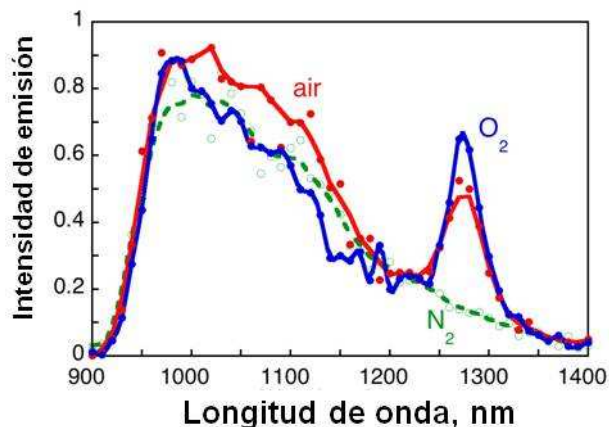
En nuestro caso, la adición de  $MV^{2+}$  a AZX-SWCNT no permitió detectar ninguna diferencia en el espectro transitorio, en concordancia con nuestra hipótesis representada en el Esquema 3. 2, y apoya el hecho de que el espectro de la Figura 3.10 es el de un hueco ( $h^+$ ) y no el de un electrón deslocalizado en el nanotubo. El hecho de que no se observe ninguna señal atribuible al electrón situado en la parte del azaxantilo (probablemente debido a la pequeña cantidad de AZX en AZX-SWCNT) es consecuente con que no se detecte el  $MV^{\bullet+}$ .

#### **3.3.3. Generación de oxígeno-singlete por excitación de AZX-SWCNT.**

Para explorar con cierto detalle la interacción con el  $O_2$  con los estados excitados de AZX-SWCNT, se realizaron estudios de luminiscencia en el infrarrojo cercano (NIR) (ver Figura 3.15).

El estado excitado triplete de la azaxantona se desactiva en presencia de oxígeno con un mecanismo de transferencia de energía mediante el que se genera el oxígeno

singlete.<sup>27</sup> Teniendo en cuenta que el espectro transitorio de absorción de AZX-SWCNT no muestra características claras que correspondan al estado excitado triplete del grupo AZX, una forma indirecta de investigar la dinámica y la concentración de estado excitado triplete de AZX, es estudiar su capacidad de generar oxígeno singlete. El oxígeno singlete se puede caracterizar selectivamente por su intensa emisión fosforescente que aparece como una banda estrecha centrada en 1270 nm en la región NIR.<sup>23</sup> Por otra parte, la región NIR es también de interés debido a que la emisión de los SWCNT también tiene lugar en esta parte del espectro electromagnético.<sup>24</sup>



**Figura 3.15** Espectros transitorios NIR registrados 2 ms después del pulso del laser de para disoluciones  $10^{-4}$  M de AZX-SWCNT en acetonitrilo bajo diferentes atmósferas.

Para la azaxantona **2** en acetonitrilo, se observó el espectro típico correspondiente a la emisión fosforescente del  $^1\text{O}_2$ . De igual manera, el espectro de  $^1\text{O}_2$  también se observó para el azaxantilo **3**. Usando azul de metileno (MB) como estándar ( $\Phi(^1\text{O}_2) = 0.52$ ) y midiendo la intensidad de la emisión del  $^1\text{O}_2$  a 1270 nm para diversas concentraciones de azaxantona, se determinó que los rendimientos cuánticos en la producción de  $^1\text{O}_2$  para la azaxantona **2** y el azaxantilo **3** son 0.39 y 0.32 respectivamente. A diferencia del comportamiento observado para el compuesto **3**, cuando éste se encuentra covalentemente anclado a los SWCNT, el rendimiento cuántico en la producción de  $^1\text{O}_2$ , aunque perceptible, se reduce dramáticamente a 0.015, que es 34 veces más bajo que el MB.<sup>25</sup> La intensidad de la emisión del  $^1\text{O}_2$  observada es comparable con la obtenida utilizando SWCNT cortos, mientras que

realmente los nanotubos sin modificar tienen un rendimiento cuántico de emisión en la región NIR unas 400 veces mayor al del  $^1\text{O}_2$ . Esto implica que la emisión NIR de los SWCNT está inhibida en gran parte por la derivatización con AZX. Además, la inhibición del triplete del azaxantilo por parte del nanotubo no conduce a la generación de oxígeno singlete, lo que está de acuerdo con nuestra propuesta en la que la transferencia de carga es la interacción dominante. La baja producción de  $^1\text{O}_2$  es también compatible con el hecho de que la desactivación de los excitones residuales (la región A en la Figura 3.11) no se ve afectada por el oxígeno.

#### 3.4. Conclusiones.

El presente capítulo describe como un derivado de la xantona, una de las moléculas sondas más ampliamente utilizadas en fotoquímica, se ha unido de forma covalente a nanotubos de carbono de pared única mediante una cadena C-11 conectada con los grupos mercaptoetilamida, presentes en las puntas y los defectos estructurales de los SWCNT. La entidad "macromolecular" resultante, que contiene un 8.5 % en peso de grupos azaxantilo, es soluble en agua y algunos disolventes orgánicos polares, haciendo posible su caracterización mediante RMN  $^1\text{H}$ , lo que proporciona evidencias espectroscópicas firmes del éxito en el anclaje covalente. El estado excitado triplete de la azaxantona es desactivado por los SWCNT con y sin unión covalente, pero en la muestra con anclaje covalente, los espectros de las especies transitorias generadas son compatibles con la foto-generación de huecos electrónicos por transferencia electrónica desde el SWCNT a las unidades excitadas de azaxantilo. Esto indica que el enlace covalente potencia la interacción de las dos subunidades. Por lo tanto la desactivación de SWCNT con azaxantona es una manera simple de generar huecos electrónicos en los SWCNT y estudiar el comportamiento dinámico de los pares hueco-electrón generados, así como el comportamiento del hueco una vez que se aniquila el electrón. Así, la funcionalización con cromóforos adecuados puede resultar de aplicación en dispositivos nanofotónicos, siendo posible racionalizar la forma en que diversas modificaciones influyen las características fotofísicas de los nanotubos.

### 3.5. Referencias bibliográficas.

- [1] P. K. Mohseni, G. Lawson, C. Couteau, G. Weihs, A. Adronov, R. R. LaPierre, *Nano. Lett.* **2008**, 8, 4075 –4080.
- [2] M. Alvaro, C. Aprile, B. Ferrer, H. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5647 – 5655.
- [3] J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7747 –7753.
- [4] N. Mohtat, F. L. Cozens, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 7557 – 7562; G. C. Ferreira, C. C. Schmitt, M. G. Neumann, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 905 – 909; L. T. Okano, T. C. Barros, D. T. H. Chou, A. J. Bennet, C. Bohne, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 2122 – 2128; C. Ley, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, P. Jacques, *J. Photochem. Photobiol. A.* **2000**, 137, 87 –92; M. Barra, K. A. Agha, *Supramol. Chem.* **1998**, 10, 91 –95; M. Barra, J. C. Scaiano, *Photochem. Photobiol.* **1995**, 62, 60 –64; Y. Liao, J. Frank, J. F. Holzwarth, C. Bohne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 199 –200; C. Bohne, M. Barra, R. Boch, E. B. Abuin, J. C. Scaiano, *J. Photochem. Photobiol. A.* **1992**, 65, 249 – 265; M. Barra, C. Bohne, J. C. Scaiano, *J. Photochem. Photobiol. A.* **1991**, 54, 1 –5; M. Barra, C. Bohne, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8075 – 8079.
- [5] M. Goetz, B. Hussein, M. Hussein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5490 – 5497; C. Coenjarts, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3635 – 3641.
- [6] J. C. Scaiano, D. Weldon, C. N. Pliva, L. J. Martinez, *J. Phys. Chem. A.* **1998**, 102, 6898 – 6903.
- [7] J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7747 –7753; A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell, Oxford, **1990**.
- [8] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin Cummings, Menlo Park, **1978**.
- [9] C. Bohne, R. W. Redmond, J. C. Scaiano in *Photochemistry in Organized and Constrained Media* (Ed.: V. Ramamurthy), VCH, Weinheim, **1991**, Chap. 3, pp. 79–132; F. Wilkinson, G. Kelly in *Handbook of Organic Photochemistry*, Vol. 1 (Ed.: J. C. Scaiano), CRC Press, Boca Raton, **1989**, p. 293; F. Wilkinson, D. R. Worrall, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **1992**, 104, 287 –298; L. M. Hadel in *Handbook of Organic Photochemistry* (Ed.: J. C. Scaiano), CRC Press, Boca Raton, **1989**.



- [10] L. J. Martinez, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 203 – 208.
- [11] I. Carmichael, G. L. Hug in *Handbook of Organic Photochemistry*, Vol. I (Ed.: J. C. Scaiano), CRC Press, Boca Raton, **1989**, pp. 369 – 403.
- [12] A. Garner, F. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 1010 – 1020.
- [13] K. Maruyama, M. Yoshida, I. Tanimoto, J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **1969**, 39, 117; K. Maruyama, M. Yoshida, Osugi, *Rev. Phys. Chem. Jap.* **1969**, 39, 123 – 130; M. K. Kalinowski, Z. R. Grabowski, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, 62, 926 – 935; M. Sakamoto, X. C. Cai, M. Hara, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2452 – 2458; E. C. Lathioor, W. Leigh, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, 82, 291 – 300.
- [14] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, M. Prato, N. Jux, S. H. Qin, W. Ford, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2051 – 2054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2015 – 2018; D. M. Guldi, *Nature* **2007**, 447, 50– 51.
- [15] D. M. Guldi, A. Rahman, V. Sgobba, C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 471 – 487.
- [16] J. W. Arbogast, A. P. Darmany, C. S. Foote, Y. Rubin, F. N. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 11– 12; Di Valentin, M. A. Bisol, G. Agostini, P. A. Liddell, G. Kodis, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, D. Carbonera, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 14 401 – 14409; T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, S. Kuroshima, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 181, 501 – 504; M. Gevaert, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9883 – 9888; V. A. Nadochenko, N. N. Denisov, I. V. Rubtsov, A. S. Lobach, A. P. Moravskii, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 431 – 435; J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 31 – 47.
- [17] C. Aprile, R. Martin, M. Alvaro, J. C. Scaiano, H. Garcia, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5030 – 5038.
- [18] H. Murakami, N. Nakashima, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 16–27; N. Nakashima, T. Fujigaya, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 692 – 697; D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4000 – 4008; N. Tagmatarchis, M. Prato, D. M. Guldi, *Physica E* **2005**, 29, 546 – 550.
- [19] J. L. Hudson, M. J. Casavant, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11158 – 11159; J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1952 – 1958.

- [20] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small*. **2005**, 1, 180 –192; R. Saito, H. Kataura, *Carbon Nanotubes*. **2001**, 80, 213 –246.
- [21] A. Kukovecz, C. Kramberger, V. Georgakilas, M. Prato, H. Kuzmany, *Eur. Phys. J. B*. **2002**, 28, 223 –230; C. D. Scott, A. Povitsky, C. Dateo, T. Gokcen, P. A. Willis, R. E. Smalley, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2003**, 3, 63 –73; E. Menna, F. Della Negra, M. Dalla Fontana, M. Meneghetti, *Phys. Rev. B*. **2003**, 68, 193412; A. C. Dillon, M. Yudasaka, M. S. Dresselhaus, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, 4, 691 –703; Z. T. F. Luo, R. Li, S. N. Kim, F. Papadimitrakopoulos, *Phys. Rev. B*. **2004**, 70, 245429; L. Lafi, D. Cossement, R. Chahine, *Carbon*. **2005**, 43, 1347 – 1357; M. Selfi, D. K. Ross, A. Giannasi, *Carbon*. **2007**, 45, 1871 –1879.
- [22] M. Alvaro, C. Aprile, P. Atienzar, H. Garcia, *J. Phys. Chem. B*. **2005**, 109, 7692 –7697.
- [23] B. Cojocar, M. Laferriere, E. Carbonell, V. Parvulescu, H. Garcia, J. C. Scaiano, *Langmuir*. **2008**, 24, 4478 – 4481.
- [24] M. J. O Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science*. **2002**, 297, 593 – 596; Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, G. G. Samsonidze, A. Gruneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon*. **2006**, 44, 873 – 879.
- [25] R. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 151, 369.
- [26] B. Gao, Y. Zhang, J. Zhang, J. Kong, Z. Liu, *J. Phys. Chem. C*. **2008**, 112, 8319 –8323.
- [27] J. C. Scaiano, T. J. Connolly, N. Mohtat, C. N. Pliva, *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 92–97.





# PARTE I.

## NANOTUBOS DE CARBONO

**CAPÍTULO 4. Funcionalización de nanotubos de carbono en puntas y defectos:** Fotofísica de nanotubos de carbono de pared única funcionalizados con unidades del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

**4.1. Introducción.**

**4.2. Síntesis del material Ru-SWCNT cortos.**

**4.2.1. Síntesis y caracterización del derivado Ru-SWCNT de longitud corta.**

**4.2.2. Caracterización del derivado Ru-SWCNT de longitud corta.**

**4.3. Propiedades fotofísicas de Ru-SWCNT.**

**4.3.1. Estudios de fotoluminiscencia de Ru-SWCNT.**

**4.3.2. Espectroscopía de absorción de especies transitorias. Fotólisis de destello laser de Ru-SWCNT.**

**4.3.3. Propuesta mecanística de la generación demorada de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ .**

**4.4. Conclusiones.**

**4.5. Referencias bibliográficas.**

---



#### 4.1. Introducción.

La funcionalización covalente de SWCNT es una herramienta general para preparar entidades macromoleculares con morfología definida y respuesta deseada.<sup>1-3</sup> Los SWCNT de longitud corta representan un puente entre las moléculas y los materiales pudiendo considerarse bien como “macromoléculas” o como nanomateriales. Este tipo de derivados de SWCNT son muy prometedores en el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos de tamaño nanométrico.<sup>4-6</sup> Uno de sus aplicaciones sería su integración como componentes activos en celdas fotovoltaicas para la conversión de energía solar.<sup>7-14</sup> Teniendo en cuenta el espectro de absorción de los SWCNT es necesario proceder a combinar los nanotubos con un foto-sensibilizador apropiado que actúe como recolector de la luz solar.<sup>8, 9,13,15-17</sup> En tecnología de celdas solares, los complejos de rutenio-polipiridilo son el tipo de colorante más ampliamente utilizado en las denominadas celdas solares sensibilizadas mediante colorantes (DSSCs).<sup>18-25</sup> La eficiencia de las DSSCs realmente depende, en un grado muy importante, de la capacidad de los complejos de rutenio-polipiridilo para absorber en una región amplia del espectro solar, produciendo una inyección rápida y eficiente de los electrones en la banda de conducción del material semiconductor sobre el que el colorante se encuentra adsorbido (típicamente  $\text{TiO}_2$ ).<sup>18</sup> La elevada eficiencia de los complejos de rutenio-polipiridilo como compuestos fotosensibilizadores de luz solar y las propiedades (semi) conductoras de los SWCNT han motivado un interés en la funcionalización covalente de nanotubos de carbono con complejos de rutenio-polipiridilo para su aplicación en celdas solares orgánicas o híbridas.<sup>14,26-30</sup>

Un material que consiste en un SWCNT covalentemente funcionalizado con complejos de rutenio, ha sido utilizado conjuntamente con  $\text{TiO}_2$ , en la preparación de una celda solar híbrida con resultados prometedores.<sup>14,28-30</sup> Sin embargo, para entender el proceso que limita la eficiencia, y poder diseñar estrategias para mejorar el funcionamiento de las celdas solares basadas en SWCNT es necesario entender la fotoquímica de estos complejos de rutenio-polipiridilo asociados al SWCNT. Por ello, es particularmente importante determinar los procesos fotofísicos que tienen lugar tras la irradiación de muestras bien caracterizadas de complejos de rutenio-polipiridilo covalentemente anclados a los SWCNT (Ru-SWCNT). Un interés adicional del material Ru-SWCNT proviene del hecho de que el complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  es uno de los cromóforos más estudiados, cuyo comportamiento fotoquímico ha sido determinado en una gran

variedad de sistemas tanto homogéneos como heterogéneos, así como en presencia de una amplia gama de compuestos aceptores de electrones.<sup>31</sup>

Por lo tanto, estudiar la fotoquímica de un sistema donde exista interacción entre complejos de rutenio-polipiridilo y SWCNT, es también de importancia desde un punto de vista fundamental, especialmente considerando que la síntesis de los materiales derivados de los SWCNT es una línea de investigación actual, especialmente aquellos sistemas en los que el nanotubo interactúa con cromóforos electrónicamente excitados.<sup>32,33</sup>

Un punto importante consiste en establecer las ventajas que se derivan del acoplamiento covalente entre el cromóforo y el SWCNT, comparado con la mezcla de ambos componentes. En este capítulo se describe la síntesis y las propiedades fotofísicas de una entidad macromolecular bien definida derivada de SWCNT cortos, solubles y covalentemente funcionalizados con un complejo de rutenio-polipiridilo (Ru-SWCNT). En los materiales derivados de SWCNT es necesario proporcionar suficientes datos estructurales que apoyen la unión covalente entre ambas unidades. Además se deben proporcionar suficientes datos para asegurar la reproducibilidad en la preparación de los materiales. Es necesario determinar la pureza y la morfología de los SWCNT así como aportar evidencias que sirvan para caracterizar y conocer las propiedades de los nuevos materiales.

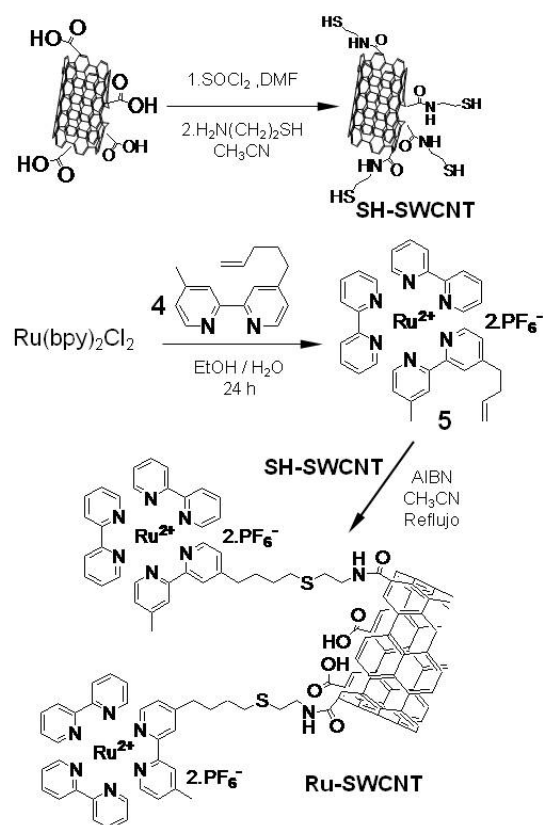
Los escasos precedentes en el uso de un material constituido por un complejo de Ru (II) covalentemente unido a SWCNT no han aportado ningún dato de caracterización,<sup>10,29,34</sup> lo que limita la utilidad de los resultados publicados puesto que no es posible determinar las características del material que ha sido estudiado. En nuestro caso hemos encontrado un comportamiento fotofísico único para la muestra Ru-SWCNT comparado con los materiales relacionados estudiados hasta el momento. Ru-SWCNT destaca por la dependencia de su fotoquímica con la intensidad de luz y de la longitud de onda de la excitación. El material Ru-SWCNT puede llegar a presentar una fotoquímica bifotónica sin precedentes, caracterizada por un relativamente largo tiempo de vida media del excitón localizado en el complejo de rutenio, y la capacidad de los SWCNT para actuar como conductor electrónico. La fotoquímica bifotónica observada para el material Ru-SWCNT es distinta al comportamiento que se puede observar para los componentes individuales, lo que indica las características fotofísicas específicas que pueden tener los materiales basados en la unión covalente cromóforo-SWCNT.



## 4.2. Síntesis del material Ru-SWCNT cortos.

### 4.2.1. Síntesis del derivado Ru-SWCNT.

El paso clave de la ruta sintética empleada para unir covalentemente el complejo de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y los SWCNT cortos consistió en la adición radicalaria de un tiol a un doble enlace terminal C=C. Esta reacción transcurre en ausencia de oxígeno con rendimientos elevados y tiene lugar en condiciones suaves sin la necesidad de añadir ácidos, bases o reactivos redox. Debido a la compatibilidad de la adición de tioles a los dobles enlaces C=C con muchos otros grupos funcionales, a la fiabilidad del proceso así como a su alto rendimiento, esta reacción ha sido ampliamente utilizada para unir covalentemente moléculas orgánicas a sólidos insolubles, incluyendo sílices modificadas de gran área superficial y polímeros.<sup>36,37</sup> Basándonos en una estrategia convergente se procedió a



preparar independientemente un derivado alílico del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , así como un derivado de nanotubo de pared única, con grupos tiol terminales. El Esquema 4.1 muestra la ruta sintética empleada en la preparación del material Ru-SWCNT.

**Esquema 4.1.** Ruta empleada en la síntesis de SWCNT funcionalizados con complejos de rutenio tris-bipiridilo (Ru-SWCNT).

Para preparar el derivado alílico del complejo de rutenio se preparó primero un ligando 2,2'-bipiridina, que tiene una cadena de 3-butenilo en la posición 4 de la

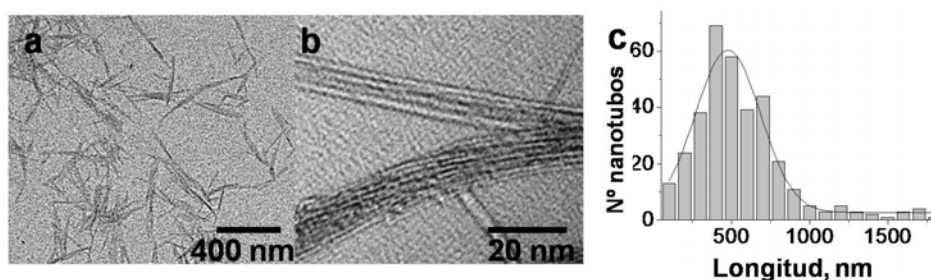
2,2'-bipiridina. La síntesis de este ligando se llevó a cabo partiendo de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. Se generó un carbanión en uno de los metilos de la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina utilizando LDA. El carbanión generado se utilizó sin aislamiento para efectuar una sustitución nucleofílica con bromuro de alilo. La molécula resultante 4-(3-butenil)-4'-metil-2,2'-bipiridina se utilizó como ligando bidentado para sustituir los cloruros del complejo *cis*-dicloro bis-(2,2'-bipiridina) rutenio (II) disponible comercialmente.

Para preparar el derivado tiolado de los SWCNT cortos se partió de SWCNT HiP<sub>CO</sub>. El material de partida se sometió a purificación y posterior acortamiento usando respectivamente, HNO<sub>3</sub> y una mezcla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub> 1:3 vol:vol combinada con ultrasonidos. Ambos procedimientos están ampliamente descritos en literatura.<sup>38-41</sup> El material resultante estaba formado por SWCNT cortos, solubles y libres de impurezas inorgánicas o de materiales carbonosos amorfos. Los nanotubos obtenidos por este método son solubles en agua donde forman suspensiones persistentes indefinidamente. La longitud media de los SWCNT cortos determinada por TEM y AFM resultó ser de 500 nanómetros. Este material se sometió a una primera etapa de funcionalización a través la formación de enlaces peptídicos haciendo reaccionar los grupos carboxilo generados en la etapa de corte con 2-mercaptoetilamina. El derivado tiolado de SWCNT resultante (SH-SWCNT) ha sido descrito previamente como material de partida para funcionalizar covalentemente los SWCNT mediante el anclaje de diferentes cromóforos.<sup>41</sup>

#### 4.2.2. Caracterización del derivado Ru-SWCNT cortos.

El material Ru-SWCNT se caracterizó mediante microscopía electrónica, análisis químico de combustión, análisis termogravimétrico (TGA) y por técnicas espectroscópicas. Las imágenes obtenidas mediante TEM, muestran que el material está constituido por SWCNT similares a los SWCNT purificados y cortados, con una longitud media de 500 nanómetros y con un bajo grado de agregación. La figura 4.1 muestra imágenes representativas de TEM obtenidas para la muestra Ru-SWCNT. En las imágenes también se puede apreciar la alta calidad de nuestra muestra, particularmente la ausencia de partículas metálicas y de material carbonoso amorfo. La longitud media de los Ru-SWCNT con respecto a los nanotubos comerciales, de varias micras de longitud, su pureza, los grupos funcionales de especies oxigenadas presentes en los nanotubos de carbono tratados así como la presencia de unidades de Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>

altamente solubles, explican la elevada solubilidad de la muestra Ru-SWCNT en agua ( $> 10 \text{ mg ml}^{-1}$ ).

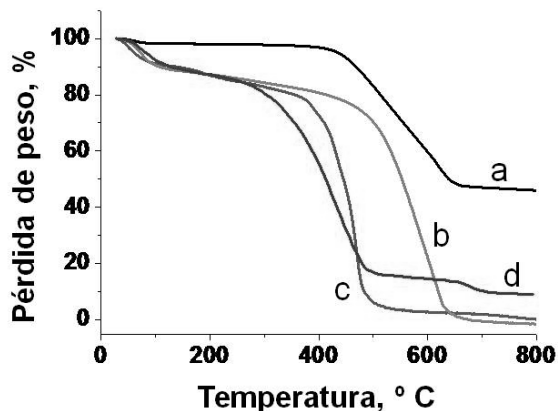


**Figura 4.1.** Imágenes obtenidas mediante TEM de Ru-SWCNT (a) ampliación que demuestra el bajo grado de agregación de la muestra (b) y distribución estadística de longitud de los Ru-SWCNT (c).

El análisis termogravimétrico de la muestra también confirma el éxito del procedimiento de purificación. La Figura 4.2 muestra el perfil termogravimétrico de la muestra original de SWCNT, de la muestra purificada y cortada así como de la muestra Ru-SWCNT. En la muestra comercial de SWCNT (traza **a** en la Figura 4.2) cerca del 50% del material es resistente a la combustión bajo atmósfera de aire a  $800^\circ\text{C}$ . Este peso residual después la calcinación a altas temperaturas corresponde a las partículas inorgánicas presentes en la muestra comercial de SWCNT. En cambio los perfiles TG de los SWCNT purificados (traza **b**) y de los SH-SWCNT (traza **c**) muestran una combustión casi completa del material que ocurre tras el calentamiento de las muestras en aire a  $800^\circ\text{C}$ , observándose un peso residual inferior al 2.1%. En el caso Ru-SWCNT el perfil termogravimétrico es diferente. El peso residual tras la calcinación a  $800^\circ\text{C}$  alcanza el 7.5%. Consideramos este aumento del peso residual como indicativo de la presencia de complejos de rutenio. Este elemento metálico debe formar óxidos en las condiciones de calcinación (traza **d** en la Figura 4.2). Este porcentaje de peso residual alcanzado es claramente mayor que el peso residual de SH-SWCNT y de los SWCNT de partida, siendo perfectamente compatible con la presencia de complejos de rutenio.

Los análisis químicos de combustión de los SWCNT purificados y cortados, muestran que la muestra está libre de cantidades apreciables de nitrógeno y/o azufre. Tras la funcionalización con las unidades de tiol, el análisis químico de combustión de

SH-SWCNT muestra la presencia de N y S cuyo cociente atómico para nitrógeno / azufre está de acuerdo con una relación 1 : 1 correspondiente a un porcentaje de 0.28 y 0.54 % peso. La presencia de N y S en SH-SWNT está de acuerdo con la funcionalización mediante enlaces peptídicos utilizando mercaptoetilamina.

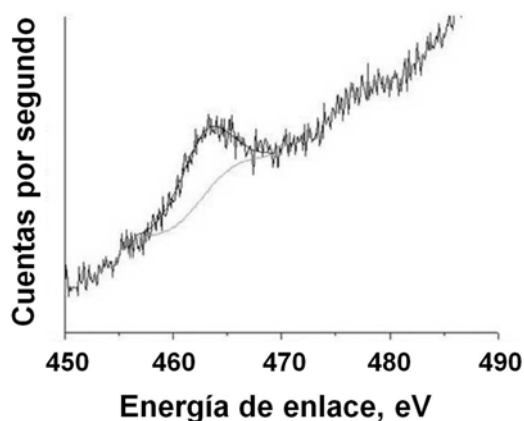


**Figura 4.2.** Perfil termogravimétrico registrado bajo atmósfera de aire para SWCNT comerciales (a), SWCNT purificados y cortados (b), SH-SWCNT (c) y Ru-SWCNT (d) donde se observan las diferencias en el peso residual que permanece tras la combustión.

El análisis químico de combustión de la muestra Ru-SWCNT muestra un aumento en el contenido relativo de nitrógeno. El cociente atómico experimental 6.8 para la relación N / S encontrado para Ru-SWCNT está de acuerdo con una funcionalización casi completa de los grupos tiol de SH-SWCNT e indica que la carga de complejo de rutenio, basándonos en el contenido de N en la muestra Ru-SWCNT es del 15.6 % peso. Este grado de funcionalización es relativamente alto, considerando que en trabajos anteriores sobre funcionalización covalente de SWCNT los grados de funcionalización obtenidos eran alrededor del 4 % en peso. El grado de funcionalización es un parámetro importante puesto que la carga de complejo de rutenio debe afectar a la actividad fotofísica del material, posibilitando el uso potencial del mismo en dispositivos fotovoltaicos.

La presencia de rutenio en estado de oxidación +2 se determinó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) del material Ru-SWCNT. La Figura 4.3 muestra la región del espectro donde aparece la señal correspondiente al orbital  $3p_{3/2}$  de la especie Ru (II), que aparece a una energía de enlace de 463.24 eV. El área y la intensidad de la señal están de acuerdo con el porcentaje de complejo relativamente bajo y la poca sensibilidad de la técnica de XPS. Sin embargo la energía de enlace establece claramente que el estado de oxidación del rutenio es 2+ puesto que el valor

encontrado se encuentra entre la posición del máximo del  $\text{Ru}^0$ , que aparece a valores inferiores a 462 eV, y la del  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  que debería aparecer centrada en 464 eV.

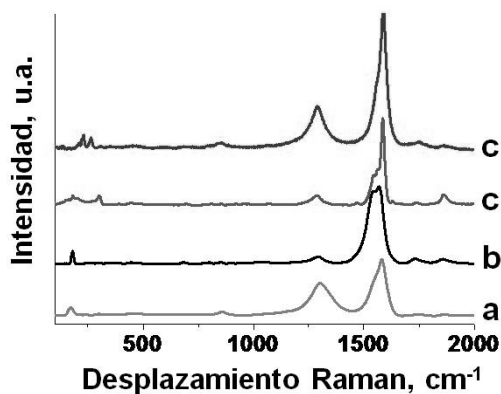


**Figura 4.3.** Ampliación del espectro XPS obtenido para la muestra Ru-SWCNT correspondiente a la señal del orbital  $3p_{3/2}$  de  $\text{Ru}^{2+}$ .

Como se ha comentado en la introducción, la espectroscopia FT-Raman es una técnica muy útil para establecer la estructura tubular de los SWCNT.

La figura 4.4 muestra los espectros Raman registrados para la serie de muestras obtenidas durante la síntesis. Los espectros de Raman de las diferentes muestras contienen las tres señales características previsibles para los SWCNT. Estas señales se corresponden con:

- La vibración tangencial (banda G = "Graphite") centrada en  $1585 \text{ cm}^{-1}$ .
- La banda más amplia que corresponde a los defectos de la pared centrada en  $1285 \text{ cm}^{-1}$  (banda D = "Disorder").
- La débil banda típica del modo de respiración radial del nanotubo (RBM = "Radial Breathing mode") centrada en  $180 \text{ cm}^{-1}$ .

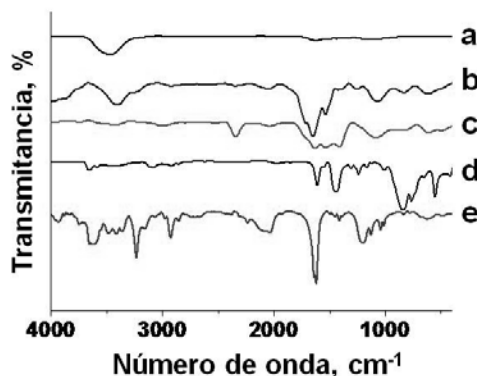


**Figura 4.4.** Espectros de Raman de SWCNT comerciales (a), de SWCNT purificados y cortados (b), de SH-SWCNT (c), y de Ru-SWCNT (d).

La intensidad relativa de las bandas G/D se considera un parámetro relacionado con la presencia de defectos en la pared. En la serie de espectros mostrados en la figura 4.4, se puede observar como la purificación y el acortamiento de los SWCNT aumentan esta relación G/D. Este hecho es indicativo de que el acortamiento de los nanotubos ocurre de forma preferente en los defectos de la pared grafénica, lo que conlleva a una reducción evidente de los defectos de la muestra. La posterior funcionalización de los SWCNT purificados y cortados no modifica en gran medida el cociente de la intensidad G/D aunque se puede apreciar un cierto estrechamiento de la banda G y un ligero corrimiento en la posición de la banda D. Estos hechos pueden ser interpretados considerando que la funcionalización no afecta a las paredes grafénicas y ocurre principalmente en los sitios D, donde se ha producido el corte y oxidación hasta grupos carboxilo. Con respecto al modo de vibración radial (RBM), considerado la característica específica de los nanotubos de carbono de pared simple, se observa una variación de su posición y un desdoblamiento tras la funcionalización covalente (espectros **c** y **d** en la figura 4.4). Se pueden interpretar estas variaciones, como reflejo de la interacción de los complejos de rutenio con la pared grafénica del nanotubo, mediante interacciones tipo  $\pi$ . No obstante otras explicaciones alternativas como la posibilidad de que exista una funcionalización preferente de SWCNT conductores o semiconductores no pueden ser descartadas. Sin embargo hay que hacer notar que la ruta sintética utilizada, representada en el esquema 4.1, no permite anticipar que las modificaciones químicas presenten algún tipo de selectividad.

Los espectros Raman no muestran ninguna vibración específica que corresponda a las subunidades de rutenio. Esta ausencia de señales perceptibles que correspondan a los complejos metálicos covalentemente unidos, se atribuye generalmente a la mayor intensidad de las bandas que provienen del nanotubo, cuando el laser usado en la excitación de la muestra es de 785 nm. En cambio, las muestras no modificadas de SWCNT son casi “invisibles” en espectroscopia FT-IR, permitiendo así, la detección infrarroja de las unidades introducidas en las modificaciones covalentes. Por lo tanto, la espectroscopía FT-IR proporciona información complementaria a la obtenida mediante espectroscopía Raman. La figura 4.5 muestra la serie de espectros FT-IR registrados para las muestras obtenidas en las diferentes etapas necesarias para llegar desde los SWCNT comerciales a Ru-SWCNT. Puede observarse claramente, que la purificación y el corte de los SWCNT aumenta la intensidad de las bandas que corresponden a la vibración de estiramiento (“*stretching*”) simétrico del grupo -OH (3650-

$3200\text{ cm}^{-1}$ ) y al stretching del grupo C=O ( $1750\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ), indicando la formación de grupos ácido carboxílico (Figura 4.5 b).



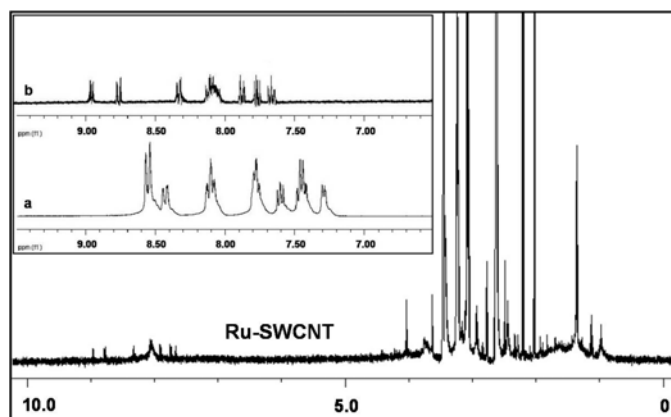
**Figura 4.5.** Espectros FT-IR registrados a temperatura ambiente de SWCNT comerciales (a), SWCNT purificados y cortados (b), de SH-SWCNT (c), del complejo alílico de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (d) y de Ru-SWCNT (e).

Tras la etapa de formación de los enlaces peptídicos, las señales correspondientes a los grupos ácido carboxílico desaparecen y son sustituidas totalmente por la presencia de la banda de vibración característica del grupo S-H centrada en  $2300\text{ cm}^{-1}$  (figura 4.5 c). El espectro IR de la muestra Ru-SWCNT muestra la desaparición de la señal correspondiente a la vibración de los grupos SH y la presencia de las vibraciones de tensión de los grupos CH aromáticos y alifáticos (región entre  $1600\text{-}1400$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$  respectivamente), así como una banda intensa correspondiente al grupo C=O de la amida (Figura 4.5 e). El aumento aparente en la intensidad de la banda correspondiente a la vibración del C=O, que se observa en el espectro de FT-IR de la muestra Ru-SWCNT, con respecto al espectro de SH-SWCNT se debe a la coincidencia de la banda del C=O con otra vibración intensa presente en el complejo de Ru (Figura 4.5 d).

La alta solubilidad de la muestra Ru-SWCNT en agua y disolventes orgánicos polares, nos permitió registrar el espectro de RMN  $^1\text{H}$  en disolución (Figura 4.6). Es muy poco frecuente que la literatura química proporcione datos de RMN de SWCNT funcionalizados. En nuestro caso, hemos sido capaces de registrar espectros convincentes de RMN  $^1\text{H}$  que apoyan de manera inequívoca el éxito de la funcionalización covalente.<sup>42,43</sup>

Dejando a un lado la compleja región de  $2.0\text{-}3.5\text{ ppm}$ , con señales muy intensas debidas a los disolventes, el espectro RMN  $^1\text{H}$  de la muestra Ru-SWCNT, muestra la desaparición de los hidrógenos alílicos presentes en el complejo de rutenio precursor además de variaciones notables en la posición de las señales que corresponden a los protones aromáticos. El recuadro interior de la Figura 4.6 muestra

una comparación de la región aromática del espectro RMN  $^1\text{H}$  en disolución, del complejo n-alílico de rutenio utilizado como precursor y de la muestra Ru-SWCNT resultante, observándose desplazamientos de hasta 0.45 ppm para algunas señales.



**Figura 4.6.** Espectro  $^1\text{H}$  RMN en disolución de la muestra Ru-SWCNT registrado en  $[\text{D}_6]$  DMSO. Figura interior: ampliación de la región aromática para el derivado alílico de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  **3** (a) y Ru-SWCNT (b).

Se pueden interpretar estos cambios de  $\delta$  como reflejo de la anisotropía experimentada por los ligandos bipyridina del complejo de rutenio, debido a la proximidad de la pared grafénica del nanotubo. Particularmente importante es la gran resolución alcanzada para las señales RMN  $^1\text{H}$  que contiene información estructural que apoya el acoplamiento covalente entre el complejo de rutenio y los defectos del nanotubo. Todos estos datos de caracterización presentados, indican que la muestra Ru-SWCNT preparada está constituida por nanotubos cortos altamente solubles, con una funcionalización covalente del 15.6 % en peso en unidades del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

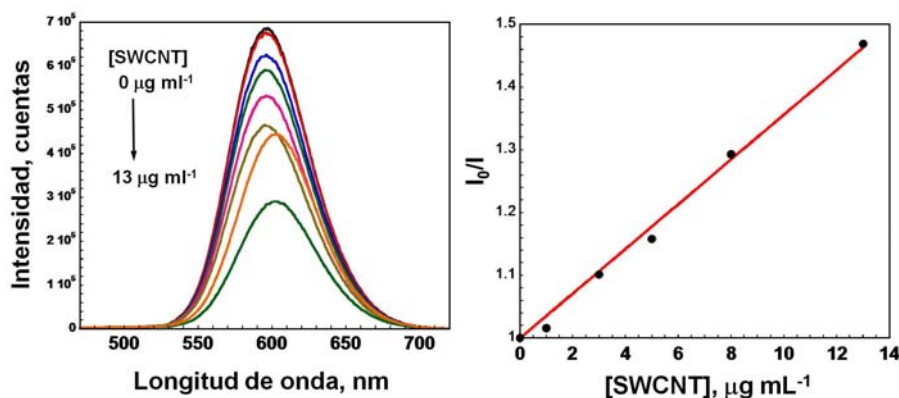
### 4.3. Propiedades fotofísicas de AZX-SWCNT.

#### 4.3.1. Estudios de fotoluminiscencia de Ru-SWCNT.

Es bien conocido que los complejos de rutenio polipiridilo en agua exhiben una emisión fosforescente relativamente intensa ( $\Phi_{\text{ph}} = 0.042$ ) a temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{ph}} = 595 \text{ nm}$ ) tras excitación ( $\lambda_{\text{ex}} \sim 440 \text{ nm}$ ) de la banda MLCT (transferencia de carga metal-ligando) <sup>45</sup>. El tiempo de vida media de la fosforescencia ( $\tau_{\text{ph}}$ ) del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  en agua, determinada mediante ajuste del perfil de desactivación de la emisión a una cinética de



primer orden, resultó ser de 580 ns. Hemos determinado que los SWCNT purificados y cortados, son capaces de desactivar la fosforescencia del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  de partida, incluso sin estar unido covalentemente. En la Figura 4.7 se muestran los experimentos de desactivación de la fosforescencia del complejo de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  utilizando concentraciones crecientes de SWCNT, así como el diagrama de Stern-Volmer correspondiente, con el que se calculó el valor de  $k_q$ . Estos experimentos en disolución, permiten estimar una constante de desactivación aparente ( $k_q$ ) de  $6.1 \times 10^5 \text{ ml } \mu\text{g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 4.7.** Experimentos de desactivación de la fosforescencia del complejo alílico de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  registrados en agua añadiendo cantidades crecientes de SWCNT, hasta una concentración máxima de  $13 \mu\text{g ml}^{-1}$ . A la derecha se muestra el diagrama de Stern-Volmer con el que se determina la constante de desactivación.

Como cabía esperar, debido al comportamiento general del complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , la muestra Ru-SWCNT también exhibe fosforescencia ( $\lambda_{\text{ph}}$  602 nm). La intensidad de la emisión para la muestra Ru-SWCNT es, sin embargo, tres veces menor que la registrada para una disolución de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  con la misma absorbancia a 440 nm. Por otra parte, la intensidad fosforescente registrada para la muestra Ru-SWCNT es 1.6 veces menor que la registrada para la mezcla simple de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y de SWCNT, en las mismas cantidades presentes en el material Ru-SWCNT. Esta serie de experimentos demuestran que la interacción entre el complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y los SWCNT se produce (aunque de forma más débil) incluso sin la unión covalente. Por lo tanto, la disminución de la intensidad de la emisión de Ru-SWCNT comparada con la de la mezcla  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

/ SWCNT, es el reflejo de la influencia del anclaje covalente, que favorece y refuerza esta interacción. La disminución en la intensidad de la emisión no fue la única diferencia encontrada. El tiempo de vida media de la fosforescencia determinado para el Ru-SWCNT es también diferente, y resultó ser mayor que el registrado para el complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $\tau_{\text{ph}}$  670 ns). Este incremento en el tiempo de vida media puede reflejar el ambiente menos polar experimentado por la población de complejos de rutenio inmovilizados en las proximidades del nanotubo, con respecto al  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  disuelto en agua. De esta forma, el anclaje proporciona una cierta protección al  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  contra el disolvente. Por lo tanto, el anclaje covalente de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  al SWCNT no introduce ninguna característica nueva en la emisión fosforescente del complejo, limitándose a propiciar la interacción entre el  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y los SWCNT, reduciendo la libertad difusional y manteniendo al complejo metálico cerca del nanotubo.

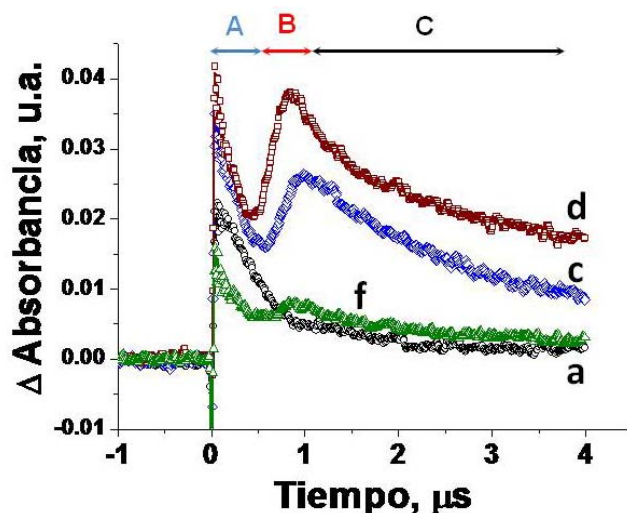
#### **4.3.2. Espectroscopía de absorción de especies transitorias. Fotólisis de destello laser de Ru-SWCNT.**

En el anterior apartado hemos demostrado la interacción de los tripletes del complejo de rutenio con los SWCNT. Sin embargo, los experimentos de fosforescencia no proporcionan evidencias sobre el mecanismo de desactivación o sobre la naturaleza de los intermedios implicados. En cambio, la espectroscopía de absorción en tiempo-resuelto resultó ser útil al proporcionar información sobre el tipo del proceso de desactivación que tiene lugar en la muestra Ru-SWCNT.<sup>46</sup>

Teniendo en cuenta la banda de absorción en el espectro visible que tiene el complejo de rutenio, para el estudio de destello laser se utilizó un equipo OPO modulable, capaz de operar desde 430 a 550 nm, como fuente de excitación. Este dispositivo nos permitió mantener una potencia del pulso de excitación constante ( $10 \text{ mJ pulso}^{-1}$ ), mientras es posible variar la longitud de onda de excitación. La longitud de onda elegida para registrar la señal transitoria fue 360 nm, para evitar la intensa fosforescencia del complejo, que cubre desde 520 a 800 nm, y debido a que los espectros de absorción publicados para las especies  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ , tienen máximos relativos centrados en [360 y 420 nm] y [360, 500 y 550 nm] respectivamente, teniendo en común la banda de absorción a 360 nm.<sup>47, 48</sup>

La banda de absorción MLCT (Transferencia de Carga Metal-Ligando) que presenta el complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  en su estado fundamental se extiende desde 400 a 500

nm con un máximo centrado en 490 nm. Lógicamente, la intensidad de la señal registrada para la muestra Ru-SWCNT dependerá de la longitud de onda de excitación. Como se esperaba el material Ru-SWCNT exhibe respuesta cuando es irradiado en la banda MLCT del cromóforo, siendo la intensidad máxima de la señal la registrada a 490 nm. Este hecho está de acuerdo con la  $\lambda_{\text{max}}$  de absorción para el complejo de rutenio anclado al nanotubo. La figura 4.8 muestra las señales transitorias sin normalizar registradas para la muestra Ru-SWCNT, en función de la longitud de onda de excitación (desde 430 a 550 nm). En la Tabla 4.1 se muestran los valores máximos de  $\Delta \text{O.D.}$  y el perfil de la señal registrada a 360 nm en función de la longitud de onda de la excitación. Además de las variaciones en la intensidad, se observaron diferencias en el perfil temporal de la señal en función de la longitud de onda de excitación (ver Figura 4.8). Estas diferencias en el perfil temporal en función de la longitud de onda de excitación eran inesperadas. Tras excitación de la banda MLCT de la subunidad  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , la señal tiene un aumento y un decaimiento instantáneos en los primeros 500 ns después del pulso laser (región A en la Figura 4.8), seguido por un crecimiento desde el 500 a 1000 ns (región B) y una desactivación final (región C). Este perfil temporal requiere que esté implicada más de una especie para poder ser interpretado.

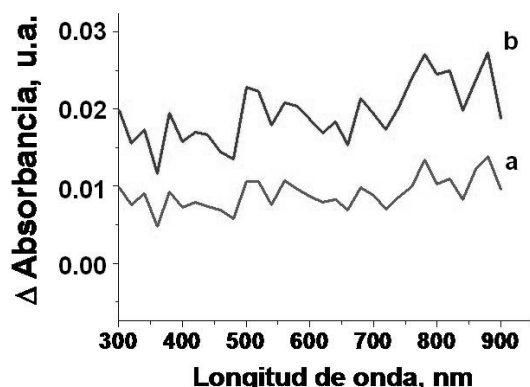


**Figura 4.8.** Perfiles temporales no normalizados registrados en disolución acuosa y atmósfera de  $\text{N}_2$ , para la muestra Ru-SWCNT ( $70 \text{ mg ml}^{-1}$ ). Cada perfil se corresponde con diferentes longitudes de onda de excitación laser. Los perfiles temporales “a”, “c”, “d” y “f” se seleccionaron de la Tabla 4.1.

$\lambda_{\text{ex, nm}}$	$\text{Abs}_{\text{max, u.a.}}$	Cinética de la señal
<b>(a)</b> 430	0.00223	1 <sup>er</sup> orden
<b>(b)</b> 450	0.0194	1 <sup>er</sup> orden
<b>(c)</b> 470	0.0349	1.65
<b>(d)</b> 490	0.0417	Decae-Aumenta-Decae
<b>(e)</b> 510	0.0359	Decae-Aumenta-Decae
<b>(f)</b> 530	0.0232	Decae-Aumenta-Decae
<b>(g)</b> 550	0.0159	1 <sup>er</sup> orden

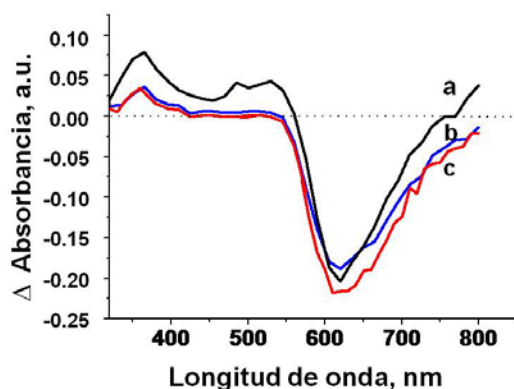
**Tabla 4.1.** Absorbancia máxima ( $\text{Abs}_{\text{max}}$ ) y características de los perfiles temporales registrados tras la excitación de una disolución purgada con  $\text{N}_2$  de Ru-SWCNT en agua ( $70 \text{ mg mL}^{-1}$ ) con un laser OPO cada 20 nanómetros.

Dados los tiempos de vida media observados en la absorción transitoria de las posibles especies que se pueden formar, una asignación razonable es atribuir la región **A** al decaimiento del excitón triplete localizado en el cromóforo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y las regiones siguientes **B** y **C**, a la formación y desactivación de alguna otra especie de rutenio, que se genera después del pulso laser. Los espectros transitorios registrados para varios tiempos después del pulso laser de 490 nm se caracterizan por una absorción continua que cubre todo el rango de longitudes de onda. Estos espectros son muy similares a los observados previamente en la fotólisis de destello laser de otros sistemas cromóforo-SWCNT.<sup>44</sup> Además de esta absorción continua, se observan algunas bandas más débiles en las regiones comprendidas entre 350-390 y 500-600 nm, compatibles con el espectro de absorción de la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ . La Figura 4.9 muestra el espectro transitorio registrado para la muestra Ru-SWCNT tras excitación de 490 nm. La evolución temporal de los espectros no permitió observar con más detalle las características espectroscópicas esperadas para la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ .



**Figura 4.9.** Espectro transitorio registrado bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  de una disolución acuosa Ru-SWCNT ( $70 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) registrada 2.21  $\mu\text{s}$  (a) y 5.74  $\mu\text{s}$  (b) después de la excitación del láser de 490 nm.

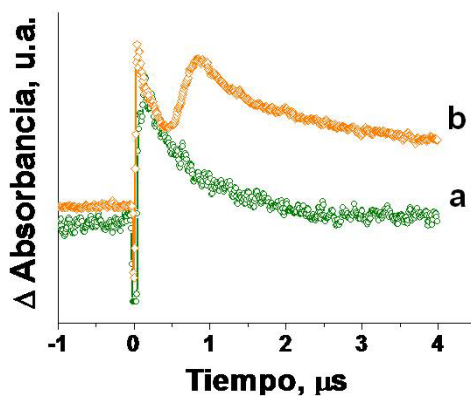
La evidencia espectroscópica más firme sobre la formación de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  se obtuvo usando como fuente de excitación un láser de excímero operando a 308 nm. Irradiando a 308 nm, se observó claramente la fosforescencia de la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  que procede de su triplete (que aparece como señal negativa desde 550 a 780 nm) y la absorción de la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ . De acuerdo con esta asignación, la banda que aparece en la región de 480-560 nm, específica de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ , no es desactivada por el oxígeno (como ocurriría en el caso de ser un triplete). El experimento control en que una disolución acuosa de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  se fotolizó en ausencia de SWCNT, mostró únicamente la señal negativa correspondiente a la emisión fosforescente, mientras que la señal registrada a 360 nm para Ru-SWCNT experimenta una cierta desactivación cuando el ensayo se realiza en atmósfera de oxígeno. La constante de esta desactivación ( $k_q 1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) coincide con los valores recogidos en la bibliografía para el triplete de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .<sup>31</sup> Cuando se añadió a una disolución de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , una concentración suficientemente alta de SWCNT, se observó de nuevo la señal característica de la generación de la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ , junto con la señal correspondiente al triplete de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . En la Figura 4.10 se muestra el espectro transitorio registrado tras excitación láser de 308 nm para la muestra Ru-SWCNT, para  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y para la mezcla de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y SWCNT (en condiciones diluidas).



**Figura 4.10.** Espectro transitorio registrado 500 ns después de excitación láser de 308 nm, para una disolución acuosa de Ru-SWCNT ( $70 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) (a), para  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (b) y para la mezcla de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y SWCNT (c).

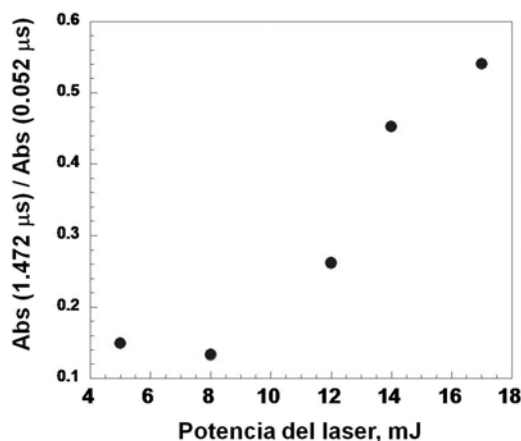
Los experimentos usando excitación de 308 nm demuestran que se produce la transferencia electrónica fotoinducida desde los SWCNT a la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y que este proceso se ve muy favorecido por el anclaje covalente entre el complejo metálico y los SWCNT.

La comparación del perfil de la señal registrada a 360 nm tras excitación de 308 nm para la muestra Ru-SWCNT, era totalmente diferente al registrado con la medida a la misma longitud de onda tras el pulso láser de 490 nm (ver Figura 4.11). Al usar el láser de 308 nm, el  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  se forma instantáneamente tras la excitación de la muestra Ru-SWCNT, sin la formación “demorada” observada cuando se utiliza el láser de 490 nm. El hecho de que los perfiles temporales de la señal sean diferentes excitando a 308 o 490 nm, indica que la fotoquímica que tiene lugar tras excitación de la banda MLCT del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , es más compleja que la que ocurre tras la excitación de 308 nm.



**Figura 4.11.** Perfil temporal normalizado de una disolución acuosa de Ru-SWCNT ( $70 \mu\text{g ml}$ ) registrada a 360 nm usando excitación láser de 308 nm (a) y excitación láser de 490 nm (b) bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ .

Para entender el origen de las diferencias de la cinética de desactivación en función de la longitud de onda de excitación, se realizó un estudio de la dependencia de la intensidad de la señal registrada a 360 nm tras excitación de 490 nm, con la energía del pulso laser. Los datos revelan una influencia notable del flujo del laser, en la forma del perfil temporal de la señal.



**Figura 4.12.** Dependencia del cociente de las intensidades de la señal (Abs) registradas a 360 nm 1400 y 52 ns después del pulso laser de 490 nm, sobre una disolución acuosa de Ru-SWCNT ( $70 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) con el aumento de energía del laser.

La Figura 4.12 muestra que el cociente entre las intensidades de las señales medidas 1400 y 52 ns después del pulso del laser, sigue una relación cuadrática con la energía del laser, indicando que la generación retardada de la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  es un proceso bifotónico.

Sorprendentemente, cuando una disolución acuosa de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , de la misma concentración que se encuentra en el material Ru-SWCNT, se fotoliza bajo las mismas condiciones y energía del laser en las que se observa el proceso del bifotónico para Ru-SWCNT, no se observa ningún crecimiento que se puede atribuir a la formación de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ . Este experimento control indica que la estructura del SWCNT desempeña un papel activo en este proceso.

### 4.3.3. Propuesta mecánica de la generación demorada de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ .

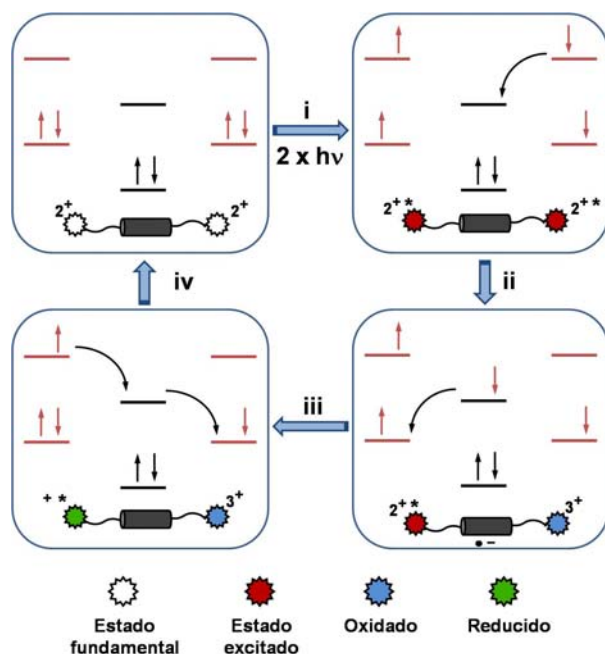
Como se comenta en la introducción, la fotoquímica de los complejos de rutenio- polipiridilo ha sido el tema central de numerosos estudios y es bien conocida. Las posibles especies transitorias que se pueden generar incluyen el estado excitado triplete y las formas reducida ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ ) y oxidada ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ) del complejo metálico.<sup>31, 50, 51</sup> Por otra parte, también se sabe que los SWCNT pueden comportarse como semiconductores aceptando o cediendo electrones.<sup>52, 53</sup> La conductividad de los electrones y los huecos positivos ( $h^+$ ) en SWCNT es muy elevada.<sup>44</sup> Basándonos en estos conocimientos, el Esquema 3.2 propone un mecanismo plausible para racionalizar el estudio espectroscópico observado en tiempo-resuelto para la muestra Ru-SWCNT.

Como se indica en el esquema, la excitación de la banda MLCT del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  con dos fotones consecutivos conduce a la formación de dos excitones triplete de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Estas especies excitadas se encuentran probablemente distantes, debido al relativamente bajo porcentaje de unidades de complejo metálico en la muestra Ru-SWCNT. Una alta energía de pulso del laser, el elevado tiempo de vida medio de los tripletes de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y la baja energía de la banda de la valencia en los SWCNT, aumentan la posibilidad del tener simultáneamente dos tripletes de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  en puntos diferentes del mismo nanotubo.

La transferencia inicial del electrón a partir de uno de estos tripletes a la banda de conducción del SWCNT conduce a la formación de la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  y a un electrón localizado en el SWCNT (pasos i e ii en el Esquema 4.2). La migración del electrón a través de la banda de conducción del SWCNT llevará al electrón cerca de otro estado excitado triplete de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . La transferencia del electrón desde la banda de conducción del SWCNT a la vacante del HOMO en el triplete de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , genera la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  (paso iii en el Esquema 4.2). Este  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  se forma con un cierto retardo con respecto al pulso del laser. De esta forma, el SWCNT actúa como un cable conductor del electrón en la desproporción de dos tripletes de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (este es un proceso que ilustra el funcionamiento como semiconductor de los SWCNT). Las reglas de selección de spin deben ser satisfechas en el proceso y, por ello, es probable que el proceso bifotónico requiera que los tripletes tengan un momento angular de spin opuesto. Es también razonable asumir que la primera transferencia del electrón desde el triplete de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  al SWCNT sea sensiblemente más rápida que la segunda



transferencia del electrón desde la banda de conducción del SWCNT al triplete del segundo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  debido a la migración deslocalizada del electrón a través del nanotubo. Por lo tanto, el crecimiento observado en la formación retardada de la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  (región **B** en la Figura 4.8) correspondería a la migración seguida de la transferencia electrónica desde el SWCNT al triplete de la segunda unidad de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .



**Esquema 4.2.** Mecanismo propuesto para la formación bifotónica demorada de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ . **i)** absorción de dos fotones que lleva a la formación de dos tripletes de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ; **ii)** transferencia del electrón de un triplete de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  al LUMO del SWCNT; **iii)** transferencia del electrón del LUMO de SWCNT al HOMO del triplete del otro  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ; **iv)** transferencia en dos pasos del electrón de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  a  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  (bpy) a través del LUMO del SWCNT.

La cinética relativa a la inyección del electrón en el LUMO del SWCNT y la subsecuente transferencia del electrón del LUMO del SWCNT al HOMO del triplete del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , sigue la tendencia conocida para estos procesos como en las celdas solares basadas en  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , en las que la inyección del electrón desde el triplete del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  ocurre en la escala de tiempos de picosegundos, mientras que la recombinación desde la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  al HOMO del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ocurre en la escala de tiempo de microsegundos.<sup>54</sup>

El mecanismo propuesto en el Esquema 4.2 consiste básicamente en la desproporción de dos tripletes de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  asistida por los SWCNT. Esto requiere la

formación de complejos oxidados  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]$  y reducidos  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^+]$  de rutenio. Como se indica en la Figura 4.10, la excitación a 308 nm de la muestra Ru-SWCNT proporciona evidencia espectroscópica de la generación de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ . Sin embargo, no hemos podido observar un espectro transitorio compatible con la presencia de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  tras la excitación con 308 o desde 430 a 530 nm. Posiblemente la falta de observación del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  se deba a la combinación de dos razones: Una de ellas es la intensa emisión fosforescente de los tripletes de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  que aparecen en la misma zona espectral que la banda MLCT del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , enmascarando cualquier absorción debida a la especie oxidada. Además, el proceso bifotónico no se observa tras excitación de 308 nm. La segunda razón que explica la ausencia de la señal de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , es la interferencia de la absorción del electrón por parte del SWCNT cuando la excitación se realiza con el laser OPO desde 430 a 550 nm. Excitando en estas longitudes de onda, incluso la detección de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  es problemática. Hay precedentes en literatura, en la que la formación de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  también fue indetectable debido a solapamientos espectrales cuando se utiliza fotólisis de destello laser.<sup>48</sup>

### 4.4. Conclusiones.

El estudio de los complejos de rutenio polipiridilo covalentemente anclados a SWCNT tiene interés desde el punto de vista fundamental y aplicado. En el presente capítulo se han obtenido datos de caracterización que apoyan la integridad y estructura, de una muestra en la cual el complejo de rutenio polipiridilo se ha unido de forma covalente al nanotubo de carbono. El grado de funcionalización con este complejo (15.6 % peso) es relativamente alto teniendo en cuenta los precedentes en funcionalización covalente a través de grupos ácido carboxílico en los nanotubos de carbono. Se ha establecido que el estado excitado triplete del complejo de rutenio es desactivado por los SWCNT, y que el anclaje covalente entre los dos componentes refuerza esta interacción. La fotólisis de destello laser ha revelado una dependencia cuadrática del proceso con la energía del laser, que indica un mecanismo bifotónico que produce la generación “demorada” de la especie reducida  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ . Proponemos que esta formación retrasada ocurre con la desproporción de dos tripletes de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  que requiere la participación de los nanotubos de carbono como conductor del electrón. Este proceso ilustra las características únicas que pueden observarse en materiales derivados de los SWCNT, diferentes de la respuesta encontrada cuando se estudian los

componentes individuales. Los estudios fotofísicos aquí presentados proporcionan información útil sobre aplicaciones potenciales de estos materiales en celdas solares. En este contexto, resulta poco probable que los procesos multifotónicos puedan ocurrir con la luz del sol. Sin embargo, referente al proceso monofotónico, nuestro estudio demuestra la formación del estado excitado triplete, acompañado por procesos derivados de la transferencia electrónica fotoinducida con la formación de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  y de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ . De los dos procesos simultáneos de transferencia electrónica solamente uno de ellos debe ser útil a la respuesta fotovoltaica. Por lo tanto es lógico pensar que la eficacia de los complejos de Ru polipiridilo combinados con los nanotubos de carbono con respecto a su aplicación en celdas solares, es todavía susceptible de ser mejorada, si los nuevos derivados donde todos los estados excitados triplete experimentan la transferencia electrónica a uno sólo de los dos estados redox. De esta manera nuestros datos fotoquímicos pueden resultar útiles en el diseño de sistemas basados en SWCNT más eficientes y de potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

#### 4.5. Referencias bibliográficas.

- [1] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1105 – 1136.
- [2] L. W. Qu, R. B. Martin, W. J. Huang, K. F. Fu, D. Zweifel, Y. Lin, Y. P. Sun, C. E. Bunker, B. A. Harruff, J. R. Gord, L. F. Allard, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 8089 – 8094.
- [3] S. Campidelli, B. Ballesteros, A. Filoramo, D. D. G. Diaz de La Torre, T. Torres, G. M. A. Rahman, C. Ehli, D. Kiessling, F. Werner, V. Sgobba, D. M. Guldi, C. Cioffi, M. Prato, J. P. Bourgoïn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11503 –11509.
- [4] A. Krueger, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1382 –1390. R. A. Hatton, A. J. Miller, S. R. P. Silva, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1183 –1192.
- [5] V. Sgobba, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 165 –184.
- [6] V. Sgobba, D. M. Guldi, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 153 –157.
- [7] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, M. Prato, N. Jux, S. H. Qin, W. Ford, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2051 – 2054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2015 –2018.
- [8] T. Hasobe, S. Fukuzumi, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 25477 – 25484.
- [9] N. Ikeda, T. Miyasaka, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 466 – 467.
- [10] S. R. Jang, R. Vittal, K. J. Kim, *Langmuir.* **2004**, 20, 9807 –9810.
- [11] A. Kongkanand, R. M. Dominguez, P. V. Kamat, *Nano Lett.* **2007**, 7, 676 – 680.
- [12] B. J. Landi, R. P. Raffaele, S. L. Castro, S. G. Bailey in *Single-wall carbon nanotube-polymer solar cells*, 18th Space Photovoltaic Research and Technology (SPRAT 18), Cleveland, **2003**, 165 –172.
- [13] A. F. Nogueira, B. S. Lomba, M. A. Soto-Oviedo, C. R. D. Correia, P. Corio, C. A. Furtado, I. A. Hummelgen, *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 18431 – 18438.
- [14] T. Umeyama, H. Imahori, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 120 – 133.
- [15] E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 112–114.
- [16] E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2003**, 80, 465 –472.
- [17] B. J. Landi, S. L. Castro, C. M. Evans, H. J. Ruf, S. G. Bailey, R. P. Raffaele, *Symposium on Materials for Photovoltaics*, Fall Meeting of the MRS, Boston, **2004**, 55– 60.

- [18] N. Robertson, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2398–2405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2338–2345.
- [19] A. Hagfeldt, M. Gratzel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269–277.
- [20] Y. M. Cao, Y. Bai, Q. J. Yu, Y. M. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. F. Gao, P. Wang, *J. Phys. Chem. C.* **2009**, 113, 6290–6297.
- [21] C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen, K. C. Ho, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5954–5957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5822–5825.
- [22] Z. Jin, H. Masuda, N. Yamanaka, M. Minami, T. Nakamura, Y. Nishikitani, *J. Phys. Chem. C.* **2009**, 113, 2618–2623.
- [23] F. Matar, T. H. Ghaddar, K. Walley, T. DosSantos, J. R. Durrant, B. O'Regan, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 4246–4253.
- [24] K. Willinger, K. Fischer, R. Kisselev, M. Thelakkat, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5364–5376.
- [25] Q. J. Yu, S. Liu, M. Zhang, N. Cai, Y. Wang, P. Wang, *J. Phys. Chem. C.* **2009**, 113, 14559–14566.
- [26] L. Kavan, O. Frank, M. Kalbac, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. C.* **2009**, 113, 2611–2617.
- [27] L. Kavan, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Graetzel, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, K44K50.
- [28] K. H. Jung, S. R. Jang, R. Vittal, V. D. Kim, K. J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 1501–1504.
- [29] K.-H. Jung, J. S. Hong, R. Vittal, K.-J. Kim, *Chem. Lett.* **2002**, 864–865.
- [30] V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 211, 97–115.
- [31] V. Sgobba, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, *Chem. Carbon Nanotubes.* **2008**, 2, 109–147.
- [32] C. Aprile, R. Martin, M. Alvaro, H. Garcia, J. C. Scaiano, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 884–890.
- [33] K. H. Jung, S. R. Jang, R. Vittal, V. D. Kim, K. J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 1501–1504.
- [34] J. Li, L.-R. Guo, W. Gao, X.-H. Xia, L.-M. Zheng, *Chem. Commun.* **2009**, 7545–7547.
- [35] C. Baleizao, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3987–4043.
- [36] P. McMorn, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 108–133.

- [37] J. L. Hudson, M. J. Casavant, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11158 – 11159.
- [38] H. Murakami, N. Nakashima, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 16–27.
- [39] N. Tagmatarchis, M. Prato, D. M. Guldi, *Phys. E.* **2005**, 29, 546–550.
- [40] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4000–4008.
- [41] M. Alvaro, C. Aprile, B. Ferrer, H. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5647–5655.
- [42] C. Aprile, R. Martin, M. Alvaro, J. C. Scaiano, H. Garcia, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5030–5038.
- [43] R. Martin, L. B. Jimenez, M. Alvaro, J. C. Scaiano, H. Garcia, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8751–8759.
- [44] K. Chichak, N. R. Branda, *Chem. Commun.* **1999**, 523–524.
- [45] D. J. C. rdenas, J.-P. Collin, P. Gavina, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, N. Armaroli, L. Flamigni, V. Vicinelli, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5481–5488.
- [46] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 280 117–214.
- [47] V. Balzani, G. Bergamini, S. Campagna, F. Puntoriero, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 280, 1–36.
- [48] A study performed here with the AZX-CNT sample reported in reference [32] shows that the temporal profile is independent of the laser power in the 5–14 mJ pulse<sup>-1</sup> range in contrast to the shape changes presented in Figure 8 and 11 observed for Ru-SWCNT.
- [49] V. Balzani, *Tetrahedron.* **1992**, 48, 10443–10514.
- [50] R. Bensasson, C. Salet, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3722–3724.
- [51] B. Ballesteros, G. de La Torre, C. Ehli, G. M. A. Rahman, F. Agullo-Rueda, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5061–5068.
- [52] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, F. Zerbetto, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 871–878.
- [53] M. Gratzel, *J. Photochem. Photobiol. C.* **2003**, 4, 145–153.







# **PARTE II.**

## **NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE**

**CAPÍTULO 5. Nanopartículas de diamante:** Estrategia general basada en la reacción de Fenton para la funcionalización covalente de nanopartículas de diamante con una alta densidad de grupos.

**5.1. Introducción.**

**5.2. Tratamiento de Fenton.**

**5.3. Funcionalización covalente de npD.**

**5.3.1. Funcionalización de HO-npD con grupos alquilo.**

**5.3.2. Bromación de HO-npD.**

**5.3.3. Arilación de HO-npD.**

**5.3.4. Funcionalización de HO-npD con compuestos aromáticos heterocíclicos.**

**5.4. Conclusiones.**

**5.5. Referencias bibliográficas.**

---



### 5.1. Introducción.

La funcionalización de nuevas formas alotrópicas de carbono es un tema de gran interés actual que permitiría conseguir una gran variedad de materiales con diversas características y aplicaciones.<sup>1-7</sup> Desde hace poco tiempo las nanopartículas de diamante (npD), preparadas mediante detonación controlada de una mezcla de explosivos están disponibles de forma comercial.<sup>8,9</sup> Considerando que las nanopartículas exhiben características específicas diferentes de las de los materiales microparticulados,<sup>10-16</sup> se ha desarrollado una línea de investigación que persigue la modificación química de nanopartículas, mediante la formación de enlaces covalentes con diferentes grupos orgánicos que puedan conferirles alguna propiedad adicional.<sup>7,17-21</sup>

Comparadas con otras formas alotrópicas de carbono tales como los fullerenos y los nanotubos de carbono, las nanopartículas de diamante (npD), constituidas fundamentalmente por carbonos con hibridación  $sp^3$  son inertes y pueden considerarse desprovistas de reactividad química.<sup>22-25</sup> Por lo tanto, es necesario diseñar estrategias generales que puedan hacer este tipo de nanopartículas de carbono susceptibles de algún tipo de funcionalización, con la densidad de sustituyentes requerida en cada caso. Por ello, la disgregación y la funcionalización covalente de npD es un tema de interés general.<sup>26-32</sup>

En este capítulo, demostraremos que la oxidación exhaustiva de npDs mediante la reacción de Fenton, produce un aumento significativo en la densidad de grupos hidroxilos superficiales, en grado suficiente para funcionalizar posteriormente la superficie de npD con diferentes grupos orgánicos usando reacciones convencionales. Las npD ya han sido explotadas en diversos campos, entre los que se incluyen transporte de fármacos, formulación de composites de alta resistencia, como materiales abrasivos en pulido o como componentes en formulaciones lubricantes, así como en el campo de la microelectrónica.<sup>1,7,8,33-39</sup> Nuestra aproximación es de aplicación en la síntesis de nuevos materiales basados en npD, con características mejoradas y de posible utilización en éstas o en nuevas aplicaciones.

Los intentos de funcionalización preliminares realizados directamente con muestras comerciales sin purificar obtenidas por detonación de 1,3,5-trinitrotolueno demuestran que diversos tipos de estrategias de funcionalización, como las que serán comentadas más adelante no son exitosas a la hora de producir el anclaje covalente, en un grado suficientemente alto de los grupos funcionales deseados para caracterizar los materiales

resultantes por técnicas analíticas y espectroscópicas convencionales. El motivo principal de esta falta de reactividad es la baja densidad de grupos funcionales superficiales en las muestras comerciales de npD además de la presencia de material carbonoso amorfo (genéricamente denominado coque) que recubre la superficie cristalina de las nanopartículas.<sup>7,39</sup>

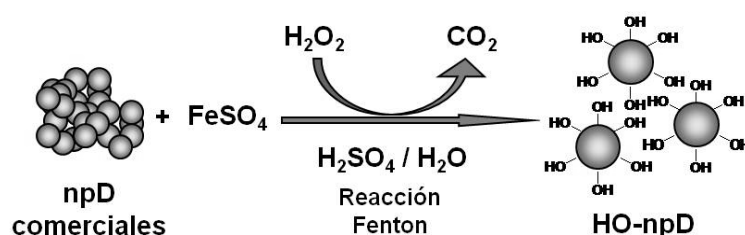
Teniendo en cuenta estos motivos, se pensó en la química de Fenton<sup>40-43</sup> que produce radicales hidroxilo con un elevado potencial de oxidación. Estos radicales  $\bullet\text{OH}$  podían servir para producir la oxidación parcial en los carbonos superficiales expuestos en estas muestras "inertes" de npD. Además, estos grupos  $-\text{OH}$  superficiales producidos por la reacción de Fenton podrían ser utilizados posteriormente para anclar una amplia gama de grupos funcionales en cantidad suficiente como para ser detectados por métodos convencionales de análisis. De producirse esta elevada funcionalización, este hecho se debería reflejar en una mejora sustancial de la capacidad de las npD para experimentar anclaje covalente. Además, el tratamiento de Fenton podría producir una degradación/mineralización de la materia carbonosa amorfa, convirtiéndola en dióxido de carbono. Hasta ahora, la funcionalización de npD se ha intentado directamente sin ningún pretratamiento.<sup>17,44,45</sup> Existen precedentes en la literatura describiendo la modificación covalente de npD aunque los ejemplos son escasos y limitados a la cloración superficial<sup>46</sup> y a la reducción de grupos carbonilo utilizando borano.<sup>47</sup> El protocolo que hemos diseñado basándonos en la reacción de Fenton representa un procedimiento considerablemente mejorado para promover la funcionalización con alta densidad de grupos superficiales en npD.

### 5.2. Tratamiento de Fenton.

Los procesos iniciales se plantearon según el procedimiento empleado en la purificación de nanotubos de carbono de pared única, que consiste en el tratamiento con ultrasonidos de la muestra suspendida en una disolución 3:1 v:v de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  durante diferentes tiempos (para el corte de nanotubos el tiempo de reacción no puede superar los 40 min). Incluso para tiempos superiores a los 60 minutos. Sin embargo, se observó que este tipo de tratamiento no produce ningún tipo de alteración o cambio espectroscópico detectable en las npD.<sup>48-52</sup> Los espectros FT-IR de las muestras de npD comerciales y las que fueron sometidas al tratamiento ácido  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  resultaron ser sustancialmente idénticos. Por lo tanto, el procedimiento usado para cortar/oxidar nanotubos de carbono de pared única no es aplicable para npD. Este

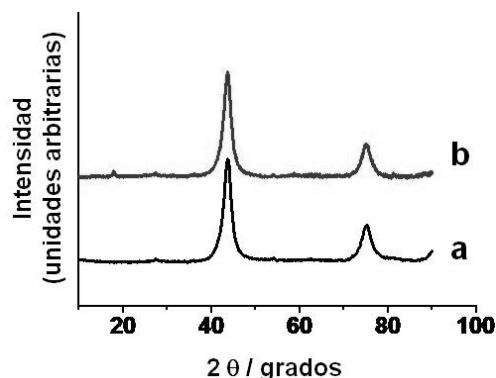
resultado es indicativo de la baja reactividad de las npD si las comparamos con los nanotubos de carbono.

Debido a estos resultados negativos y siguiendo la anterior línea de razonamiento, se procedió a tratar las npD comerciales con peróxido de hidrógeno y una sal ferrosa en condiciones ácidas (pH= 3-4) junto con irradiación por ultrasonidos. El tiempo de tratamiento con ultrasonidos y la cantidad de peróxido de hidrógeno fueron las variables a controlar, para producir el ataque químico con la profundidad adecuada para producir muestras con una densidad de grupos funcionales suficientemente alta. Las condiciones más agresivas fueron las que condujeron a los mejores resultados, y las muestras resultantes del tratamiento Fenton bajo estas condiciones son las que se denotarán como "HO-npD". El esquema 5.1 ilustra el proceso de preparación de HO-npD.



**Esquema 5.1.** Reacción de Fenton utilizada para funcionalizar la superficie de las npD.

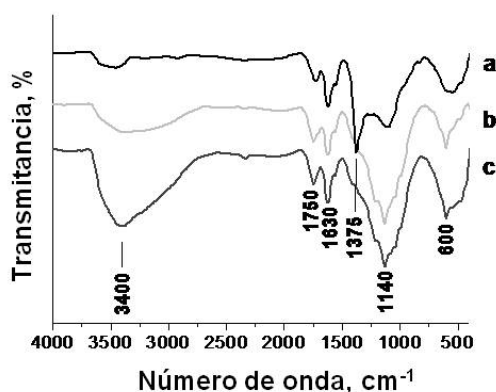
Las muestras HO-npD se caracterizaron mediante análisis químico, XRD de polvo, así como por espectroscopia FT-IR y XPS. Mediante análisis químico se observa que el porcentaje de carbono de las npD comerciales (95.87 %) se redujo (93.28 %) tras el tratamiento Fenton. Esta disminución en el contenido de carbono (2.59 %) se interpreta como consecuencia de la introducción de grupos funcionales oxigenados introducidos por la reacción de Fenton. Las señales típicas del espectro de difracción XRD que corresponden a la fase del diamante se mantuvieron inalteradas después el tratamiento, lo que indica que HO-npD ha preservado la estructura cristalina interna del diamante. La Figura 5.1 muestra los espectros XRD registrados en polvo para las nanopartículas de diamante antes y después del tratamiento de Fenton.



**Figura 5.1.** Difractogramas de rayos X registrados en polvo para las npD comerciales (a) y la muestra HO-npD (b).

Los diferentes tipos de grupos funcionales introducidos por el tratamiento Fenton se pueden determinar mediante espectroscopia

FT-IR. La Figura 5.2 muestra una comparación de los espectros FT-IR registrados de forma cuantitativa (mismo peso de muestra y condiciones de adquisición constantes) para las npD comerciales y para dos muestras de HO-npD producidas mediante tratamiento “medio” y “profundo” de Fenton. Como puede verse en la figura, las npD comerciales presentan una baja densidad de grupos hidroxilo aislados, así como las señales correspondientes a los enlaces dobles de los grupos C=O y C=C que aparecen a 1750 y 1630  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Estas señales son características y están descritas en la bibliografía.<sup>21,46</sup> La Figura 5.2 demuestra que, según las condiciones del tratamiento Fenton, la intensidad de la banda que corresponde a los grupos hidroxilo crece, convirtiéndose en la banda más intensa del espectro FT-IR.

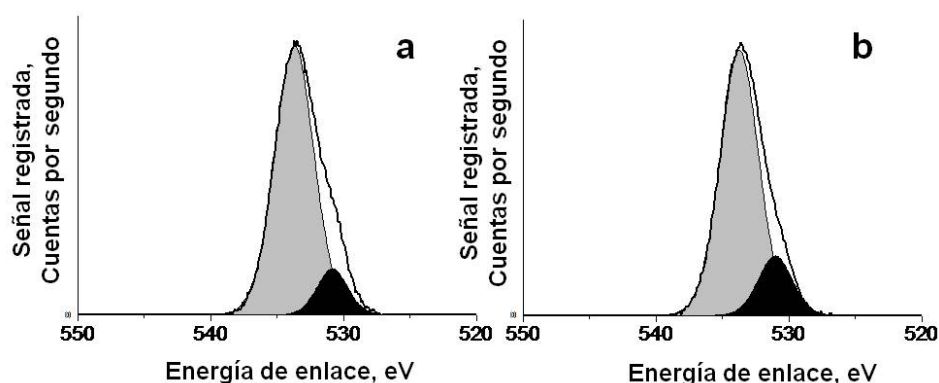


**Figura 5.2.** Espectros FT-IR de las npD comerciales (a), y las dos muestras sometidos al tratamiento Fenton moderado (b) y exhaustivo (c) (ver la parte experimental para condiciones detalladas).

Se observa un crecimiento simultáneo de la banda correspondiente a la vibración del enlace simple C-O que aparece centrada en 1140  $\text{cm}^{-1}$ . También se observó que los grupos C=C y C=O presentes en las npD originales se mantienen inalterados durante el proceso oxidativo, puesto que la intensidad de las bandas a 1750

y  $1630\text{ cm}^{-1}$  es prácticamente la misma. Proponemos que los grupos C=C no deben encontrarse expuestos en la superficie externa y por esta razón los radicales  $\cdot\text{OH}$  producidos en la reacción de Fenton no alteran su señal.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) proporciona un análisis químico de la superficie externa de las nanopartículas de diamante. De acuerdo con las características observadas mediante espectroscopia FT-IR, el análisis XPS indica un crecimiento de la señal correspondiente al orbital 1s del "O" centrada en 533.70 eV. La Figura 5.3 muestra los espectros XPS correspondientes a las npD no tratadas y a la muestra HO-npD, obtenida después del tratamiento Fenton, donde puede observarse un crecimiento en un factor 2.2 de la señal del orbital  $\text{O}_{1s}$  correspondiente a los grupos -OH mientras que la señal del orbital  $\text{O}_{1s}$  correspondiente a los grupos C=O permaneció inalterada.



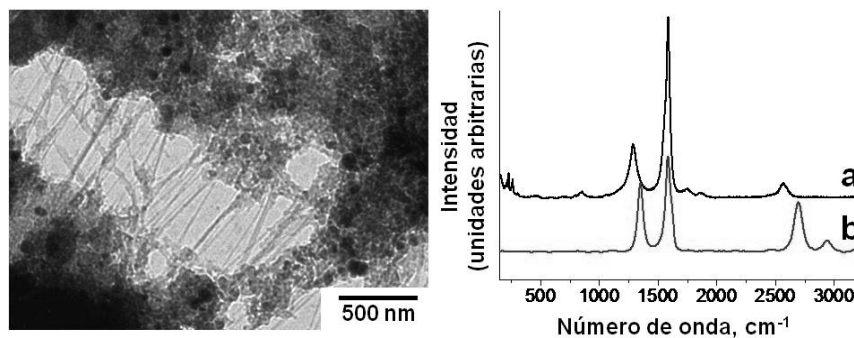
**Figura 5.3.** Región del orbital  $\text{O}_{1s}$  de los espectros XPS registrados para npD comerciales (a) y HO-npD (b). La línea corresponde a la señal experimental, mientras que las bandas negras y las bandas sombreadas son las mejores deconvoluciones que corresponden a los grupos C=O y -OH respectivamente.

El conjunto de técnicas de caracterización anteriores y los datos espectroscópicos indican que mientras que se preserva la estructura del diamante (XRD), el tratamiento de Fenton es capaz de producir un crecimiento sustancial de la población de hidroxilos superficiales (análisis de combustión, espectroscopias FT-IR y XPS). La hidroxilación de las nanopartículas de diamante (ver Esquema 5.1) es el resultado previsto al aplicar la química de Fenton si tenemos en cuenta el

comportamiento de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos alifáticos frente a este tipo de oxidación.<sup>53,54</sup>

Como se comentó anteriormente, ninguno de los cambios previsibles fueron observados cuando las muestras comerciales de npD fueron tratadas con mezclas de ácidos minerales. Este tratamiento se realiza de forma rutinaria en la purificación y acortamiento de nanotubos de carbono de pared simple<sup>2, 48, 49, 51, 52</sup>. Por otra parte, si a los nanotubos de carbono se les aplica el tratamiento Fenton en las mismas condiciones utilizadas para hidroxilar las npD, si se observan cambios. Los más evidentes son la pérdida completa de la morfología tubular característica (que puede determinarse mediante microscopía TEM) y el cambio que este hecho produce en las señales características en espectroscopia Raman. Esto indica que los SWCNT no pueden soportar las drásticas condiciones de una reacción de Fenton. Existen precedentes relacionados en la literatura, en los que la morfología de los nanotubos de carbono también se pierde al tratar las muestras de SWNT con disolución “piraña”, que consiste en una mezcla 4:1 vol:vol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>55,56</sup> Estas condiciones son similares a las empleadas en una reacción Fenton exhaustiva. En la Figura 5.4 se muestra una imagen registrada mediante microscopía TEM, en la que se puede observar la degradación parcial de los SWCNT después de un tratamiento Fenton bajo condiciones moderadas (ver la parte experimental para más detalles). La espectroscopia Raman también confirma la degradación de los nanotubos de pared simple después del tratamiento Fenton. La desaparición de la banda correspondiente a la vibración radial (RBM), que aparece entre 180-250 cm<sup>-1</sup> para SWCNT, es indicativa de la destrucción de los mismos (ver Figura 5.4).

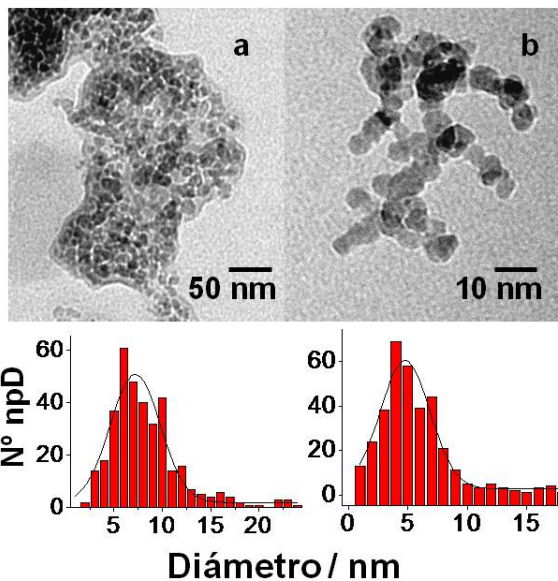




**Figura 5.4.** Izquierda: Imagen de TEM de SWNT. En la parte derecha se muestran los espectros Raman de SWNT comerciales (a) y de SWNT tras el tratamiento Fenton (b). Obsérvese la desaparición de las bandas correspondientes al modo de respiración del nanotubo en la región de 180-250  $\text{cm}^{-1}$ .

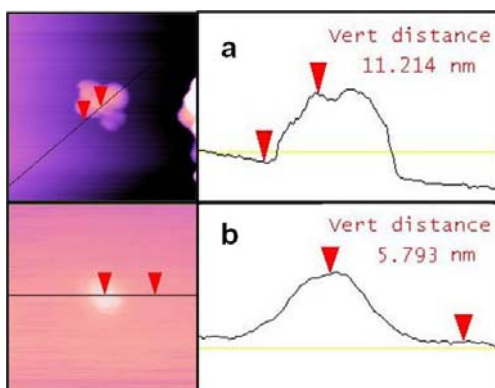
La muestra HO-npD también fue caracterizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). La Figura 5.5 muestra imágenes obtenidas mediante TEM de las npD comerciales y de las muestras tratadas con Fenton (HO-npD). El análisis estadístico de las imágenes de TEM muestra que, tras el tratamiento Fenton, se produce una reducción significativa del tamaño de partícula medio, que disminuye de 7.20 nm para las npD comerciales hasta 4.77 nm para la muestra HO-npD. La Figura 5.5 muestra el análisis de distribución del tamaño de partícula del que se calculó el tamaño medio. Esta disminución de tamaño se puede interpretar como resultado de la erosión de la partícula con una mineralización parcial de algunos carbonos hasta  $\text{CO}_2$ , debida al tratamiento Fenton.

Otra consecuencia muy importante es que la materia carbonosa amorfa, claramente visible en las imágenes de TEM para las npD comerciales, desaparece después del tratamiento Fenton. Esta materia carbonosa causa la unión de las nanopartículas entre sí (ver TEM Figura 5.5 a). La consideración de estos resultados de caracterización permite concluir que la disminución del tamaño de partícula, junto con la destrucción de la materia carbonosa amorfa que causa la aglomeración de las npD, además de la hidroxilación superficial que se produce tras el tratamiento Fenton, son modificaciones claramente beneficiosas en algunas aplicaciones, como la inclusión de npD en células vivas, que requiere un control del tamaño de partícula y de su hidrofilia / hidrofobia.<sup>57</sup>



**Figura 5.5.** Imágenes obtenidas mediante microscopía TEM e histogramas de distribución de tamaños de partícula medidos para las npD comerciales (a) y para HO-npD (b).

Las conclusiones extraídas por TEM se confirmaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La Figura 5.6 muestra dos imágenes obtenidas mediante microscopía AFM para las npD comerciales y la muestra HO-npD. En este caso la resolución vertical subnanométrica de nuestro sistema permite también establecer la disminución del tamaño de partícula.



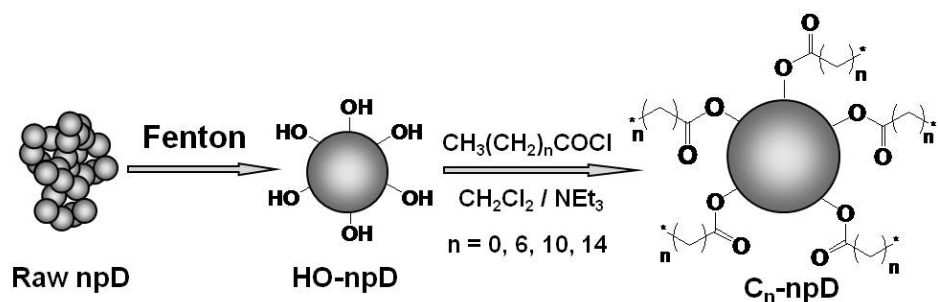
**Figura 5.6.** Imágenes registradas mediante AFM para las npD comerciales (a) y para HO-npD obtenidas tras el tratamiento Fenton (b). En la figura se puede observar una clara disminución tras el tratamiento en el tamaño de partícula medida en la dirección vertical.

### 5.3. Funcionalización covalente de npD.

#### 5.3.1. Funcionalización de HO-npD con grupos alquilo.

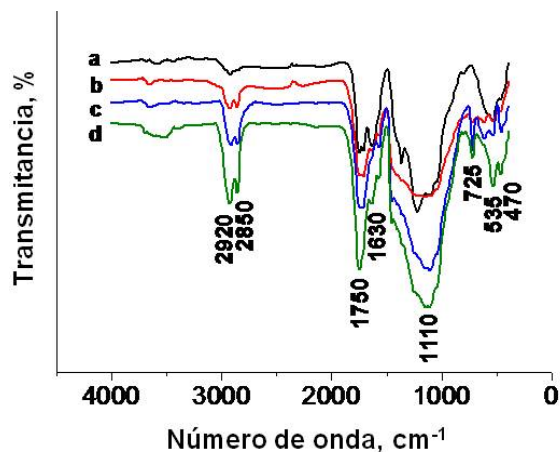
Tras demostrar la posibilidad de activación química de las npD mediante el tratamiento de Fenton, nuestro siguiente objetivo ha consistido en demostrar que este tratamiento previo permite una derivatización covalente de las HO-npD con otros grupos funcionales. Uno de los problemas más difíciles de solventar en las npD comerciales es la baja persistencia de las suspensiones de estas nanopartículas en disolventes orgánicos. Entre otras consecuencias, esta falta de estabilidad de las suspensiones coloidales de npD es desfavorable en algunas posibles aplicaciones de este material. Una estrategia para solventar este problema de “baja solubilidad” sería el anclaje de una cantidad suficiente de cadenas alquílicas en la superficie del material HO-npD. Estas cadenas alifáticas deberían aumentar la afinidad de las HO-npD por los medios orgánicos, además de servir para estabilizar las dispersiones coloidales de las nanopartículas. Por otra parte, la formación de suspensiones coloidales de las nanopartículas de diamante funcionalizadas en disolventes orgánicos, constituiría una prueba directa de que la densidad de la funcionalización alcanzada después del tratamiento Fenton es lo suficientemente alta como para cambiar drásticamente las características inherentes a las npD. La estrategia más simple consistiría en hacer reaccionar un ácido graso con los grupos -OH del material HO-npD. Este tipo de funcionalización con cadenas alquílicas mediante formación de ésteres ha sido previamente utilizado por otros grupos para incrementar la compatibilidad de las npD en disolventes orgánicos como THF.<sup>44, 47</sup>

En la bibliografía se ha descrito que la reducción de los grupos carbonílicos superficiales utilizando borano, seguida de la reacción de acoplamiento de las cadenas alifáticas, permite conseguir una densidad cercana a 0.3-0.4 mmol g<sup>-1</sup> para cadenas alquilo.<sup>47</sup> En nuestro estudio seguimos la ruta del Esquema 5.2 para sintetizar nanopartículas de diamante hidrófobas, basada en la unión covalente de cadenas alquílicas a través de acoplamientos de tipo éster.



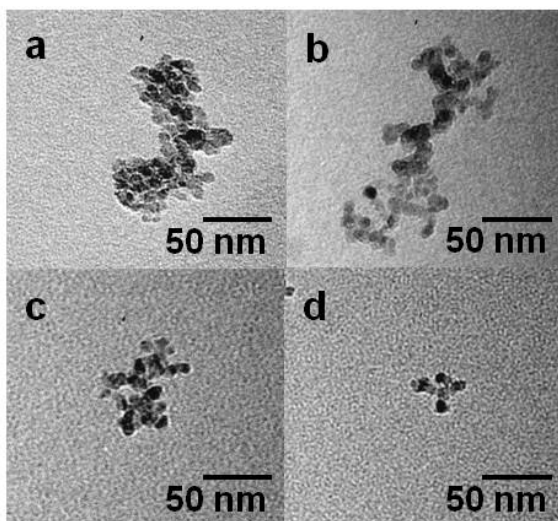
**Esquema 5.2-** Ruta seguida en la síntesis de la serie hidrófoba  $C_n$ -npD.

Para estudiar la influencia de la longitud de la cadena alquílica en la persistencia de las dispersiones coloidales de npD en disolventes orgánicos comunes, preparamos cinco tipos de  $C_n$ -npD hidrófobas en las que las cadenas alquílicas varían de 2 a 16 carbonos. En un primer momento las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopia FT-IR cuantitativa. La proporción cada vez mayor de grupos  $CH_2$ , a medida que crece la longitud de la cadena alquílica, se refleja en el crecimiento de la intensidad de las señales correspondientes al modo vibracional de alargamiento (“*stretching*”) de los  $CH_2$ , que aparecen aproximadamente en  $2920\text{ cm}^{-1}$ . La figura 5.7 muestra espectros FT-IR registrados en las mismas condiciones de adquisición utilizando pesos idénticos de  $C_n$ -npD. Como puede observarse, la intensidad relativa de las dos señales características de los grupos  $CH_2$  aumenta con la longitud de la cadena alquílica. También cabe destacar que la población residual de grupos  $-OH$  que no reaccionan, y que aparecen a unos  $3600\text{ cm}^{-1}$ , crece con la longitud de la cadena alquílica, sugiriendo un cierto impedimento estérico que impide la reacción de la totalidad de los grupos  $-OH$  cuando el tamaño del ácido carboxílico aumenta. Por esta razón el porcentaje de grupos  $-OH$  que reaccionan es mayor cuando la muestra HO-npD se expone a  $CH_3COCl$  y existe una población residual de grupos  $-OH$  sin reaccionar para  $CH_3-(CH_2)_{14}COCl$ .



**Figura 5.7-** Espectros FT-IR registrados usando pesos idénticos (10 mg) de nanopartículas de diamante funcionalizadas con cadenas alquilo: C<sub>1</sub>-npD (a), C<sub>7</sub>-npD (b), C<sub>11</sub>-npD (c), y C<sub>15</sub>-npD (d).

Algunas de las imágenes obtenidas por microscopia TEM para las diferentes muestras de C<sub>n</sub>-npD funcionalizadas con grupos alquilo se muestran en la Figura 5.8. Estas imágenes corresponden a C<sub>n</sub>-npD hidrófobas, que presentan mucha semejanza en el tamaño de partícula, pero diferencias importantes en la tendencia a aglomerar / sedimentar respecto a las npD comerciales y respecto a la muestra HO-npD. La menor tendencia a aglomerar parece ser una consecuencia del aumento de la longitud de cadena.



**Figura 5.8-** Imágenes obtenidas mediante TEM de C<sub>n</sub>-npD alquil-funcionalizadas: C<sub>1</sub>-npD (a), C<sub>7</sub>-npD (b), C<sub>11</sub>-npD (c), y C<sub>15</sub>-npD (d).

## Capítulo 5. Química de Fenton aplicada a nanopartículas de diamante

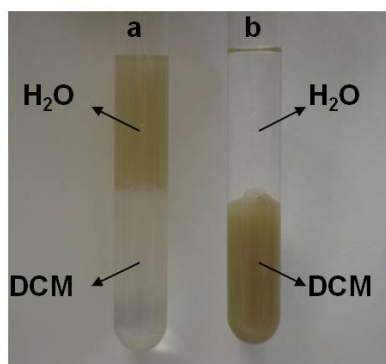
La carga de grupos alquilo se determinó mediante la comparación de los perfiles de análisis termogravimétrico de las muestras  $C_n$ -npD con el de las npD comerciales. La pérdida de peso entre 150-500° C, antes de la combustión masiva de las npD, se considera debido a la descomposición de los grupos alquilo. Estos resultados se recogen en la Tabla 5.1. Como puede observarse, la carga de grupos ester varía entre 0.78 y 2.0 mmol  $g^{-1}$ . Este resultado es entre dos y seis veces mayor que la carga máxima descrita en la bibliografía utilizando la reducción con borano de muestras de diamante comerciales.<sup>47</sup>

Muestra	HO-npD	C <sub>1</sub> -npD	C <sub>7</sub> -npD	C <sub>11</sub> -npD	C <sub>15</sub> -npD
Proporción de grupos alquilo (mmol C <sub>n</sub> /g)	0	2.0	0.79	0.82	0.78
Población residual de -OH libres (%) <sup>a</sup>	100	< 1	< 1	2	6
Solubilidad (mg de C <sub>n</sub> -npD/mL)	0	1	4	7	16

<sup>a</sup> Determinado en base a la reducción relativa de la banda de vibración del grupo -OH en espectroscopia FT-IR cuantitativa.

**Tabla 5.1.** Carga y solubilidad en  $CH_2Cl_2$  de diferentes muestras de HO-npD funcionalizadas con grupos alquilo ( $C_n$  – npD).

Según lo esperado en base a la afinidad de las cadenas alifáticas en disolventes orgánicos, las  $C_n$ -npD modificados con las cadenas alifáticas, exhiben como



característica principal, una alta tendencia a formar suspensiones coloidales persistentes en disolventes orgánicos tales como  $CH_2Cl_2$ .

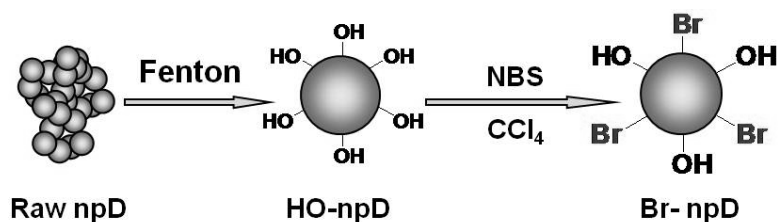
**Figura 5.9.** Hidrofilia / hidrofobia de las nanopartículas de diamante no funcionalizadas y funcionalizadas (a) HO-npD y (b) C<sub>7</sub>-npD en  $H_2O/CH_2Cl_2$ . La localización de las nanopartículas de diamante se deduce del color de la fase.

El material precursor HO-npD es hidrófilo. En cambio, tras la esterificación de los grupos -OH, el material C<sub>n</sub>-npD resultante muestra una total hidrofobia. Estos cambios en la hidrofilia / hidrofobia relativa de las diferentes muestras se ilustran claramente en la Figura 5.9.

Cabe destacar que las npD comerciales sedimentan inmediatamente en las mismas condiciones en cualquiera de las fases (acuosa u orgánica). Por otra parte, notamos que el peso de la muestra que se puede suspender en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sin que la muestra sedimente después de 1 semana, aumenta con el número de carbonos de los grupos alquilo. La tabla 7.1 también recoge el peso de muestra para cada una de las nanopartículas de diamante modificadas que puede formar suspensiones persistentes en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### 5.3.2 Bromación de HO-npD.

Una reacción que ha sido llevada a cabo en otras formas alotrópicas de carbono incluyendo fullerenos, grafito, y nanotubos de carbono es la reacción de halogenación.<sup>2</sup> La importancia de la halogenación reside en que el haluro orgánico resultante puede ser un intermedio útil a la hora de realizar acoplamientos C-C e introducir una funcionalización adicional.<sup>58</sup> En lo que concierne a las npD, la fluoración y la cloración han sido descritas con anterioridad al presente estudio usando como reactivos los halógenos correspondientes en fase gaseosa.<sup>45, 46</sup> Nosotros hemos considerado el uso de *N*-bromosuccinimida (NBS) en CCl<sub>4</sub> como procedimiento experimental alternativo para efectuar la bromación en disolución bajo condiciones suaves (ver Esquema 5.3).



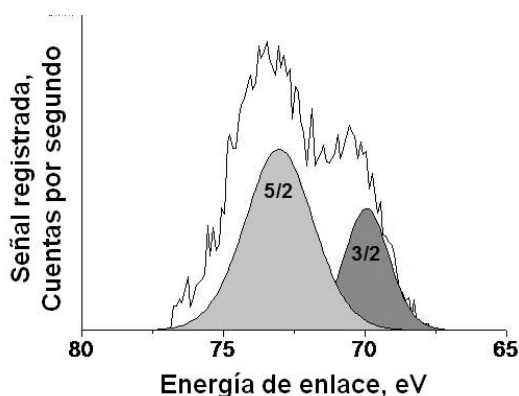
**Esquema 5.3.** Ruta seguida en la síntesis del derivado Br-npD.

Cabría esperar que el tratamiento de Fenton también favoreciese la reactividad de las nanopartículas de diamante frente a la bromación al haberse eliminado la materia

carbonosa amorfa aglomerante y por la introducción de una alta población de grupos hidroxilo superficiales ya que la NBS puede actuar como fuente tanto de  $\text{Br}_2$  como de  $\text{HBr}$ , en el caso de que el medio de reacción contenga compuestos donadores de hidrógeno.<sup>14</sup>

Tal y como habíamos anticipado, el tratamiento del material HO-npD con NBS produjo la bromación de las nanopartículas de diamante. El éxito y el grado de la reacción fueron determinados por análisis químico y mediante espectroscopia XPS. En el análisis químico de combustión, el porcentaje del carbono de las muestras Br-npD y HO-npD se reduce del 93.28 a 89.75 %, hecho que es compatible con la presencia del bromo en un 3.53 %. Este porcentaje de bromo corresponde a una carga de  $0.44 \text{ mmol g}^{-1}$ , lo que constituye una proporción notable considerando que se trata de funcionalización superficial y se corresponde con un átomo de bromo por cada 170 átomos de carbono.

Los datos de XPS proporcionan información complementaria. La figura 5.10 muestra la región de energía correspondiente al orbital  $\text{Br}_{3d}$  del espectro de XPS registrado para la muestra del Br-npD en. Como se puede ver en la Figura 5.10, el XPS de la muestra Br-npD presenta una señal debida a los átomos de bromo unidos covalentemente a átomos de carbono que aparece aproximadamente a una energía de 72.5 eV.



**Figura 5.10.** Análisis de la señal XPS obtenida para la muestra del Br-npD: Bandas correspondientes al enlace Br-C ( $\text{Br}_{3d 5/2}$  y  $\text{Br}_{3d 3/2}$ ).

La ampliación de la señal de XPS para el orbital  $\text{Br}_{3d}$  muestra que está desdoblada en dos componentes que se corresponden con las contribuciones de spin  $\text{Br}_{3d 5/2}$  y  $\text{Br}_{3d 3/2}$ . El tratamiento previo de las npD comerciales mediante la reacción de Fenton es decisivo para conseguir la bromación. Así, una reacción control usando npD comerciales, no sometidas al tratamiento Fenton, mostró un comportamiento muy



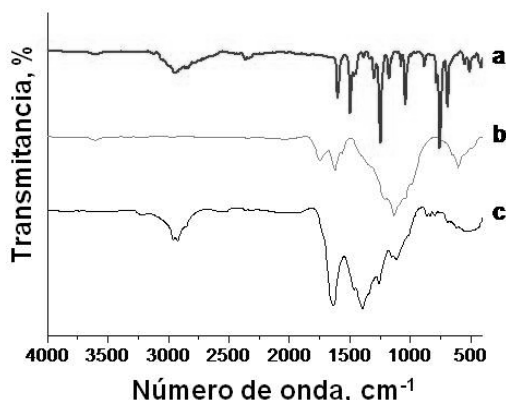
diferente. Tras el tratamiento con NBS, en las mismas condiciones que las utilizadas en la funcionalización de la muestra HO-npD, la muestra resultante se caracterizó mediante análisis químico de combustión y espectroscopia XPS. Los resultados indicaron que esta muestra proveniente de la bromación de nanopartículas comerciales no exhibe la incorporación de bromo en los nanopartículas de diamante en un grado detectable (límite de detección  $15 \mu\text{mol g}^{-1}$ ).

Por lo tanto cabe concluir que el pre-tratamiento Fenton resulta muy beneficioso a la hora de realizar la reacción de bromación con NBS.

### 5.3.3. Arilación de HO-npD.

Una de las reacciones más típicas para los alcoholes y compuestos hidroxilados es la alquilación aromática bajo condiciones fuertemente ácidas.<sup>59</sup> Teniendo en cuenta que el tratamiento de Fenton aumenta la densidad de grupos -OH superficiales en las nanopartículas de diamante y en vista de la estabilidad química de las npD, se pensó que las muestras de HO-npD podrían experimentar la arilación con compuestos aromáticos ricos en electrones catalizada por ácidos de Lewis.

Se realizaron controles preliminares usando las npD comerciales suspendiendo las npD en anisol en presencia de  $\text{AlCl}_3$  anhidro como catalizador ácido de Lewis. La muestra que se obtuvo no mostró ningún cambio después de la reacción.



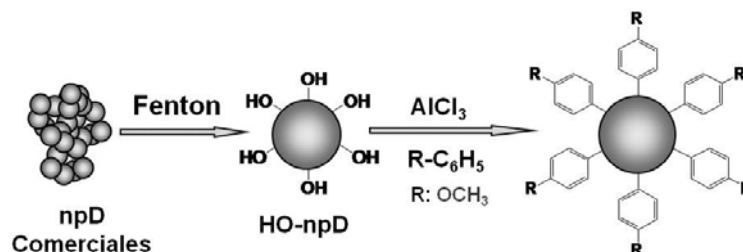
**Figura 5.11.** Espectros FT-IR del anisol (a), del material producto de la reacción del control con las npD comerciales (b), y del material  $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{-npD}$  obtenido de la reacción de HO-npD con anisol (c).

En particular, el espectro FT-IR de la muestra de npD que se recupera después del intento de arilación con anisol coincide totalmente con el de la muestra de npD inicial, lo que indica que la reacción de arilación no se ha producido en un grado perceptible (ver Figura 5.11).

Atribuimos la falta de reacción a una combinación de la influencia desfavorable de la presencia de materia carbonosa amorfa que causa la aglomeración de las nanopartículas y que cubre la superficie de las npD y a la baja población de grupos -OH superficiales.

A diferencia de las npD comerciales, las muestras de HO-npD experimentaron arilación bajo condiciones de Friedel-Crafts. Así, los espectros FT-IR de las muestras antes y después de la reacción con anisol en presencia de  $\text{AlCl}_3$  mostraba diferencias importantes. Estas diferencias son compatibles con la desaparición de los grupos hidroxilo superficiales y con la funcionalización con grupos 4-metoxifenilo.

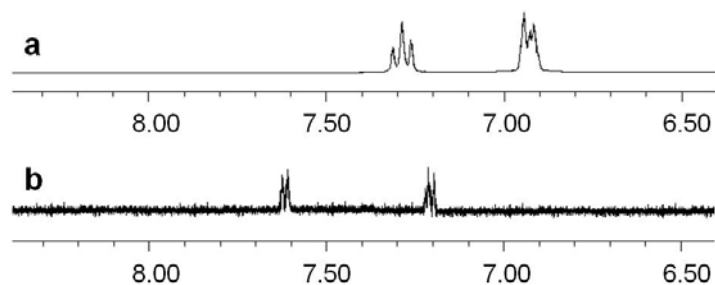
La estimación del porcentaje de funcionalización con anisol se realizó mediante análisis termogravimétrico. Los datos obtenidos indican una pérdida de peso desde 150 a 500 ° C lo que permite estimar que la proporción de unidades anisilo es 1.2 mmol  $\text{g}^{-1}$ . El Esquema 5.4 ilustra la reacción del arilación y la Figura 5.11 muestra los espectros FT-IR en los que pueden observarse los cambios espectroscópicos tras la reacción de arilación de la muestra HO-npD.



**Esquema 5.4.** Ruta sintética seguida para la arilación de npD con compuestos aromáticos.

El mecanismo más razonable para racionalizar la arilación de Friedel-Crafts a partir de HO-npD es la sustitución nucleofílica de los grupos hidroxilo superficiales por el compuesto aromático rico en electrones bajo condiciones fuertemente ácidas de Lewis. En este mecanismo un primer paso sería la formación de un intermedio de carácter catiónico por coordinación del  $\text{AlCl}_3$  con los grupos -OH superficiales. Estos intermedios con carácter catiónico serán atacados por el compuesto aromático rico en electrones. La reacción también podría transcurrir a través de intermedios clorados si el ataque lo realiza el cloruro (proveniente del  $\text{AlCl}_3$ ) en lugar del compuesto aromático. En este caso el producto clorado intermedio podría transformarse posteriormente en el derivado arilado final.

Como se comentó en la sección anterior, las suspensiones coloidales mejoran considerablemente en persistencia cuando existen grupos funcionales covalentemente unidos a las nanopartículas de diamante, produciéndose un aumento de afinidad para un disolvente dado. En vista de ello, contábamos con que también las npD funcionalizadas con grupos arilo se pudiesen suspender en disolventes orgánicos deuterados, lo que podría permitir el registro del espectro RMN  $^1\text{H}$  de las suspensiones, y que estos espectros tuvieran suficiente resolución como para obtener información sobre la estructura y enlaces de la muestra  $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{-npD}$ . Nuestras expectativas fueron satisfechas y fuimos capaces de registrar el espectro RMN  $^1\text{H}$  de la muestra  $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{-npD}$ . El espectro presenta dos dobletes con la misma integral que corresponden a los protones aromáticos y que aparecen a un desplazamiento químico de 7.6 y 7.2 ppm, además de un singlete para los tres hidrógenos del metoxilo que aparecen a 3.8 ppm. Este patrón de desdoblamiento de las señales aromáticas es compatible con un sistema AB típico de bencenos 1,4 disustituidos, lo que en nuestro caso indica la sustitución de un hidrógeno aromático del anisol por el diamante, el cual se comporta como aceptor de electrones moderado, desplazando la señal de los hidrógenos aromáticos a campos más bajos. La Figura 5.12 muestra una ampliación de la región aromática del espectro RMN  $^1\text{H}$  del material  $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{-npD}$ . Registrar el espectro RMN  $^1\text{H}$  de una suspensión coloidal de un material basado en npD supone un hecho destacable no descrito hasta la fecha. La posibilidad de registrar espectros de RMN en disolución deriva de las ventajas de la funcionalización tras el tratamiento Fenton, y permite una caracterización más profunda y convincente de este tipo de materiales.

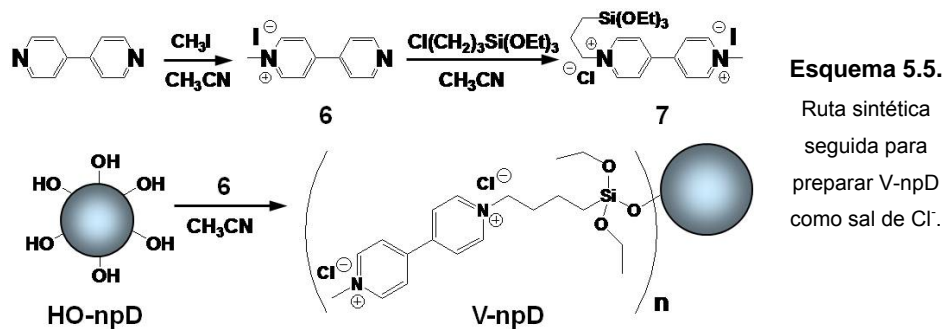


**Figura 5.12** - Ampliación de la región aromática del espectro de RMN  $^1\text{H}$  donde pueden observarse los protones del anisol (a) y del material  $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{-npD}$  (b) registrados en  $[\text{d}_6]$  - DMSO.

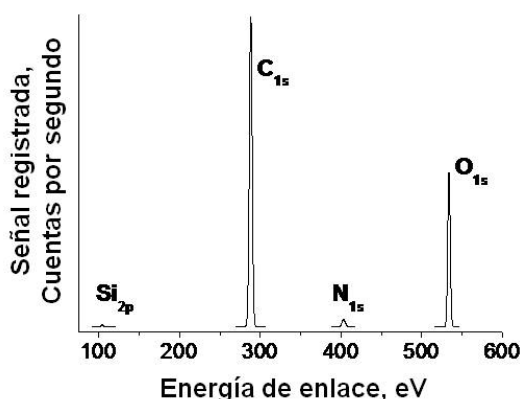
### 5.3.4. Funcionalización de HO-npD con compuestos aromáticos heterocíclicos.

Se encuentra descrito en la bibliografía que es posible funcionalizar muestras comerciales de npD obtenidas mediante el anclaje covalente de grupos trietoxisilano.<sup>60</sup> El anclaje de grupos trietoxisilano por reacción con grupos –OH superficiales constituye una de las metodologías más ampliamente utilizadas en la funcionalización de materiales y nanopartículas que contengan grupos hidroxilo en su superficie<sup>61</sup> incluyendo las npD.<sup>8</sup> Por lo tanto, considerando que el material HO-npD es una muestra más apropiada para la funcionalización que el material npD comercial, se pensó en la posibilidad de funcionalizar el material HO-npD con unidades de metil-viológeno a través de uniones trialcóxisililo. Este tipo de condensación ha sido ampliamente utilizada en la funcionalización de nanomateriales carbonosos que contengan -OH superficiales.<sup>8,62</sup>

En nuestro caso, el interés principal en usar trialcóxisilanos para anclar las unidades orgánicas consiste en poner de manifiesto el aumento de reactividad del material HO-npD con respecto a las npD comerciales, debido al tratamiento Fenton. Con el fin de demostrar la mayor reactividad de la muestra HO-npD, a la vez que obtener un derivado de diamante funcionalizado, se seleccionó un 4-metil-bipiridinio convenientemente funcionalizado con un grupo trietoxisililo terminal. El grupo viológeno es muy versátil para introducir una respuesta funcional interesante en las nanopartículas de diamante inertes.<sup>63-65</sup> Entre las propiedades de los viológenos y derivados se encuentran el foto, el electro, y el termocromismo, la capacidad de formar complejos de transferencia de carga con especies donadoras de carga y la capacidad para aceptar electrones debido al alto potencial de reducción de los viológenos.<sup>63, 66-68</sup> El derivado bipiridinio requerido en la síntesis fue preparado en dos pasos a partir de la 4,4'-bipiridina por metilación con yodometano bajo condiciones suaves, seguida de la alquilación del yoduro de 1-metil-4-(4'-piridil) piridinio con (3-cloropropil)trietoxisilano. Finalmente, el material fue sometido a un intercambio aniónico para obtener la sal de Cl<sup>-</sup>. El esquema 5.5 muestra la ruta sintética seguida en la preparación del derivado trietoxisilil viológeno que se utilizó en la funcionalización del material HO-npD.<sup>69</sup>



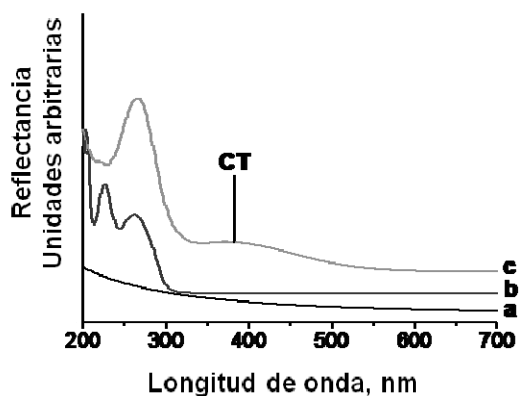
Tal y como se esperaba debido a la diferente reactividad observada entre las npD comerciales y el material HO-npD, cuando una suspensión en tolueno de ambos tipos de nanopartículas de diamante se pusieron en contacto con el derivado *N*-metil-*N'*-(trimetoxisililpropil)-4,4'-bipiridinio, la caracterización de las muestras resultantes demostró que el material HO-npD es el único que experimenta funcionalización de forma significativa. La muestra resultante se caracterizó mediante análisis químico, reflectancia difusa y por espectroscopias FT-IR y XPS. El análisis químico de combustión muestra una disminución en el porcentaje de carbono del 93.28 al 71.58 % para HO-npD y V-npD respectivamente. Además, se determinó la presencia de nitrógeno en un 5.01 % en la muestra V-npD. Estos datos analíticos son compatibles con la incorporación del trietoxisilil viológeno mediante la secuencia de reacciones indicada en el Esquema 5.5. El análisis de la señal XPS también demostró la presencia de nitrógeno y átomos de silicio, al observarse señales correspondientes a los orbitales característicos de N<sub>1s</sub> y de Si<sub>2p</sub> que aparecen centradas en 403.17 y 104.04 eV respectivamente. La Figura 5.13 muestra el espectro XPS corregido de la muestra V-npD. La cuantificación de la proporción N/Si resultó ser 2:1 que se corresponde con el cociente atómico previsto para la subunidad de viológeno, mientras que los cocientes atómicos relativos de Si/C y de N/C eran 0.009 y 0.019 respectivamente, coincidiendo con los datos obtenidos mediante el análisis químico de combustión. Estos datos analíticos se corresponden con una carga de viológeno igual a 1.79 mmol g<sup>-1</sup> para la muestra V-npD.



**Figura 5.13** – Espectro XPS de la muestra V-npD en el que se observa la presencia de Si y N en pequeña proporción.

El grado de funcionalización alcanzado en HO-npD usando la química de trialcoxisilanos es ligeramente mayor al descrito

previamente para el mismo tipo de funcionalización en nanopartículas de diamante comerciales.<sup>60</sup> La presencia de unidades viológeno puede ser observada claramente por espectroscopia óptica de reflectancia difusa (DR) y mediante espectroscopía FT-IR.

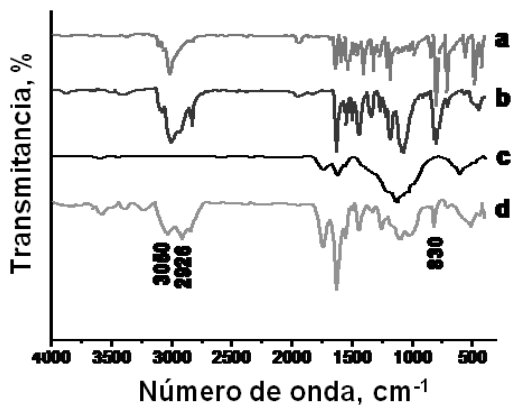


**Figura 5.14.** Región UV-Vis de los espectros ópticos registrados mediante reflectancia difusa para el material control producto de la reacción entre (3-cloropropil)trióxido de silano con el material HO-npD (a), del material V-npD con Cl<sup>-</sup> como contraión (b) y del material V-npD con I<sup>-</sup> como contraión. Las letras CT indican la posición de la banda de transferencia de carga del complejo que se forma entre el I<sup>-</sup> y el viológeno (c).

Las Figuras 5.14 y 5.15 muestran los espectros correspondientes que se caracterizan por la banda de absorción que aparece en la región UV centrada en 280 nm en el espectro DR y por la intensa señal que corresponde al modo de vibración de alargamiento (“*stretching*”) del enlace C=N presente en los anillos de piridinio y que aparece centrada en 1640 cm<sup>-1</sup> en el espectro FT-IR.

También pueden observarse las señales características que corresponden a la vibración de los enlaces C-H aromáticos y alifáticos, que aparecen centradas en 3050 y 2926 cm<sup>-1</sup>. Además se observa la vibración de alargamiento del enlace Si-O que

aparece a  $830\text{ cm}^{-1}$ . La comparación de los espectros **c** y **d** del espectro FT-IR en la Figura 5.15 constituye una prueba de la menor reactividad de las npD comerciales frente a la muestra HO-npD para la funcionalización mediante el anclaje de grupos trialcoxisililo.



**Figura 5.15.** Espectros FT-IR de yoduro de 1-metil-4-(4'-piridil) piridinio (a), N-metil-N'-(triétoxissilil) viológeno (b), de la reacción control de (3-cloropropil) triétoxissilano con las npD comerciales (c) y del material V-npD (d).

Como se comentó anteriormente en esta sección, el anclaje covalente de unidades del viológeno a las nanopartículas se realiza con el fin

de obtener un material resultante con alguna funcionalidad derivada de la presencia de la subunidad anclada. En nuestro caso una de las propiedades más conocidas de los viológenos es su capacidad para formar complejos de transferencia de carga (CT). La formación de estos complejos CT entre el viológeno covalente unido como el aceptor de electrones y un donador de electrones en disolución puede observarse visualmente por la coloración de la suspensión que contiene el material V-npD así como por espectroscopia DR mediante la aparición de una banda ancha sin rasgos característicos en la región visible. Como puede verse en la Figura 5.14 (espectro c) tras la adición de yoduro de sodio a una suspensión acuosa coloidal de V-npD, fuimos capaces de registrar la banda característica del complejo CT con un máximo relativo centrado en 385 nanómetros. Es bien conocido que los viológenos pueden actuar como aceptores de carga formando complejos CT estables con el anión yoduro como especie donadora.<sup>69</sup> Por lo tanto el anclaje covalente de unidades viológeno a las nanopartículas de diamante introduce la propiedad de formación de complejos CT.

#### 5.4. Conclusiones.

En este capítulo, hemos demostrado que el tratamiento de Fenton tiene una profunda influencia positiva a la hora de promover la funcionalización covalente de nanopartículas de diamante. Mientras que los nanotubos de carbono sólo requieren un tratamiento en la mezcla ácida  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$  para su purificación y activación, este tratamiento no produce ningún efecto observable en las npD comerciales debido a su alta estabilidad química. A diferencia del tratamiento realizado con la mezcla  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ , la reacción de Fenton destruye la materia carbonosa amorfa ("*soot matter*") que causa la aglomeración de las nanopartículas y hace difícil la preparación de suspensiones coloidales persistentes de nanopartículas. Por otra parte, el tratamiento Fenton aumenta la población superficial de grupos hidroxilo que serán los centros reactivos que puedan utilizarse para el posterior anclaje covalente, de una gran variedad de grupos funcionales. Para ilustrar esta amplia gama de posibilidades, hemos llevado a cabo en el presente capítulo reacciones que implican la ruptura del enlace C-O y la formación de otros tipos de enlace sobre el carbono (bromación y arilación), así como otras cuya aproximación se basa en la ruptura del enlace O-H y formación de enlaces de tipo O-X (sililación).

De esta manera, este capítulo ilustra las ventajas que se derivan del tratamiento Fenton sobre nanopartículas de diamante, puesto que el estudio de funcionalización paralelo realizado con las npD comerciales conduce a una funcionalización mucho menor. En vista de las aplicaciones presentes y futuras de las nanopartículas de diamante, una estrategia eficiente para la funcionalización de alta densidad, será de utilidad para desarrollar npD modificadas con las características óptimas para cada aplicación.



### 5.5. Referencias bibliográficas.

- [1] J. Barkauskas, *NATO Sci. Ser., II*. **2006**, 228, 265.
- [2] A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Funct. Org. Mater.* **2007**, 3.
- [3] A. S. Rettenbacher, Elliott, B.; J. S. Hudson, A. Amirkhanian, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 376.
- [4] Y. Rubina, F. Diederich, *Stimul. Concepts Chem.* **2000**, 163.
- [5] S. Giordani, J. F. Colomer, F. Cattaruzza, J. Alfonsi, M. Meneghetti, M. Prato, D. Bonifazi, *Carbon*. **2009**, 47, 578.
- [6] W. Kim, J. B. Joo, N. Kim, S. Oh, P. Kim, J. Yi, *Carbon* **2009**, 47, 1407.
- [7] A. Krueger, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1382.
- [8] A. Krueger, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2445.
- [9] Z. Zhu, *Mod. Phys. Lett. B.* **2003**, 17, 1477.
- [10] M. Motornov, Y. Roiter, I. Tokarev, S. Minko, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry; CRC Press: Boca Raton, FL*, **2009**.
- [11] D. A. Areshkin, O. A. Shenderova, S. P. Adiga, D. W. Brenner, *Diamond Relat. Mater.* **2004**, 13, 1826.
- [12] K. W. Sun, J. Y. Wang, T. Y. J. Ko, *Nanopart. Res.* **2008**, 10, 115.
- [13] M. Sharon, M. Sharon, *Def. Sci. J.* **2008**, 58, 460.
- [14] A. S. Barnard, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, 15, 285.
- [15] A. S. Barnard, S. P. Russo, I. K. J. Snook, *Comput. Theor. Nanosci.* **2005**, 2, 180.
- [16] C. Schatz George, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, 104, 6885.
- [17] J.-H. Yang, Y. Nakano, Y. Murakami, K.-S. Song, H. J. Kwarada, *Nanopart. Res.* **2008**, 10, 69.
- [18] S. Campelj, D. Makovec, L. Skrlep, M. Drogenik, *Mater. Tehnol.* **2008**, 42, 179.
- [19] E. Katz, A. N. Shipway, I. Willner, *Nanoscale Mater.* **2003**, 5.
- [20] T. Nakamura, M. Ishihara, T. Ohana, Y. Koga, *Chem. Commun.* **2003**, 900.
- [21] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. Khabashesku, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3924.
- [22] E. Osawa, *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 1365.
- [23] V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko, *Ultrananocryst. Diamond.* **2006**, 405.
- [24] A. S. Barnard, *Ultrananocryst. Diamond.* **2006**, 117.
- [25] O. A. Shenderova, C. W. Padgett, Z. Hu, D. W. Brenner, *J. Vac. Sci. Technol., B.* **2005**, 23, 2457.

- [26] Y. Liang, M. Ozawa, A. Krueger, *ACS Nano*. **2009**, ASAP.
- [27] C. Mangeney, Z. Qin, S. A. Dahoumane, A. Adenier, F. Herbst, J-P. Boudou, J. Pinson, M. M. Chehimi, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, 17, 1881.
- [28] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3924.
- [29] A. Krueger, T. Boedeker, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, 17, 1367.
- [30] J.-H. Yang, Y. Nakano, Y. Murakami, K.-S. Song, H. Kawarada, *J. Nanopart. Res.* **2008**, 10, 69.
- [31] A. Krueger, Y. Liang, g. Jarre, J. Stegk, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2322.
- [32] J.-K. Lee, M. W. Anderson, F. A. Gray, P. John, J.-Y. Lee, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, 14, 675.
- [33] K. B. Holt, *Philos. Trans. R. Soc., A*. **2007**, 365, 2845.
- [34] W. Kulisch, *NATO Sci. Ser., II*. **2006**, 223, 493.
- [35] O. Faklaris, A. Elli, V. Joshi, T. Sauvage, J-P. Boudou, J-F. Roch, P. Curmi, F. Treussart, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2008**, 1039, 1039.
- [36] O. A. Shenderova, V. P. Grichko, Nanodiamond *UV protectant formulations*. In *PCT WO 2007027656*, **2007**; p 53.
- [37] S. I. Chukhaeva, *Phys. Solid State*. **2004**, 46, 625.
- [38] K. Hanada, K. Umeda, N. Nakayama, M. Mayuzumi, H. Shikata, T. Sano, *Carbon Technol.* **2003**, 13, 133.
- [39] A. Krueger, *Chemistry*. **2008**, 14, 1382.
- [40] J. Prousek, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 2325.
- [41] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 125.
- [42] C. von Sonntag, *Water Sci. Technol.* **2008**, 58, 1015.
- [43] H. Suty, C. De Traversay, M. Cost, *Water Sci. Technol.* **2004**, 49, 227.
- [44] N. Mochalin, Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4594.
- [45] B. V. Spitsyn, M. N. Gradoboev, T. B. Galushko, T. A. Karpukhina, N. V. Serebryakova, I. I. Kulakova, N. N. Melnik, *NATO Sci. Ser. II*. **2005**, 192, 241.
- [46] B. V. Spitsyn, J. L. Davidson, M. N. Gradoboev, T. B. Galushko, N. V. Serebryakova, T. A. Karpukhina, I. I. Kulakova, N. N. Melnik, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, 15, 296.
- [47] A. Krueger, T. Boedeker, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, 17, 1367.
- [48] H. Murakami, N. Nakashima, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 16.
- [49] N. Nakashima, T. Fujigaya, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 692.

- [50] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4001.
- [51] M. T. Martinez, M. A. Callejas, A. M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, W. K. Maser, *Nanotechnology.* **2003**, 14, 691.
- [52] M. Alvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J. L. Delgado, H. Garcia, F. Langa, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 386, 342.
- [53] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 155.
- [54] C. Walling, R. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 363.
- [55] K. J. Ziegler, Z. Gu, J. Shaver, Z. Chen, E. L. Flor, D. J. Schmidt, C. Chan, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nanotechnology.* **2005**, 16, 539.
- [56] K. J. Ziegler, Z. Gu, H. Peng, E. L. Flor, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1541.
- [57] F. Neugart, A. Zappe, F. Jelezko, C. Tietz, J. P. Boudou, A. Krueger, J. Wrachtrup, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3588.
- [58] M. J. Gomez-Escalonilla, P. Atienzar, J. L. G. Fierro, H. Garcia, F. Langa, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1592.
- [59] G. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*; Ed.; John Wiley & Sons: New York, **1974**.
- [60] A. Krueger, M. Ozawa, G. Jarre, Y. Liang, J. Stegk, L. Lu, *Phys. Status Solidi A.* **2007**, 204, 2881.
- [61] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1391.
- [62] L. V. Vinogradova, E. Y. Melenevskaya, E. E. Kever, V. N. Zgonnik, *Vysokomol. Soedin., Ser. A Ser. B.* **2000**, 42, 221.
- [63] J. A. Monk, *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*; Wiley: New York, **1998**.
- [64] K. B. Yoon, K. J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1128.
- [65] K. J. Komers, *Chem. Res.* **1994**, 293.
- [66] P. K. Dutta, J. A. J. Incavo, *Phys. Chem.* **1987**, 91, 4443.
- [67] P. K. Dutta, W. J. Turbeville, *Phys. Chem.* **1992**, 96, 9410.
- [68] H. Garcia, H. D. Roth, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3947.
- [69] M. Alvaro, B. Ferrer, V. Fornes, H. Garcia, *Chem. Commun.* **2001**, 2546.







# **PARTE II.**

## **NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE**

**CAPÍTULO 6. Nanopartículas de diamante:** Nanopartículas de oro soportadas sobre nanopartículas de diamante como catalizador eficiente de procesos tipo Fenton.

**6.1. Introducción.**

**6.2. El proceso Fenton heterogéneo.**

**6.3. El proceso Fenton heterogéneo catalizado por nanopartículas de oro.**

**6.4. Materiales fotocatalíticos basados en nanopartículas de oro.**

**6.5. Evidencias espectroscópicas de la emisión fotoinducida de electrones, en catalizadores basados en nanopartículas de oro.**

**6.6. Reacción catalítica heterogénea de tipo Fenton fotoasistida.**

**6.7. Conclusiones.**

**6.8. Referencias bibliográficas.**

---





## 6.1. Introducción

La preocupación por el desarrollo para el tratamiento de aguas residuales industriales ha crecido notablemente en los últimos años. En los estudios encaminados a la remediación de aguas industriales, el fenol se ha constituido como el compuesto modelo para la evaluación de nuevos procesos de tratamiento debido a que no es biodegradable, posee biotoxicidad y forma la estructura aromática básica de muchos contaminantes orgánicos solubles en agua.

Para el tratamiento y remediación de aguas industriales, la reacción de Fenton consistente en la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) por reducción de peróxido de hidrógeno, ha demostrado ser un procedimiento general independientemente de la naturaleza y composición del agua a tratar. En este contexto, la reacción de Fenton promovida por catalizadores sólidos insolubles presenta las ventajas del proceso Fenton convencional u homogéneo, pero evita la contaminación de los efluentes con el hierro utilizado como reactivo estequiométrico.

La depuración efectiva de las aguas residuales industriales se ha convertido en una preocupación creciente en las últimas décadas. La legislación de los países desarrollados, y cada vez más la de los países en vías de desarrollo, ha evolucionado para recoger esta preocupación llevando a regulaciones ambientales cada vez más restrictivos. Los efluentes industriales contienen frecuentemente contaminantes tóxicos y resistentes a los tratamientos convencionales de aguas residuales basados en precipitación, floculación y tratamiento biológico con bacterias, por lo que existe la necesidad de desarrollar tecnologías eficaces para la eliminación de contaminantes no biodegradables, redoblándose el esfuerzo en investigación y desarrollo en este campo. El fenol y los compuestos fenólicos constituyen materias primas o productos intermedios en numerosas industrias petroquímicas, químicas y farmacéuticas, y son así mismo productos de degradación oxidativa de hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular. Por estos motivos el fenol es el compuesto modelo más empleado en el estudio de depuración de aguas.

La oxidación de contaminantes en agua mediante oxidación húmeda (wet air oxidation, WAO) y mediante oxidación húmeda catalítica (catalytic wet air oxidation, CWAO) empleando aire y oxígeno puro es una de las tecnologías más estudiadas para la eliminación de fenoles. Permite eficacias de eliminación muy elevadas, aunque requiere del empleo de presiones y temperaturas altas (20–200 bar, 200–320°C), lo que

encarece el tratamiento. Una alternativa para reducir la severidad de las condiciones de reacción es la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (catalytic wet peroxide oxidation, CWPO), la cual encuentra diversas variantes. De entre ellas el reactivo Fenton es una de las opciones más destacadas. En este proceso el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en presencia de ión ferroso produciendo radicales hidroxilo, los cuales son unas especies químicas muy agresivas que inician la degradación oxidativa de cualquier compuesto orgánico.

### **6.2. El proceso Fenton heterogéneo.**

La aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales ha suscitado gran interés debido a su generalidad, ya que es eficaz en la descomposición de cualquier compuesto orgánico y a su relativo bajo coste.

Además el peróxido de hidrógeno es sencillo de manejar y el exceso se descompone en productos inocuos. Asimismo, los requerimientos en equipo son bajos y las condiciones de reacción son suaves. Sin embargo, el proceso Fenton adolece de algunos inconvenientes tales como el alto consumo de peróxido de hidrógeno y la necesidad de eliminar el hierro añadido, lo que añade etapas adicionales al tratamiento e incrementa el coste.

Parte de los inconvenientes del proceso Fenton pueden evitarse mediante empleo de un catalizador heterogéneo (proceso Fenton heterogéneo). La fase activa está constituida por metales de transición, aunque habitualmente se trata de hierro, soportados sobre carbón activo, alúmina, sílice, tamices moleculares mesoporosos, zeolitas, arcillas pilarizadas o resinas de intercambio iónico. Los mayores inconvenientes del proceso Fenton heterogéneo se derivan de la lixiviación de la fase activa cuando el pH del medio se reduce a valores en torno a 3, el cual es generalmente el valor óptimo de funcionamiento del proceso Fenton homogéneo. Los catalizadores soportados sobre carbón activo suelen ser especialmente propensos a sufrir lixiviación de la fase activa.

Tras la desaparición inicial del fenol, el agua puede contener cantidades sustanciales de productos de degradación, fundamentalmente ácidos orgánicos cuya eliminación química es difícil. Los productos formados en la oxidación son importantes a la hora de evaluar la eficacia del proceso, ya que algunos de ellos, como son las quinonas, pueden tener mayor toxicidad incluso que el fenol de partida, aunque los

compuestos aromáticos pueden ser eliminados mediante la aplicación de un tiempo adecuado de tratamiento.

El proceso de oxidación avanzada (AOP) estudiado en este capítulo constituye un novedoso proceso de tipo Fenton heterogéneo que puede permitir una reducción de costes debido a su alta eficiencia y puede servir para simplificar las instalaciones de tratamiento convencionales al no ser necesaria la etapa de neutralización de reactivos, consiguiendo de esta manera un proceso más sencillo y más sostenible. Además en este capítulo se estudia el efecto de la radiación visible (Foto- Fenton) en este tipo de procesos.

En todos estos procesos la investigación va dirigida al desarrollo de catalizadores heterogéneos que inmovilicen las especies catalíticas y que sean activos y estables en las condiciones descritas. El catalizador descrito en este capítulo representa un avance sustancial respecto a los catalizadores convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales y urbanas.

### **6.3. El proceso Fenton heterogéneo catalizado por nanopartículas de oro.**

La mayor parte de los esfuerzos para transformar la reacción de Fenton desde una reacción estequiométrica a un proceso catalítico han conseguido una eficiencia muy baja en la producción de radicales  $\text{HO}^\bullet$ .<sup>5</sup> Los precedentes descritos en la literatura sobre catalizadores sólidos para la reacción de Fenton se basan en zeolitas y montmorillonitas intercambiadas con hierro<sup>6</sup>, pero en todos los casos descritos utilizan un gran exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (500 equivalentes) para conseguir una degradación apreciable. En este capítulo se describe un nuevo concepto en el campo de la catálisis heterogénea en procesos tipo Fenton, basado en la combinación de nanopartículas de oro depositadas sobre diamante nanoparticulado (HO-npD), que actúa como un catalizador al menos cuatro órdenes de magnitud más eficiente que los descritos hasta la fecha.

El único precedente relacionado con catalizadores basados en nanopartículas de oro usa hidroxiapatita como soporte. Este material se utiliza como catalizador de Fenton para descomponer fenol a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  usando 416 equivalentes de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este sistema es particularmente activo cuando la reacción se lleva a cabo a valores de pH inferior a 4.<sup>7</sup> El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es un reactivo caro, cuyo precio puede doblar el del fenol y por ello su exceso debe minimizado en la medida de lo posible. Además el calentamiento de

la fase acuosa hasta 70 ° C requiere un considerable consumo de energía cuando los volúmenes de agua a tratar son elevados.

Al igual que la mayor parte de los trabajos previos en reacciones catalíticas de Fenton, hemos seleccionado como reacción modelo, para determinar la eficiencia de nuestro catalizador de oro, la oxidación de fenol. A tiempos relativamente cortos la observación de estos isómeros de dihidroxibenceno en cantidades cuasi-estequiométricas con respecto al consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> demuestra que el proceso tipo Fenton de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocurre *vía* generación de radicales hidroxilo. Para niveles más altos de conversión de fenol, se observa la aparición de productos secundarios derivados de la reacción de descomposición de estos isómeros de dihidroxibenceno primarios.

Entrada	Catalizador	Diámetro de partícula <sup>a</sup>	Fenol [%] <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%] <sup>c</sup>	Filtrado <sup>d</sup>
1	Au/CeO <sub>2</sub> (1.0%)	5	7	88	0.8
2	Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5%)	4	3	8	0.7
3	Au/TiO <sub>2</sub> (1.5%)	15	3	19	0.5
4	Au/C (0.8%)	10	7	14	5.8
5	Au/npD (< 1.0%)	< 1	< 1	6	0.5
6	Au/HO-npD (1.0%)	< 1	93	48	0.7
7	npD	7	0	0	-
8	HO-npD	4.7	0	0	-
9	Pt/C (5%)	6	3	90	5.4
10	Pt/HO-npD (1.0%)	< 1	28	86	0.6

<sup>a</sup> Diámetro medio de nanopartícula en nm estimado por microscopía TEM.

<sup>b</sup> Cantidad de fenol degradado en % determinado por HPLC.

<sup>c</sup> Cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> descompuesta en % determinado por colorimetría usando TiO<sub>2</sub><sup>2+</sup>

<sup>d</sup> Cantidad de oro disuelto en % de la cantidad de oro inicial determinado por ICP-AES

**Tabla 6.1.** Actividad para la reacción de Fenton de catalizadores de metales nobles soportados. Condiciones de la reacción: fenol 100 mg L<sup>-1</sup> (1.06 mM), 200 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5.88 mM), temperatura ambiente, 0.0025 mM de metal, pH 4, t=24 H.

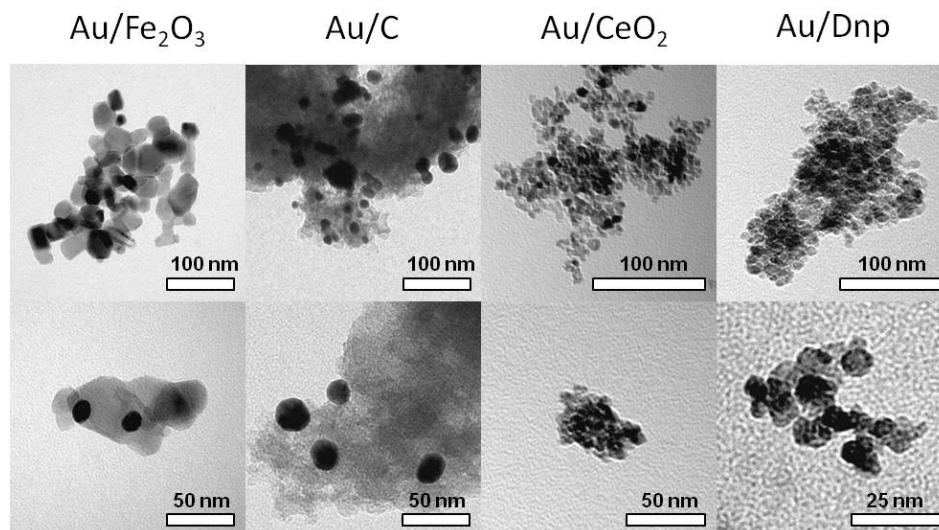
Con el objetivo de completar el estudio se seleccionó una serie de sólidos insolubles como soporte de nanopartículas de oro. Exceptuando el material donde el oro está depositado sobre diamante (Au/HO-npD), todos estos catalizadores han sido previamente sintetizados y tanto su caracterización como su actividad catalítica en diferentes procesos están ampliamente descritos en la bibliografía.<sup>8-13</sup>

La serie de catalizadores que se probaron en el estudio preliminar de la actividad catalítica de nanopartículas de oro soportadas en reacciones de tipo Fenton se resume en la Tabla 6.1.

El análisis preliminar de la actividad catalítica se llevó a cabo a temperatura ambiente, pH = 4 y una relación molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / fenol igual a 5.5. Cabe destacar el bajo exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con respecto al fenol usado en estos estudios previos puesto que uno de nuestros objetivos en este estudio es minimizar la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada. Por ello, además de la desaparición de fenol de también se determinó simultáneamente el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Como puede observarse en la Tabla 6.1, la mayor parte de los catalizadores exhiben una gran actividad para la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin que esta vaya acompañada de la degradación simultánea de fenol. Este hecho es, en parte, debido al bajo exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y a la baja eficiencia de los catalizadores para promover la reacción de Fenton. Realmente solamente cuatro catalizadores (entradas 1, 4, 6 y 10) tienen actividad significativa para la degradación de fenol. Con el pequeño exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usado, el mejor catalizador de toda la serie es con diferencia, aquel en el que las nanopartículas de oro se han depositado sobre nanopartículas de diamante tratadas previamente con un proceso Fenton homogéneo (Au/HO-npD, la entrada 6). Este catalizador puede efectuar la degradación completa de fenol con una descomposición moderada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2.9 equivalentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumidos para la desaparición completa del fenol).

Para entender el origen de la gran actividad de la muestra Au/HO-npD, el catalizador se caracterizó inicialmente mediante microscopía TEM. Es conocido que en las reacciones catalizadas por nanopartículas de oro, el tamaño de nanopartícula desempeña un papel importante que determina la actividad catalítica.<sup>14-17</sup> Por ejemplo, en el caso de la oxidación de CO a baja temperatura utilizando un catalizador de oro sobre titanio, se ha propuesto que las especies más activas son agregados de unos pocos átomos de oro anclados en la superficie del TiO<sub>2</sub>.<sup>16</sup> También en el caso de la oxidación aeróbica de alcoholes se ha determinado una estrecha relación entre el tamaño de partícula (porcentaje de los átomos externos de oro) y la actividad catalítica

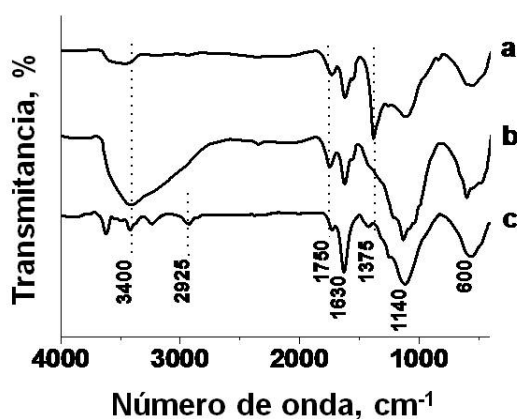
de algunos catalizadores de Au descritos.<sup>12, 18</sup> En nuestro caso, las imágenes obtenidas mediante microscopía TEM para el catalizador Au/HO-npD (ver Figura 6.1) muestran que el catalizador contiene nanopartículas de oro muy pequeñas, cuyo tamaño se encuentra en el límite de la resolución espacial de nuestro microscopio electrónico de transmisión (2 nanómetros).



**Figura 6.1.** Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de algunos de los catalizadores utilizados en el estudio de su actividad para promover la reacción de Fenton.

Como puede apreciarse en las imágenes obtenidas mediante microscopía TEM, el tamaño de las partículas de oro en la muestra Au/HO-npD es sensiblemente más pequeño que los estimados para las muestras Au/CeO<sub>2</sub> y Au/C, dos de los catalizadores del oro más ampliamente empleados. Este pequeño tamaño de partícula es un reflejo, después de la etapa de nucleación, de que el crecimiento de las nanopartículas de oro se encuentra impedido cuando estas se hallan ancladas en la superficie del material HO-npD.

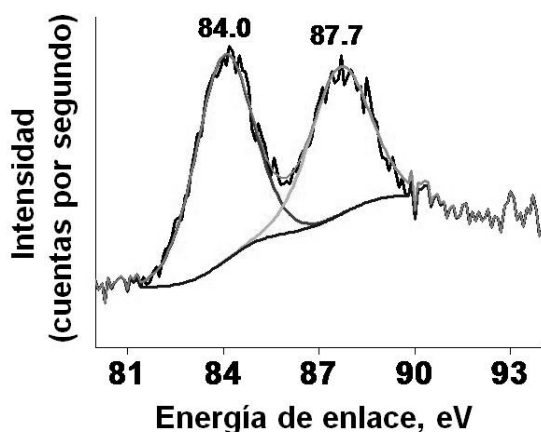
Para tratar de establecer el modo en el que estas pequeñas nanopartículas de oro interactúan, estabilizándose, en la superficie del material HO-npD, se registró el espectro FT-IR de las muestras antes y después de efectuar la deposición del oro. Los resultados se muestran en la Figura 6.2.



**Figura 6.2.** Espectros FT-IR registrados a temperatura ambiente usando el mismo peso de muestra para el material npD comercial (a), la muestra con tratamiento Fenton HO-npD (b) y la muestra tras la deposición de oro Au/HO-npD (c).

En el espectro FT-IR se observa que el tratamiento Fenton aplicado sobre el material npD comercial, produce un aumento muy considerable en la intensidad de la banda correspondiente a la vibración de estiramiento (“*stretching*”) del grupo –OH, lo que indica que este tratamiento origina la formación de una gran densidad de grupos hidroxilo superficiales (espectro **b**). La deposición de las nanopartículas de oro produce la casi completa desaparición de los grupos –OH (espectro **c**) indicativo de que los átomos de oro están unidas a las nanopartículas de HO-npD a través de estos grupos. Aunque la banda correspondiente al grupo –OH casi desaparece completamente, no pasan desapercibidas unas señales correspondientes a una población de residual de grupos hidroxilo debidos al –OH de alcohol no enlazados por hidrógeno y a los –OH carboxílicos (señales agudas centradas en 3650 y 3400  $\text{cm}^{-1}$ ). También es interesante que el paso de hidrogenación utilizado en la preparación de Au/HO-npD, para reducir el  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$ , forma algunos enlaces C-H en las nanopartículas de diamante (señal centrada en 2925  $\text{cm}^{-1}$ ) probablemente debido a la alta actividad catalítica del oro que es capaz de reducir enlaces múltiples C=C o incluso algún grupo C-OH del soporte que no esté interaccionando con las especies de oro.

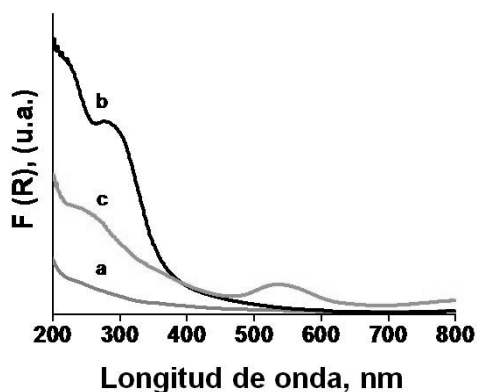
Un análisis llevado a cabo mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) en la región de energía correspondiente al orbital 4f del oro presente en el catalizador Au/HO-npD, muestra las señales generadas por el acoplamiento spin / órbita Au 4f<sub>5/2</sub> y Au 4f<sub>7/2</sub> correspondientes a átomos de oro en estado de oxidación (0) con energías de enlace 84.0 y 87.7 eV, respectivamente (ver Figura 6.3).



**Figura 6.3.** Espectro XPS registrado para la muestra Au/OH-npD, donde se observan las señales correspondientes al orbital Au 4f que presentan acoplamiento spin / órbita.

La espectroscopia óptica de reflectancia difusa de la muestra Au/HO-npD muestra la presencia de la banda característica correspondiente al plasmón superficial de las nanopartículas de oro que aparece centrada en  $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$  (ver Figura 6.4 espectro c). Este valor de  $\lambda_{\text{max}}$  está ligeramente desplazado hacia azul con respecto a la

banda del plasmón superficial registrada para nanopartículas de oro soportadas en  $\text{CeO}_2$  y en  $\text{TiO}_2$ , que aparecen centradas aproximadamente en 565 nm.

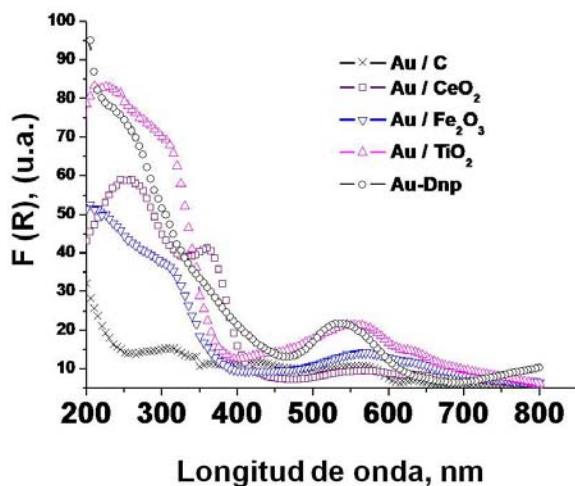


**Figura 6.4.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis registrados para la muestra de npD comercial (a), HO-npD (b) y Au/HO-npD (c).

Existen precedentes en literatura, que describen cómo las variaciones en la posición de la banda del plasmón superficial, se pueden atribuir a las diferencias en el tamaño de partícula y/o la carga Coulómbica de las nanopartículas<sup>16-18</sup>. Por lo tanto, en nuestro caso, interpretamos este pequeño desplazamiento de la banda del plasmón en

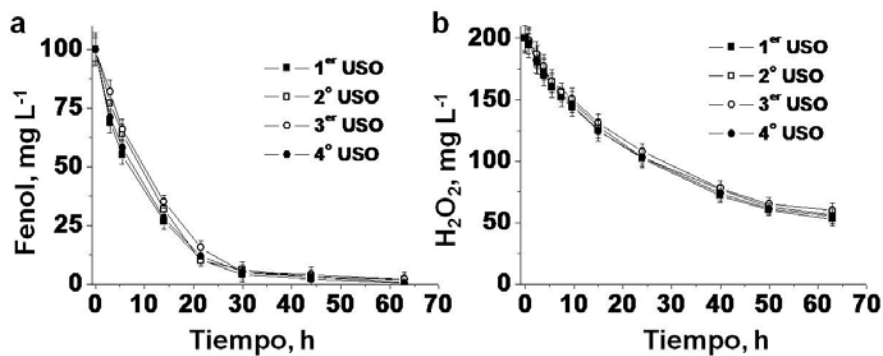


el espectro óptico de Au/HO-npD, como reflejo de la interacción específica de las nanopartículas de oro con el soporte HO-npD que debe ser de algún modo distinta a la interacción de las nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos convencionales. Los espectros de reflectancia difusa del resto de catalizadores usados en este estudio se muestran en la Figura 6.5.



**Figura 6.5.** Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los diversos catalizadores del oro usados en este estudio. La banda característica del plasmón superficial aparece en el rango de longitudes de onda de 450-700 nm.

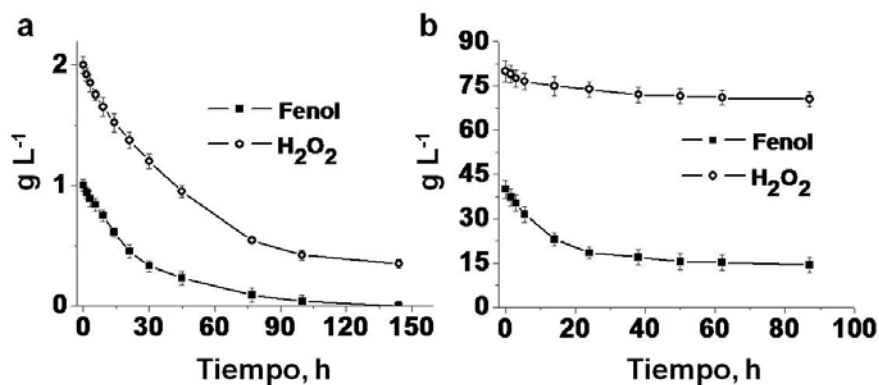
Los datos recogidos en la Tabla 6.1 demuestran la notable actividad del catalizador Au/HO-npD para promover la química de Fenton, consumiendo un exceso relativamente bajo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (alrededor de 2.8 equivalentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por mol de fenol degradado). Quisimos determinar la reusabilidad del catalizador y que el proceso es realmente heterogéneo y no debido especies de oro lixiviadas desde el sólido a la disolución. La reusabilidad del catalizador Au/HO-npD fue comprobada recuperando el sólido mediante filtración después de 24 h de experimento, lavando el sólido con una disolución acuosa de NaOH (pH = 10) y redispersando el sólido para un nuevo uso sin ningún tratamiento adicional. Hasta cuatro reúsos consecutivos fueron realizados sin observar ningún cambio significativo en los perfiles temporales de degradación de fenol o de desaparición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Los resultados se muestran en la Figura 6.6.



**Figura 6.6.** Descomposición de fenol (a) y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b) durante cuatro reúsos catalizados por Au/HO-npD. Condiciones de la reacción: fenol (100 mg L<sup>-1</sup>, 1.06 mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200 mg L<sup>-1</sup>, 5.88 mM), pH 4, temperatura ambiente y 50 mg L<sup>-1</sup> Au/HO-npD (0.0025 mM en oro). El catalizador Au/HO-npD fue reutilizado sin ningún tratamiento previo.

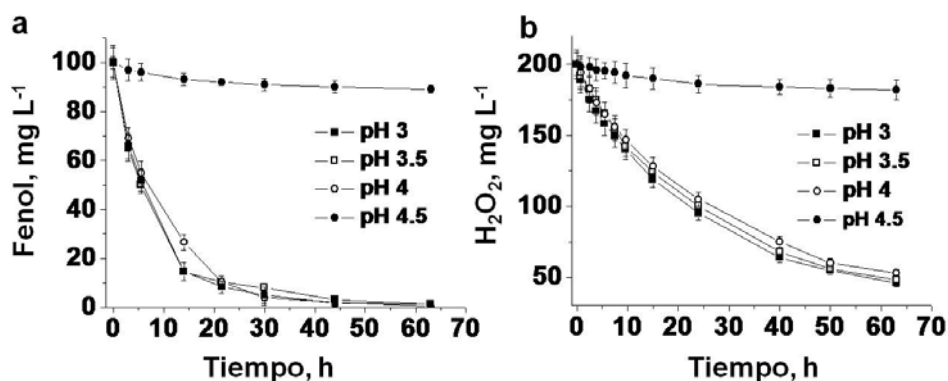
Como puede observarse, las velocidades iniciales de reacción y las conversiones finales no cambiaron en ningún reuso. Además, la heterogeneidad del proceso fue demostrada realizando la reacción bajo las mismas condiciones pero filtrando el catalizador cuando la conversión de fenol alcanzó el 45 %, observando como la descomposición de fenol no evolucionaba en ausencia del catalizador sólido. Además de la posibilidad de reutilización del catalizador, la productividad del catalizador Au/HO-npD, en términos de cantidad de fenol que puede descomponerse con una cantidad dada de Au/HO-npD, fue comprobada realizando un experimento adicional en el cual un gran exceso de fenol (40 g L<sup>-1</sup>) se puso en contacto con la misma cantidad del catalizador Au/HO-npD utilizada en los ensayos anteriores (0.5 mg L<sup>-1</sup>). Estas condiciones (teniendo en cuenta la cantidad de fenol) son equivalentes a 400 reúsos consecutivos del catalizador. Como puede observarse en la Figura 6.7, los resultados obtenidos demostraron que, trabajando a temperatura ambiente con 5.5 equivalentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respecto al fenol, nuestro catalizador Au/HO-npD puede descomponer 25.6 g de fenol en un primer uso antes de desactivarse. Llegado este punto, el catalizador desactivado de Au/HO-npD fue regenerado mediante un lavado básico y utilizado en un segundo, tercer y cuarto reuso de la misma muestra de catalizador con cantidades adicionales de fenol. La regeneración resultó ser eficaz en la recuperación del catalizador desactivado consiguiendo la misma actividad que la muestra inicial Au/HO-

npD. El TON (*“Turnover Number” = número de moles de sustrato que puede convertir un mol de catalizador antes de inactivarse*) acumulado para estos tres ciclos es de 321.000 moléculas de fenol degradadas por cada átomo de oro del catalizador. Este valor de TON es extraordinariamente alto y por lo menos cuatro órdenes de la magnitud mayor que los descritos en bibliografía para otros catalizadores de Fenton heterogéneos.<sup>5, 22, 23</sup>



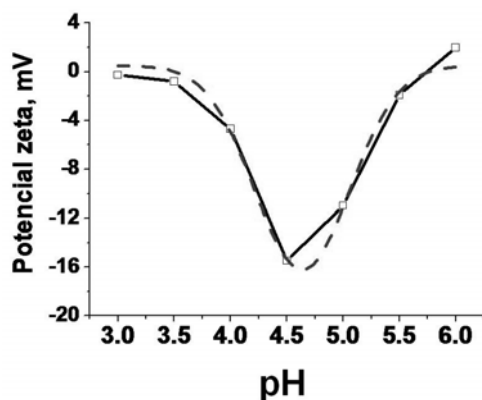
**Figura 6.7.** Productividad de Au/HO-npD en la descomposición de fenol para concentraciones de 1g L<sup>-1</sup> (a) ó 40g L<sup>-1</sup> (b) en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones de la reacción: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5.5 equivalentes respecto al fenol), pH 4, temperatura ambiente y 50 mg L<sup>-1</sup> Au/HO-npD (0.0025 mM en oro).

Uno de los inconvenientes de la reacción de Fenton es la gran dependencia del proceso con el pH de la disolución. En el caso del catalizador Au/HO-npD, observamos que éste es activo sólo para valores de pH ≤ 4, mientras que para valores de pH ≥ 5 su eficacia se reduce drásticamente. La dependencia de la evolución de la reacción con el pH se muestra en la Figura 6.8.



**Figura 6.8.** Influencia del pH inicial de disolución en la descomposición de fenol y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalizada por Au/HO-npD. Condiciones de la reacción: fenol (100 mg L<sup>-1</sup>, 1.06 mM), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200 mg L<sup>-1</sup>, 5.88 mM), pH = 4, temperatura ambiente y 50 mg L<sup>-1</sup> Au/HO-npD (0.0025 mM en oro). El pH se encuentra indicado en cada figura.

Para explicar esta influencia del pH inicial en la actividad de Au/HO-npD se determinó el punto del potencial cero <sup>24</sup> del material Au/HO-npD en suspensión acuosa. Se observó la existencia de un mínimo en la variación del punto de potencial cero con el pH que podría explicar el funcionamiento catalítico del material Au/HO-npD. El intervalo de pH en el que el catalizador pasa de activo a inactivo, se corresponde con el cambio de carga del coloide (positiva para valores de pH < 5) al coloide con carga negativa (pH > 5). En la Figura 6.9 se ha representado el cambio de carga del coloide en función del pH de la disolución.



**Figura 6.9.** Determinación del potencial cero de Au/HO-npD en una disolución acuosa coloidal. La línea discontinua corresponde a un ajuste gaussiano de los puntos experimentales

El pH de la disolución no sólo modifica la carga del colide sino que también ejerce su influencia en el porcentaje de oro lixiviado del sólido a la disolución. Mediante el análisis por ICP-AES de las disoluciones resultantes al llevar a cabo la degradación de fenol a diferentes valores de pH, se observa que hay un porcentaje significativo de oro que lixivía llegando incluso al 47 % del oro total soportado en el catalizador Au/HO- $\eta$ pD, cuando el valor de pH de la disolución es inferior a 3.

En contraste, para valores de pH superiores a 3, el porcentaje del oro lixiviado es muy bajo (ver Tabla 1, última columna). Por lo tanto, hay una ventana de pH, en la que el material es extremadamente activo sin producirse lixiviación.

Para apoyar firmemente el mecanismo de tipo Fenton (que implica la generación de radicales HO $\cdot$  libres) realizamos un estudio de los productos primarios derivados del fenol. En estos estudios se aumentó considerablemente la concentración de fenol respecto al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para concentraciones altas de fenol con respecto a la de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el reactivo limitante es el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En estas condiciones se observa que el fenol se oxida hasta una mezcla de hidroquinona y el catecol con una selectividad del 79 %. Es decir, el 79 % de fenol genera hidroquinona o catecol como productos primarios. Además, el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bajo estas condiciones es casi estequiométrico (ver Tabla 6.2) con respecto al fenol degradado (1.1 equivalentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reducido frente a 1 equivalente de fenol oxidado). Estos datos indican que un equivalente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debe generar un equivalente de radicales HO $\cdot$  libres que degradan una cantidad equivalente de fenol, hacia a la formación de dihidroxibencenos isoméricos con una selectividad del 79 %.

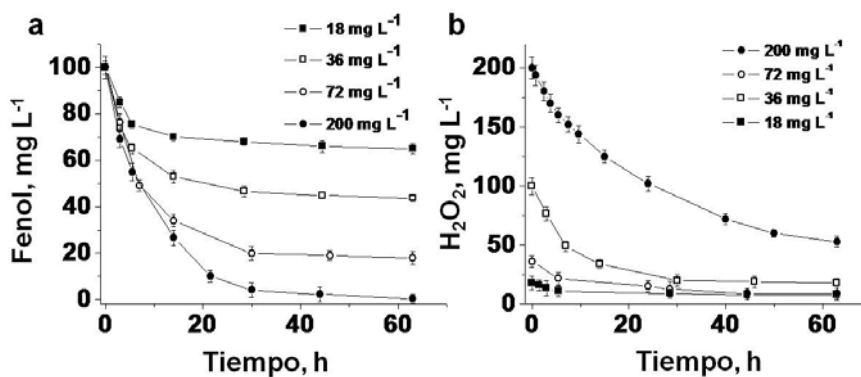
Estos resultados implican una selectividad elevadísima de la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hacia la reacción de Fenton. Esto explica el pequeño exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necesario en nuestras condiciones para llevar a cabo la reacción.

Esta relación casi estequiométrica se observa obviamente bajo condiciones en donde existe un exceso de fenol con respecto al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 : 0.5).

Relación molar $H_2O_2$ /Fenol	Fenol deg. [mM]	Cat [mM]	HQ [mM]	Selectividad hacia DHB [%]	$(H_2O_2 \text{ cons}) / (Fenol \text{ deg})$ [mol/mol]
0.5 : 1	0.28	0.14	0.08	79	1.1
1 : 1	0.53	0.22	0.14	65	1.2
1 : 2	0.80	0.22	0.13	46	2.1
1 : 5.5	0.99	0.24	0.15	42	2.8

**Tabla 6.2.** Desaparición de fenol y formación de orto/para-dihidroxibencenos (DHB) en función de la relación inicial de  $H_2O_2$ /fenol. Condiciones de la reacción: fenol  $100 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1.06 \text{ mM}$ ),  $\text{pH} = 4$ , temperatura ambiente,  $0.0025 \text{ mM}$  de Au.

Bajo estas condiciones, las velocidades iniciales de la reacción de desaparición de  $H_2O_2$  y la de degradación de fenol son coincidentes (ver Figura 6.10) indicando de nuevo la elevada selectividad del catalizador Au/HO-npD, para promover la reacción de Fenton de desaparición de fenol reduciendo al mínimo la reacción de descomposición del  $H_2O_2$  hacia  $H_2O$  y  $O_2$ .



**Figura 6.10.** Influencia de la concentración de  $H_2O_2$  en la degradación de fenol. Degradación de fenol bajo diferentes concentraciones de  $H_2O_2$  (a). Consumo de  $H_2O_2$  para las mismas concentraciones (b). Condiciones de la reacción: fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $1.06 \text{ mM}$ ), concentración de  $H_2O_2$  variable (indicadas en la leyenda),  $\text{pH} = 4$ , temperatura ambiente y  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de Au/HO-npD ( $0.0025 \text{ mM}$  en oro).

A medida que aumentamos la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , observamos desviaciones de esta estequiometría teórica de forma gradual, debido a que las reacciones secundarias que implican la degradación subsecuente del catecol y de la hidroquinona (ver datos en Tabla 6.2) ocurren cada vez en mayor proporción. En estas condiciones las velocidades iniciales de la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de degradación de fenol también se desvían del cociente 1:1.

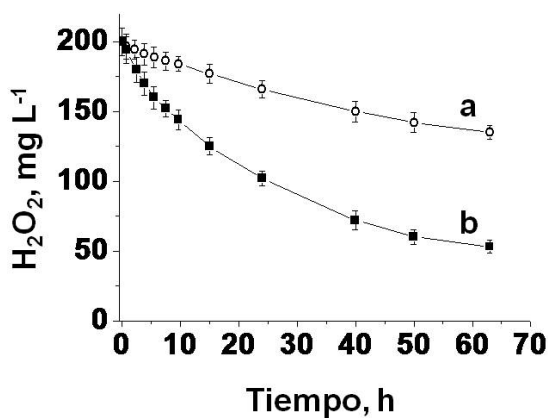
Se llevó a cabo un estudio cinético de la desaparición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  promovida por el catalizador Au/HO-npD en ausencia de fenol y lo comparamos con la actividad de otros catalizadores basados en nanopartículas de metales nobles soportadas.

Los controles determinaron que la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  permanece constante a temperatura ambiente en ausencia de catalizador. Tras la adición de Au/HO-npD, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se descompone hacia la formación de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  en cantidades estequiométricas siguiendo la Ecuación 6.1.



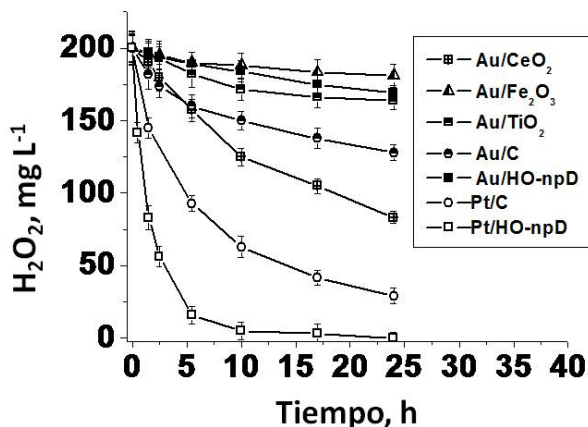
**Ecuación 6.1.** Descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  hasta agua y oxígeno.

La velocidad de reacción para la desaparición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de Au/HO-npD, es mucho más alta cuando está presente el fenol ( $0.131 \text{ mM h}^{-1}$ ) que en ausencia de fenol ( $0.056 \text{ mM h}^{-1}$ ) (ver Figura 6.11).



**Figura 6.11.** Descomposición  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada por Au/HO-npD en ausencia del fenol (a) y en presencia de fenol (b). Condiciones de la reacción: fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $1.06 \text{ mM}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5.88 \text{ mM}$ ), pH 4, temperatura ambiente y  $50 \text{ mg L}^{-1}$  Au/HO-npD ( $0.0025 \text{ mM}$  en oro).

Otros catalizadores basados en nanopartículas de metales nobles resultaron ser aún más activos que el Au/HO-npD para la descomposición de  $H_2O_2$  en ausencia de fenol mostrando velocidades de descomposición de  $H_2O_2$  mucho más altas. La Figura 6.12 muestra el perfil temporal de la conversión de  $H_2O_2$  en función del tiempo para la descomposición de  $H_2O_2$ , en presencia de algunos catalizadores basados en nanopartículas de metales nobles soportados.



**Figura 6.12.** Velocidades iniciales de descomposición de  $H_2O_2$  en ausencia de fenol. Condiciones de la reacción:  $H_2O_2$  ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $5.88 \text{ mM}$ ), pH 4, temperatura ambiente y diferentes cantidades de cada catalizador para conseguir una concentración  $0.0025 \text{ mM}$  en metal.

Los catalizadores de platino resultaron particularmente eficientes en la descomposición de  $H_2O_2$ . La Tabla 6.3 recoge las velocidades iniciales de la reacción de descomposición de  $H_2O_2$  en ausencia de fenol para los diferentes catalizadores.

Catalizador	$V_0 \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ ap.}$ [ $\text{mM h}^{-1}$ ]
Au/CeO <sub>2</sub>	0.235
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.057
Au/TiO <sub>2</sub>	0.082
Au/C	0.318
Au/HO-npD	0.056
Pt/C	1.123
Pt/HO-npD	2.883

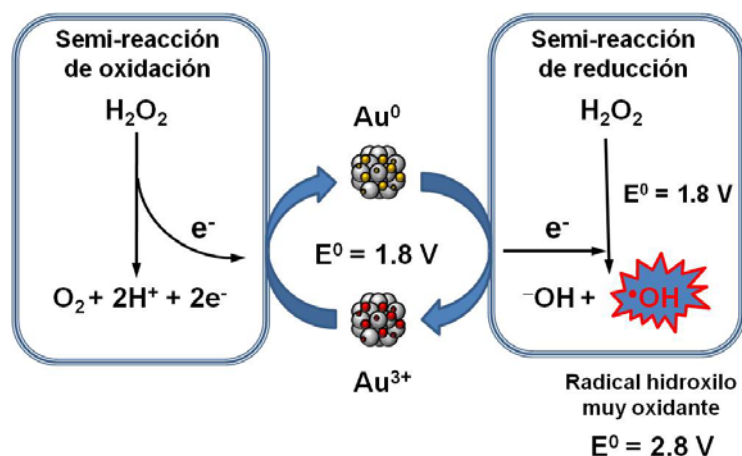
**Tabla 6.2.** Velocidades iniciales de descomposición de  $H_2O_2$  en ausencia de fenol. Condiciones de la reacción:  $H_2O_2$  ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $5.88 \text{ mM}$ ), pH 4, temperatura ambiente y  $50 \text{ mg L}^{-1}$  Au/HO-npD ( $0.0025 \text{ mM}$  en metal).



Teniendo en cuenta la información obtenida para descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en ausencia de fenol (actividad baja) con la degradación catalítica de fenol (que muestra una gran selectividad) se puede decir que el catalizador Au/HO-npD es un catalizador extremadamente selectivo para efectuar la química de Fenton, con un gasto mínimo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , debido a que el consumo indeseable, que se produce en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para hacia  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ , tiene una importancia menor.

El mecanismo propuesto para explicar la actividad catalítica promovida por Au/HO-npD se muestra en el Esquema 6.1.

En este mecanismo hay un cambio de estado de oxidación del par redox  $\text{Au}^{\delta+}$  positivo y el estado de oxidación cero ( $\text{Au}^0$ ). Estos dos estados redox del oro actuarán como portadores del electrón desde la semireacción de oxidación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la de reducción del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La reducción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  proporciona los radicales  $\text{HO}^\bullet$  característicos de la química de Fenton.



**Esquema 6.1.** Mecanismo propuesto para la degradación del fenol promovida por Au/HO-npD en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

De acuerdo con la alta actividad catalítica observada, estos radicales  $\text{HO}^\bullet$  no deben estar unidos al oro ni al soporte, sino libres en disolución. Cuando el fenol está presente, esta especie es la que experimenta oxidación por parte del  $\text{Au}^{\delta+}$ , puesto que no se observa evolución de  $\text{O}_2$  bajo estas condiciones y la estequiometría en el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y degradación de fenol se aproxima a la unidad. En cambio, en

ausencia de fenol, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  debe asumir los papeles de reductor y oxidante, descomponiéndose hacia la formación de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  como productos de reacción. Este mecanismo es compatible con los resultados observados, en los que la velocidad de desaparición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es más alta cuando el fenol está presente. Además, los valores descritos para los potenciales redox estándar de los pares implicados, son compatibles con el mecanismo propuesto (ver valores de potencial en el Esquema 6.1).

### 6.4. Materiales fotocatalíticos basados en nanopartículas de oro.

La fotoquímica de nanopartículas de oro, bien en disoluciones coloidales o soportadas sobre un sólido, es un tema que suscita un gran interés desde finales de los años 90.<sup>25-30</sup> Este interés se ha visto renovado sobre todo en el campo de la fotoquímica de nanopartículas de oro soportadas, en sistemas con un bajo porcentaje de oro y soportes relevantes en catálisis heterogénea.<sup>31-33</sup> Así, aunque la fotoquímica de nanopartículas de oro soportadas en  $\text{TiO}_2$  ha sido estudiada por EL-Sayed y Kamat,<sup>25, 30, 34-36</sup> las muestras utilizadas en estos estudios contenían nanopartículas con tamaños de partícula muy “grandes” que oscilaban alrededor de los 40 nm y habitualmente porcentajes de oro del 20%, pudiendo llegar con frecuencia incluso al 50%. Estas muestras de  $\text{Au/TiO}_2$  son muy diferentes de los catalizadores heterogéneos actuales basados en nanopartículas de oro en los que la tendencia es preparar materiales que contengan porcentajes de oro inferiores al 1% y con un tamaño de partícula tan pequeño como sea posible, siempre por debajo de 10 nm. Estas diferencias en el porcentaje de oro y en el tamaño de partícula tienen una gran influencia en los procesos fotoquímicos que tienen lugar puesto que cuando tenemos un alto porcentaje de oro, el crecimiento y la aglomeración de partículas son los efectos principales observados, debido a la relajación térmica de la energía aportada por el fotón. En nuestro grupo se ha demostrado recientemente, que tras la iluminación con luz visible el  $\text{Au/TiO}_2$  exhibe una notable actividad fotocatalítica, que se puede utilizar para la degradación de agentes de guerra química mortales y para producir hidrógeno y oxígeno a partir de agua (*water splitting*).<sup>33</sup> Los procesos fotoquímicos previamente observados tales como el crecimiento de tamaño de partícula y el cambio en la morfología de la partícula descritos para los materiales con nanopartículas de oro “grandes” o con elevados porcentajes de oro, no se observan en los materiales que tienen actividad como catalizadores heterogéneos. Por lo tanto, el estudio fotoquímico

de materiales de oro soportado, que muestren una gran actividad catalítica, es un tema de gran interés.

En la primera fase de la investigación seleccionamos una serie de catalizadores del oro que se han utilizado con frecuencia en la literatura para promover una amplia gama de reacciones orgánicas incluyendo oxidaciones aerobias, hidrogenaciones selectivas y diferentes acoplamientos C-C.<sup>37-39</sup>

En la Tabla 6.3 están recogidos los diferentes catalizadores utilizados en este estudio y algunas de sus características tales como su contenido en oro, el tamaño de partícula medio, la posición de la banda del plasmón superficial ( $\lambda_{BPS}$ ), así como algunas referencias de importancia en las cuales se han utilizado estos materiales.

Muestra	Tamaño, nm <sup>[a]</sup>	Porcentaje, %	$\lambda_{BPS}$ , nm <sup>[b]</sup>	Referencias
Au/CeO <sub>2</sub>	<1	1.0	536	8
Au/TiO <sub>2</sub>	8.5	1.5	565	9
Au/HO-npD	<1	1	535	10
Au/ZrO <sub>2</sub>	5	1.5	539	11, 12
Au/SiO <sub>2</sub>	2.5	1.2	524	13

<sup>[a]</sup> Tamaño medio de partícula.

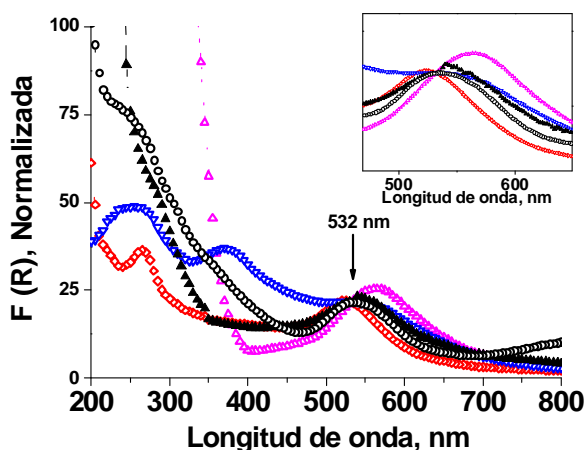
<sup>[b]</sup> Posición del máximo de absorción de la banda del plasmón superficial.

**Tabla 6.3.** Datos más relevantes de los materiales utilizados en este estudio.

Cabe mencionar que uno de los catalizadores de oro está disponible de forma comercial (Au/TiO<sub>2</sub>). Este catalizador está comercializado por el "World Gold Council" y es considerado un catalizador de referencia en el campo de la catálisis heterogénea. También el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> formado por nanopartículas de oro (con un tamaño medio de 2.3 nm) soportadas en óxido de cerio nanoparticulado (con un diámetro medio de 5 nm) es uno de los catalizadores heterogéneos más eficientes para la oxidación de CO a baja temperatura,<sup>40</sup> para la oxidación aeróbica de alcoholes,<sup>41</sup> y en la carbamoylación de aminas aromáticas.<sup>29</sup> En los otros tres casos, las muestras de oro estudiadas son las mismas que han sido utilizadas como catalizadores en los artículos

citados en la Tabla 6.3. Entre las muestras también se encuentra el catalizador presentado en este capítulo (Au/OH-npD).

Merece la pena comentar que todas las muestras están formadas por pequeñas nanopartículas de oro con un porcentaje muy similar (véase Tabla 6.3). Estas dos características, son muy diferentes con respecto a los materiales de oro cuya fotoquímica se ha divulgado hasta ahora en la literatura. A pesar del bajo porcentaje de oro, todas las muestras exhiben la banda característica del plasmón superficial debido a la presencia de oro. Las diferencias significativas que se observan en la intensidad, forma, anchura y máximo de la longitud de onda de la banda correspondiente al plasmón superficial de las diferentes muestras son seguramente debidas a las diferencias en tamaño promedio, formas, contenido de oro, constantes dieléctricas de los soportes y al tipo de interacción de las nanopartículas de oro con los soportes. En la Figura 6.13 se muestran los espectros de reflectancia difusa de las cinco muestras en estudio. Todas las muestras presentan absorción de la luz a 532 nm debido al oro, por ello, esa será la longitud de onda del laser utilizado en la primera parte de este estudio fotoquímico.



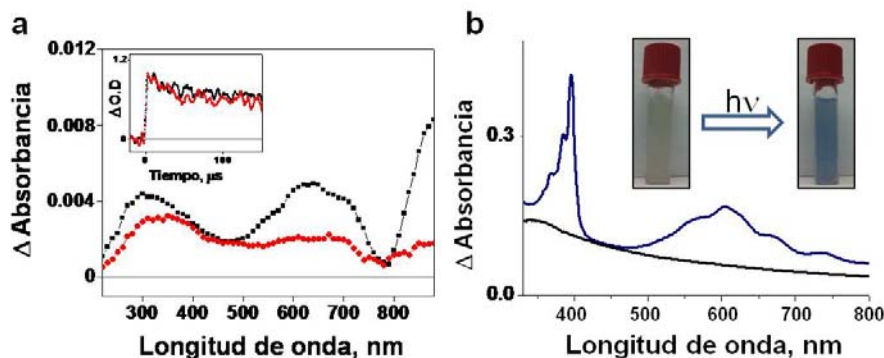
**Figura 6.13.** Espectros de reflectancia difusa UV/Vis (representados como la función de Kubelka-Munk de la reflectividad,  $R$ ), de los cinco catalizadores de oro soportado usados en este estudio normalizados a 532 nm. ( $\blacktriangle$ ) Au/TiO<sub>2</sub>, ( $\blacklozenge$ ) Au/SiO<sub>2</sub>, ( $\blacktriangledown$ ) Au/CeO<sub>2</sub>, ( $\blacktriangle$ ) Au/ZrO<sub>2</sub> y ( $\circ$ ) Au/OH-npD. La figura interior muestra una ampliación de la región entre 450-650 nm.

Cabe mencionar que las nanopartículas de oro que tienen un diámetro menor a 2 nm, y que son las especies catalíticamente activas, generalmente no suelen mostrar la banda de plasmón superficial.<sup>36</sup> Por lo tanto, puede ser que las nanopartículas más activas para las reacciones catalíticas térmicas, no sean exactamente las que van a ser

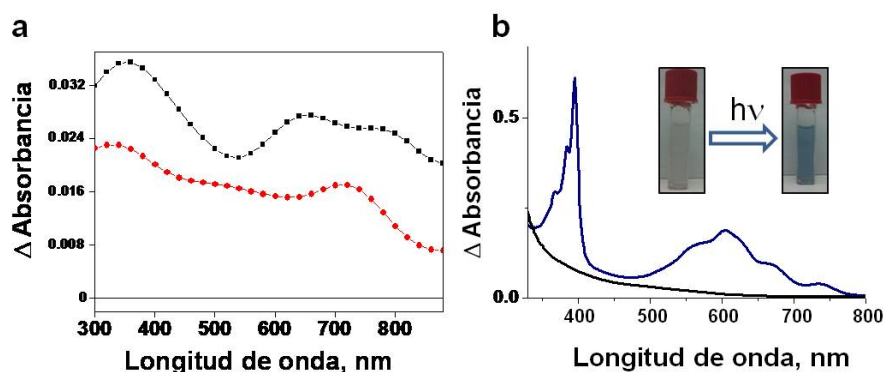
excitadas de forma preferente mediante la irradiación en la banda del plasmón superficial del oro.

### **6.5. Evidencias espectroscópicas de la emisión fotoinducida de electrones, en catalizadores basados en nanopartículas de oro.**

Los estudios iniciales se realizaron usando un sistema de destello laser de nanosegundos capaz de detectar cambios en el espectro óptico en el modo de reflectancia, la irradiación se llevó a cabo excitando con un pulso de longitud de onda de 532 nm. En el caso de Au/TiO<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub> y Au/SiO<sub>2</sub>, no se observó ninguna señal que decayese en el rango de los nanosegundos o en escalas de tiempo más largas. Probablemente en estos tres casos, en donde nuestro sistema no detecta ninguna señal, los procesos fotoquímicos ocurren en una escala de tiempo más corta de la que somos capaces de observar tal y como se ha descrito para el material Au/TiO<sub>2</sub>.<sup>26, 29, 34, 35, 37</sup> De esta manera, la señal generada no sería detectada por nuestro sistema. Particularmente, no podemos detectar la desactivación de la banda que corresponde al plasmón superficial que ha sido descrita para el Au/TiO<sub>2</sub>, que de acuerdo con la bibliografía, ocurre en escala de tiempo de los picosegundos.<sup>26, 29, 34, 35, 37</sup> A diferencia del comportamiento mostrado por las tres muestras anteriores, para las muestras Au/CeO<sub>2</sub> y Au/OH-npD se observaron señales transitorias que decaían en la escala de tiempo de microsegundos. Las Figuras 6.14 y 6.15 muestran los espectros transitorios registrados para la suspensión de Au/CeO<sub>2</sub> en acetonitrilo y para la muestra Au/HO-npD en estado sólido bajo atmósfera de nitrógeno.



**Figura 6.14.** (a) Espectros registrados 3  $\mu\text{s}$  después del pulso laser de 532 nm para una suspensión de Au/CeO<sub>2</sub> en acetonitrilo (0.5 mg mL<sup>-1</sup>) en atmósfera de nitrógeno (■) y de oxígeno (●). La figura interior muestra la comparación del perfil temporal de la señal medida a 400 nm en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. (b) Espectros UV-Vis registrados para la suspensión de Au/CeO<sub>2</sub> en acetonitrilo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> en presencia de la especie MV<sup>2+</sup> antes (línea negra) y después de la irradiación (línea azul) con  $\lambda_{\text{ex}} = 532$  nm. El color azul observado corresponde a la formación del catión radical MV<sup>•+</sup>.



**Figura 6.15.** (a) Espectros transitorios registrados en estado sólido 69  $\mu\text{s}$  después del pulso laser de 532 nm para la muestra Au/HO-npD en atmósfera de nitrógeno (■) y de oxígeno (●). (b) Espectros UV-Vis registrados en estado estacionario para una suspensión de Au/HO-npD en acetonitrilo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> en presencia de MV<sup>2+</sup> antes (línea negra) y después de la irradiación (línea azul) con  $\lambda_{\text{ex}} = 532$  nm. La figura interior muestra una fotografía de la cubeta antes y después de la irradiación, en la que puede observarse la aparición de color azul que corresponde a la formación de la especie MV<sup>•+</sup>.

Es importante mencionar que en experimentos análogos llevados a cabo para los dos tipos de soporte (HO-npD y CeO<sub>2</sub>) bajo las mismas condiciones no se detectó ninguna señal. Estos experimentos sirven, además de como pruebas en blanco, para demostrar que las especies transitorias registradas en los espectros anteriores provienen de la excitación del oro con luz visible.

Es arriesgado realizar una asignación de las bandas de los espectros registrados. Aún así especulamos que estos espectros transitorios podrían deberse, por lo menos en parte, a especies con separación de carga. La separación de carga fotoinducida es un proceso general, que se ha observado para nanopartículas de oro tras ser irradiadas.<sup>38</sup>

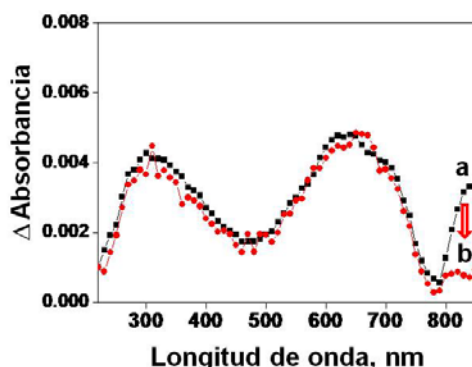
<sup>39</sup> Sabemos por experiencia, que registrar el espectro mediante fotólisis de destello laser de la muestra sólida en suspensión es muy infrecuente, debido a una rápida sedimentación del polvo. Sin embargo, las características físicas de los nanopartículas que se han utilizado junto con el hecho de que hemos trabajado con suspensiones muy diluidas, nos permitió el uso de la espectroscopia de transmisión en el caso de la muestra Au/CeO<sub>2</sub>. La Figura 6.14 que corresponde a la fotólisis de destello laser de la muestra Au/CeO<sub>2</sub> exhibe un máximo local próximo a 900 nm. De acuerdo con la posición de la banda, es razonable proponer que esta señal, que absorbe por encima de 900 nm, pueda corresponder a los electrones solvatados.<sup>40</sup> El dato que apoya esta asignación basada en la posición de la banda es el hecho de que el oxígeno inhibe considerablemente la señal. Se sabe que el oxígeno es capaz de atrapar los electrones formando el anión superóxido y otras especies reactivas de oxígeno.<sup>41</sup>

Con el objetivo de apoyar esta hipótesis con pruebas adicionales realizamos un estudio de desactivación para demostrar la eyección fotoinducida de los electrones. El experimento consiste en burbujear N<sub>2</sub>O hasta saturar la suspensión acuosa del material. Se sabe que el N<sub>2</sub>O es un capaz de atrapar electrones en medio acuoso, por lo tanto debe producir la desactivación de la señal de los electrones solvatados según la ecuación 6.2.



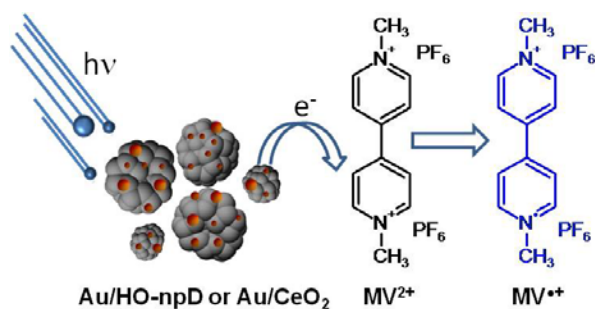
**Ecuación 6.2.** Inhibición de electrones solvatados por N<sub>2</sub>O en medios acuoso.

El resultado de este experimento se muestra en la Figura 6.16. La banda cercana a 900 nm desaparece totalmente cuando la suspensión acuosa de Au/CeO<sub>2</sub> saturada N<sub>2</sub>O de se somete a la fotólisis de destello laser.



**Figura 6.16.** Espectros transitorios registrados para una suspensión acuosa de Au/CeO<sub>2</sub> 3 μs después de la excitación con laser de 532 nm bajo atmósfera de N<sub>2</sub> (a) y saturada con N<sub>2</sub>O (b). La flecha roja en 840 nm muestra la desaparición de la absorción en esta región debido a la inhibición de los electrones solvatados.

La separación de carga fotoinducida es un fenómeno general que se ha observado para otras nanopartículas de oro tras irradiación<sup>38, 42</sup> y la presencia de electrones solvatados en la fotólisis del Au/CeO<sub>2</sub> es consistente con este proceso. La prueba más importante la proporciona el hecho de que la irradiación en estado estacionario de las suspensiones de acetonitrilo de los materiales Au/CeO<sub>2</sub> y Au/HO-npD, a las que se añade dimetil viológeno (MV<sup>2+</sup>) adquieren un color azul característico (véanse los espectro de absorción mostrados en las Figuras 6.14 b y 6.15. b) y se pueden registrar, después de ser filtradas las disoluciones, espectros ópticos de absorción coincidentes, correspondientes al catión MV<sup>•+</sup> tal y como se esperaba.



**Esquema 6.2.** Racionalización de la formación del catión radical MV<sup>•+</sup> en la que se considera que la especie MV<sup>2+</sup> está atrapando los electrones emitidos por el oro contenido en las muestras de Au/HO-npD y Au/CeO<sub>2</sub> tras excitación con un pulso laser de 532 nm.



La generación de catión radical  $MV^{\bullet+}$  puede entenderse considerando que el  $MV^{2+}$  está atrapando los electrones eyectados fotoquímicamente tras excitación de las nanopartículas de oro tal y como se representada en el Esquema 6.2 o generados por especies oro con un gran potencial de reducción.

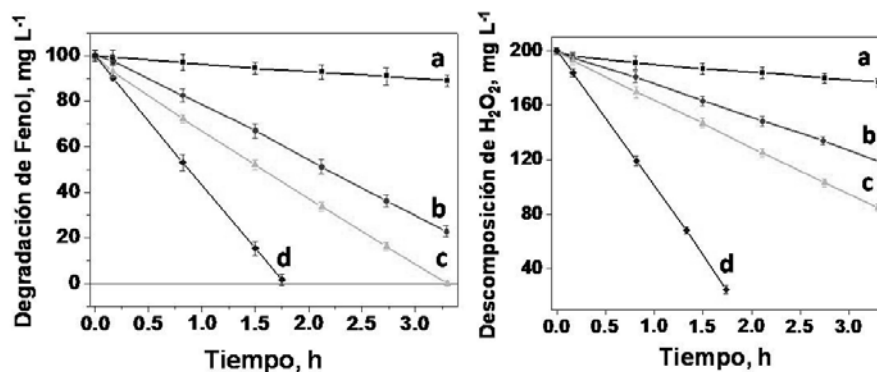
### 6.6. Reacción catalítica heterogénea de tipo Fenton fotoasistida.

Como se ha comentado anteriormente, la serie de materiales bajo estudio son catalizadores ampliamente utilizados en una variedad de procesos.<sup>38, 39</sup> Nuestro objetivo es demostrar que la separación de carga fotoinducida que hemos propuesto, puede ser útil para incrementar la actividad catalítica de estos materiales mediante su iluminación, y de forma más particular, para los dos catalizadores que muestran espectros de especies transitorias con un tiempo de vida en la escala de los microsegundos. Para demostrar nuestra hipótesis y teniendo en cuenta que la irradiación de nuestros materiales genera el catión radical  $MV^{\bullet+}$ , seleccionamos una reacción en la cual la etapa limitante del mecanismo requiera la transferencia de los electrones del oro al sustrato. En este tipo de procesos, la irradiación del catalizador debería ser un modo eficaz de incrementar la velocidad de la etapa limitante lo que sin duda conllevaría a un aumento de la actividad catalítica. La reacción de degradación de fenol con  $H_2O_2$  que llevamos explotando durante todo el capítulo cumple los requisitos (ver Esquema 6.1).<sup>8</sup>

En este proceso, como en la reacción estequiométrica de Fenton, la reducción del peróxido de hidrógeno con un electrón da lugar a la generación de radicales de hidróxido que son los intermedios oxidantes que atacan al fenol (ver la semireacción de reducción en el Esquema 6.1). De acuerdo con este esquema, si la absorción de la luz produce la fotoemisión de electrones y estos electrones son atrapados por el peróxido de hidrógeno, se debe observar un aumento de la actividad catalítica del oro soportado, para la transformación del fenol en hidroquinona y catecol, tras la iluminación en la banda del plasmón superficial del oro. En el siguiente paso, el  $H_2O_2$  debe ser capaz de reducir las especies de oro oxidadas a su estado inicial (semireacción de oxidación), cerrando así el ciclo catalítico. En este mecanismo, el soporte de las nanopartículas de oro desempeñará varios papeles incluyendo la estabilización de los diferentes estados de oxidación del oro que controlan el potencial redox y también permitiendo la difusión de los radicales hidroxilo a la fase líquida. Por lo menos en el caso del  $TiO_2$  como

soporte, se ha encontrado que los radicales hidroxilo pueden quedar ligados a la superficie del sólido limitando su difusión a la solución como radical HO<sup>•</sup> libre.<sup>8</sup> En cambio, un soporte inerte como las nanopartículas de diamante, que es una de las características claves para una alta actividad de Fenton debería permitir la generación de radicales hidroxilo libres. Estas consideraciones pueden explicar porqué dos materiales tales como Au/HO-npD y Au/ZrO<sub>2</sub> que presentan una banda de plasmón superficial similar, y por lo tanto una absorción de similar de la luz visible, muestran un comportamiento diferente tras la iluminación, ya que el soporte puede favorecer la difusión de los radicales HO<sup>•</sup> (HO-npD) o dificultarla atrapándolos (ZrO<sub>2</sub>).

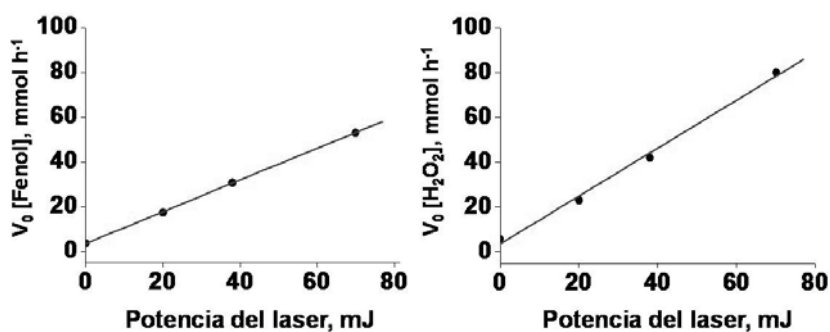
Tal y como esperábamos nuestra hipótesis se confirmó y la Figura 6.17 muestra que la reacción de tipo Fenton de una suspensión acuosa de Au/HO-npD (pH = 4) que contiene fenol (100 mg L<sup>-1</sup>) y peróxido de hidrógeno (200 mg L<sup>-1</sup>), experimenta un aumento notable en la actividad catalítica del material Au/OH-npD si se realiza bajo irradiación con laser de 532 nm. La desaparición del fenol y la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocurren notablemente más rápidas tras la irradiación en la región de la banda del plasmón superficial del oro contenido en el catalizador.



**Figura 6.17.** Influencia de la intensidad del laser en la actividad catalítica de Au/HO-npD para la reacción Fenton de degradación de fenol (izquierda) y de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (derecha). La reacción de degradación se llevó a cabo para energías crecientes del pulso laser. (a) 0 mJ pulso<sup>-1</sup>, (b) 20 mJ pulso<sup>-1</sup>, (c) 38 mJ pulso<sup>-1</sup> y (d) 70 mJ pulso<sup>-1</sup>. Condiciones de la reacción: 100 mg L<sup>-1</sup> (1.06 mM) de fenol y 200 mg L<sup>-1</sup> (5.88 mM) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 160 mg L<sup>-1</sup> de Au/HO-npD al 1.0% (0.0056 mM en oro) a pH = 4.

Por otra parte, como se puede observar en la Figura 6.18, las velocidades iniciales de reacción, para la desaparición fenol y la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , siguen una relación lineal con la energía aplicada mediante el laser, lo que indica que el incremento catalítico observado es debido a la activación de la luz. Los controles, en los que se irradian las mismas disoluciones acuosas de fenol y  $\text{H}_2\text{O}_2$  pero usando el material HO-npD (que no contiene nanopartículas de oro), demuestran que ocurre una desaparición significativa de peróxido de hidrógeno por acción de la luz en ausencia de oro, demostrando que la especie realmente implicada en la fotocatalisis es el oro o una especie derivada de él.

Los estudios previos descritos en este capítulo han demostrado que el material Au/OH-npD es por sí solo un catalizador muy eficiente para la reacción de Fenton a  $\text{pH}=4$ . Los nuevos datos muestran que esta actividad catalítica manifestada ya en la oscuridad se puede incrementar incluso en un orden de magnitud mediante la irradiación en la región de la banda del plasmón superficial del oro, y que además el proceso es monofotónico puesto que sigue una relación lineal con la energía del laser como se muestra en la Figura 6.18.



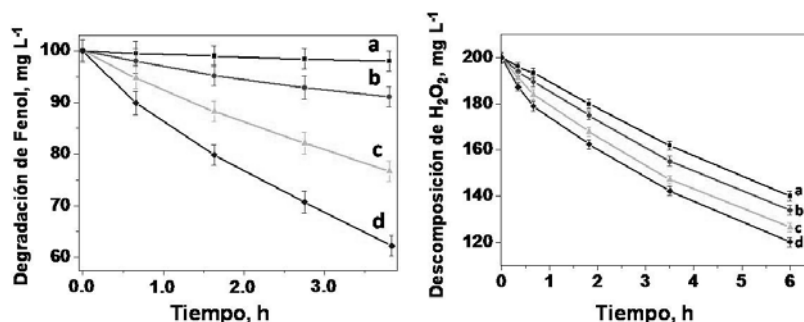
**Figura 6.18.** Relación lineal entre la velocidad inicial de la reacción y la energía de laser utilizada para la excitación fotoquímica: (a) para la degradación del fenol y (b) para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia del catalizador Au/HO-npD. Condiciones de la reacción:  $100 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1.06 \text{ mM}$ ) de fenol y  $200 \text{ mg L}^{-1}$  ( $5.88 \text{ mM}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $160 \text{ mg L}^{-1}$  de Au/HO-npD al 1.0% ( $0.0056 \text{ mM}$  en oro) a  $\text{pH} = 8$ .

El interés de nuestro sistema sería utilizar el efecto promotor de la luz para inducir nueva actividad catalítica que no ocurre en la oscuridad. Puesto que la reacción

de Fenton depende en gran medida del pH tal y como hemos descrito anteriormente, no existe actividad catalítica a temperatura ambiente para el material Au/HO-npD cuando se trabaja en valores de pH superiores a 5.

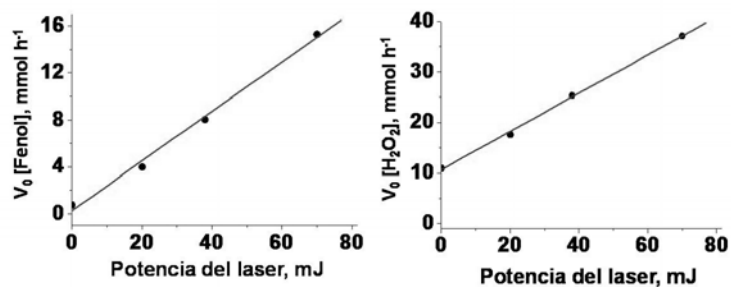
Este hecho constituye una gran limitación, puesto que, para los tratamientos desinfección general del agua, sería muy importante tener actividad catalítica a valores pH cercanos a la neutralidad.

Por lo tanto, nos pareció interesante determinar si la irradiación del material Au/OH-npD era capaz de promover la reacción de Fenton en valores de pH ligeramente básicos. El resultado fue totalmente positivo. En la Figura 6.19 se muestra el perfil temporal de la concentración del fenol y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cuando la reacción se realiza en pH 8 usando diferentes potencias de laser entre 0 y 70 mJ pulso<sup>-1</sup>.



**Figura 6.19.** Influencia de la intensidad del laser en la actividad catalítica de Au/HO-npD para la reacción Fenton de degradación de fenol (izquierda) y de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (derecha). La reacción de degradación se llevó a cabo para energías crecientes del pulso laser. (a) 0 mJ pulso<sup>-1</sup>, (b) 20 mJ pulso<sup>-1</sup>, (c) 38 mJ pulso<sup>-1</sup> y (d) 70 mJ pulso<sup>-1</sup>. Condiciones de la reacción: 100 mg L<sup>-1</sup> (1.06 mM) de fenol y 200 mg L<sup>-1</sup> (5.88 mM) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 160 mg L<sup>-1</sup> de Au/HO-npD al 1.0% (0.0056 mM en oro) a pH = 8.

Como se puede observar en esta figura, en ausencia de irradiación no se produce degradación de fenol aunque el peróxido de hidrógeno se descompone en oxígeno y agua bajo estas condiciones básicas.



**Figura 6.20.** Relación lineal entre la velocidad inicial de la reacción y la energía de laser utilizada para la excitación fotoquímica: (a) para la degradación del fenol y (b) para la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia del catalizador Au/HO-npD. Condiciones de la reacción: 100 mg L<sup>-1</sup> (1.06 mM) de fenol y 200 mg L<sup>-1</sup> (5.88 mM) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 160 mg L<sup>-1</sup> de Au/HO-npD al 1.0% (0.0056 mM en oro) a pH = 8.

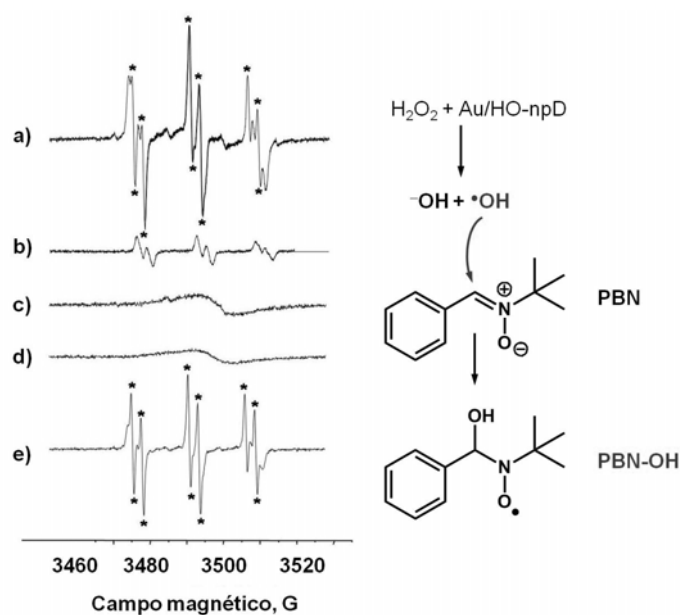
En cambio cuando la suspensión se somete a irradiación la degradación fenol también se produce a pH 8 y la velocidad inicial de la reacción, así como la conversión final, aumentan linealmente con la energía del laser (ver Figura 6.20.).

Al igual que para pH 4, la velocidad inicial de la reacción de desaparición de fenol en pH 8 se ve incrementada en más de un orden magnitud cuando la irradiación se lleva a cabo con la máxima potencia del laser usada en este estudio (70 mJ pulso<sup>-1</sup>). Se puede observar una tendencia similar en los perfiles temporales de descomposición del peróxido de hidrógeno.

Aunque hay evidencias en ambos casos para suponer la naturaleza monofotónica del proceso fotoquímico, la dependencia lineal de la velocidad inicial de la reacción para la desaparición de fenol con la energía del laser a pH 4 y pH 8 (Figuras 6.18. y 6.20.) tienen unas pendientes de 0.86 y 0.23 mmol h<sup>-1</sup> mJ<sup>-1</sup> respectivamente, lo que indica que el efecto de la luz es más acusado en valores de pH ácido. Sin embargo, tan importante es la diferencia en este efecto, como el hecho de que a pH 8 la reacción de tipo Fenton no tiene lugar en la oscuridad.

A fin de conseguir una prueba concluyente de la evolución de la reacción de tipo Fenton bajo condiciones de pH neutras, se llevaron a cabo experimentos de resonancia paramagnética electrónica (EPR) usando la (*N-tert*-butil)-fenil nitrona (PBN) como sonda para detectar los radicales OH<sup>\*</sup> en disolución acuosa a pH neutro. Los controles realizados en la oscuridad demostraron que el material Au/HO-npD promueve

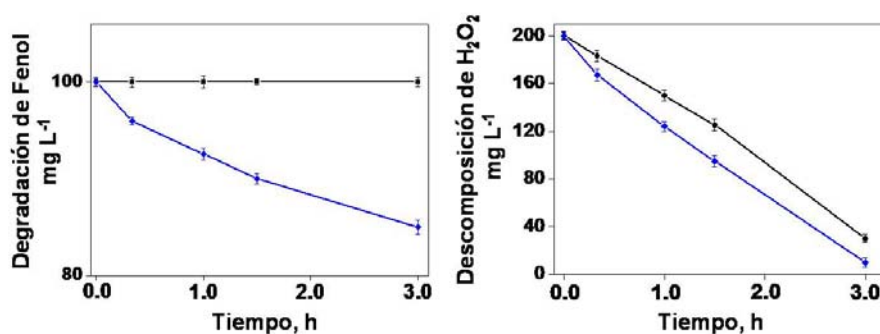
bajo estas condiciones la formación del aducto OH-PBN. Esto no es del todo sorprendente si tenemos en cuenta que la técnica EPR es muy sensible y que incluso el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en ausencia de catalizador es capaz de generar una señal detectable. Cuando se pusieron en contacto el material Au/OH-npD, el peróxido de hidrógeno y el PBN tras ser iluminados con luz visible, se observó claramente una señal EPR bien resuelta que corresponde a la adición del radical  $\text{OH}^{\bullet}$  por parte del PBN. Otros controles tales como el registro del espectro EPR de disoluciones que contienen  $\text{H}_2\text{O}_2$  y PBN bajo iluminación o irradiación o de la mezcla de Au/OH-npD y PBN no permitieron registrar del espectro del aducto HO-PBN. La Figura 6.21 muestra una comparación del espectro EPR registrado tras iluminación con el obtenido para el sistema clásico de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) confirmando en ambos casos la presencia del radical  $\text{HO}^{\bullet}$ .



**Figura 6.21.** Espectros EPR obtenidos para diferentes combinaciones de reactivos. a) Au/OH-npD +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + PBN en la oscuridad; b) Au/OH-npD +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + PBN + laser 532 nm; c)  $\text{H}_2\text{O}_2$  + PBN; d) Au/OH-npD + PBN; e) Au/OH-npD; f) Reacción clásica de Fenton + PBN

Tras demostrar de forma concluyente que la luz promueve la reacción de Fenton usando el material Au/OH-npD ampliamos el estudio llevando a cabo una serie de experimentos análogos para el material Au/ $\text{CeO}_2$ , que también mostró especies

transitorias con vidas de microsegundos en los experimentos de fotólisis de destello laser (ver Figura 6.14). Los resultados obtenidos en este caso se muestran en la Figura 6.22.

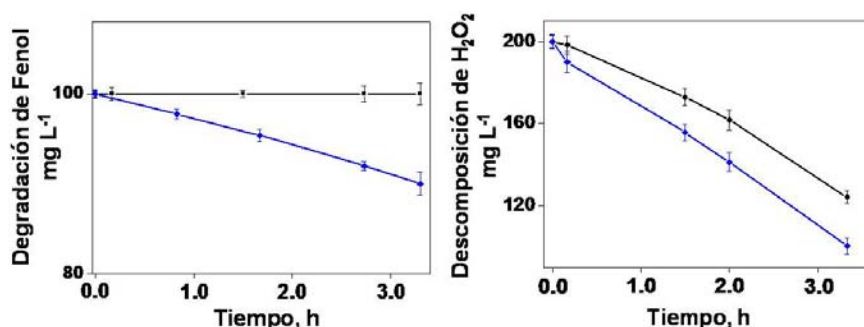


**Figura 6.22.** Degradación de fenol (izquierda) y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (derecha) usando el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> a pH=4 para el proceso llevado a cabo en la oscuridad (■) y usando la energía máxima empleada en este estudio (70 mJ pulso<sup>-1</sup>) (◆) con excitación laser de 532 nm. Condiciones de la reacción: 100 mg L<sup>-1</sup> (1.06 mM) de fenol y 200 mg L<sup>-1</sup> (5.88 mM) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 160 mg L<sup>-1</sup> de Au/CeO<sub>2</sub> al 1.0% (0.0056 mM en oro) a pH = 4.

Como puede observarse la principal diferencia entre Au/OH-npD y Au/CeO<sub>2</sub> se encuentra en el experimento llevado a cabo en la oscuridad. En estas condiciones el CeO<sub>2</sub> descompone la mayor parte del peróxido de hidrógeno, incluso a pH=4, sin degradar fenol. En otras palabras, la eficacia del Au/CeO<sub>2</sub> como catalizador de Fenton en la oscuridad es más de 10 veces más baja que la de Au/OH-npD. Ya habíamos comentado con anterioridad que la eficacia del Au/CeO<sub>2</sub> como catalizador de Fenton es notablemente más baja que la de Au/HO-npD.<sup>8</sup> Sin embargo, aunque el Au/CeO<sub>2</sub> es un catalizador mucho menos eficiente para la reacción de tipo Fenton, se observa de nuevo el mismo efecto de la luz, promoviendo la generación del radical hidroxilo que conduce a la degradación del fenol.

Como hemos comentado anteriormente, hay algunos catalizadores de oro soportado que no tienen señal en el estudio de fotólisis de destello laser. Particularmente para el Au/TiO<sub>2</sub> otros han registrado espectros de especies transitorias en una escala de tiempo mucho más corta. Por lo tanto, es muy probable que la misma separación de carga fotoinducida que se ha observado para Au/OH-npD y Au/CeO<sub>2</sub>, sea un fenómeno general para la mayor parte de catalizadores de oro soportado. La

diferencia principal sería que la especie transitoria decaería mucho más rápido que en el caso de Au/CeO<sub>2</sub> o Au/OH-npD y pasarían desapercibidas para nuestro sistema de microsegundos. Si éste fuese el caso, aunque no se detecte ninguna señal transitoria, podríamos seguir observando la mejoría en la actividad catalítica. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, se determinó el incremento de la actividad catalítica tras irradiación para el resto de catalizadores del oro seleccionados en este estudio (Au/TiO<sub>2</sub>, Au/SiO<sub>2</sub> y Au/ZrO<sub>2</sub>). En el caso de Au/SiO<sub>2</sub> y Au/ZrO<sub>2</sub> la mejora en la actividad catalítica tras la irradiación fue mínima (en torno al 2%), incluso utilizando la máxima potencia laser utilizada en este estudio (70 mJ). Los resultados obtenidos para la muestra Au/TiO<sub>2</sub> se pueden ver en la Figura 6.23.



**Figura 6.23.** Degradación de fenol (izquierda) y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (derecha) usando el catalizador Au/TiO<sub>2</sub> en pH=4 para (■) el proceso llevado a cabo en la oscuridad y (◆) usando la energía máxima empleada en este estudio (70 mJ pulso<sup>-1</sup>) con excitación laser de 532 nm. Condiciones de la reacción: 100 mg L<sup>-1</sup> (1.06 mM) de fenol y 200 mg L<sup>-1</sup> (5.88 mM) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 160 mg L<sup>-1</sup> de Au/TiO<sub>2</sub> al 1.0% (0.0056 mM en oro) a pH = 4.

Los materiales Au/CeO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> y Au/SiO<sub>2</sub> son catalizadores poco eficientes para la reacción de tipo Fenton en la oscuridad (si los comparamos con la muestra Au/HO-npD). Sin embargo, en la oscuridad, la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hacia O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se produce, sin llevar a la degradación del fenol, incluso en pH 4 con estos catalizadores. Por lo tanto, incluso en estos casos, la actividad catalítica para la degradación de fenol o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentó cuando las muestras fueron sometidas a la irradiación laser (véase la Figura 6.23 para el caso del Au/TiO<sub>2</sub>).

En resumen, podemos decir que los resultados obtenidos demuestran que la irradiación de las nanopartículas de oro soportadas mejora su actividad como catalizadores de tipo



Fenton. Hemos racionalizado estos resultados como producto de la eyección fotoinducida de electrones con la consecuente separación de carga. Una posibilidad alternativa para explicar los resultados podría ser que las nanopartículas del oro conviertan la energía de la luz en el calor local muy intenso que podría promover la ruptura térmica del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sin embargo, aunque esta posibilidad no pueda ser descartada de forma concluyente, parece menos probable que nuestra hipótesis basada en la eyección fotoinducida de electrones la cual se apoya en la observación de la inhibición con  $\text{N}_2\text{O}$  y la formación del catión radical  $\text{MV}^{+\cdot}$ . Otro motivo por el que optamos preferentemente por la eyección fotoinducida de electrones en lugar del calentamiento local, es porque un aumento de la temperatura, afectó negativamente a la reacción de Fenton repercutiendo en la eficacia del proceso que, en todo caso, (independientemente del mecanismo fotoinducido o térmico) requiere la reducción con aporte de un electrón al  $\text{H}_2\text{O}_2$  para generar los radicales de hidroxilo.

### 6.7. Conclusiones.

Los resultados presentados en este capítulo demuestran que hemos sintetizado un nuevo catalizador, cuya eficiencia deriva de las dimensiones nanométricas de las nanopartículas de oro y de las nanopartículas de diamante. Este material actúa como catalizador altamente selectivo (mínimo el 79%), estable y reutilizable para promover la química de Fenton a temperatura ambiente usando una cantidad cuasi-estequiométrica de peróxido de hidrógeno. La principal característica de nuestro sistema es el uso de nanopartículas previamente oxidadas (HO-npD), que presentan buenas propiedades, derivadas de la baja reactividad superficial del diamante. Es de esperar que este material basado en diamante y oro sea también altamente activo en otras reacciones catalizadas por oro.

En lo que concierne a las propiedades fotocatalíticas del material, los resultados obtenidos muestran claramente que la actividad catalítica de las nanopartículas de oro soportadas, puede ser promovida por la irradiación del oro en la banda de absorción del plasmón superficial con luz visible. De acuerdo con la detección del proceso de fotoemisión de electrones, el incremento en la actividad catalítica observado se puede atribuir a la transferencia de electrones, promovida por la luz, desde el oro al peróxido de hidrógeno. Este efecto es general e independiente de la actividad mostrada por diferentes materiales en la oscuridad. En nuestro caso hemos aprovechado este

incremento catalítico fotoasistido para realizar la reacción de Fenton a valores de pH moderadamente básicos, condiciones en las que el proceso catalítico llevado a cabo en la oscuridad no tiene lugar. Se puede suponer que los fenómenos de incremento fotoquímico de la actividad catalítica descritos en este capítulo sean mucho más generales y puedan extenderse a otras reacciones catalíticas en las que esté implicado el oro, puesto que los mecanismos aceptados para algunas reacciones catalizadas por oro, indican la importancia de las especies positivas y negativas del oro, como sitios activos y la transferencia de electrones es un paso general en muchos de estos mecanismos. Por lo tanto, nuestros resultados abren nuevas posibilidades en el campo de la catálisis con oro, sugiriendo el uso de la luz para promover actividad catalítica en ocasiones donde ésta no es observada en la oscuridad.

### 6.7. Referencias bibliográficas.

- [1] P. Bautista, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. A. Zazo, J. J. Rodriguez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2008**, 83, 1323 – 1338.
- [2] H. F. Diao, X. Y. Li, J. D. Guc, H. C. Shi, Z. M. Xie, *Process Biochem.* **2004**, 39, 1421 – 1426.
- [3] L. F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 162, 588 – 606.
- [4] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, J. S. Esplugas, *Appl. Catal. B.* **2004**, 47, 219 – 256.
- [5] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M. G. Verduna, *Catal. Today.* **2000**, 55, 61 – 69.
- [6] Najjar, W., Perathoner, S., Centi, G., A. Ghorbel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 170B, 1425.
- [7] Y.-F. Han, N. Phonthammachai, K. Ramesh, Z. Zhong, T. White, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 908.
- [8] Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 212-222.
- [9] Carrettin, S.; Hao, Y.; Aguilar-Guerrero, V.; Gates, B. C.; Trasobares, S.; Calvino, J. J.; Corma, A. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7771-7779.
- [10] Navalon, S.; Martin, R.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 8403-8407.
- [11] Azizi, Y.; Pitchon, V.; Petit, C. *Appl. Catal. A.* **2010**, 385, 170-177.

- [12] Wu, H.; Shuai, Q.; Zhu, Z.; Hu, S. *Adv. Mater. Res. (Zuerich, Switz.)* 21-27.
- [13] Kirichenko, O. A.; Kapustin, G. I.; Nissenbaum, V. D.; Tkachenko, O. P.; Poluboyarov, V. A.; Tarasov, A. L.; Kucherov, A. V.; Kustov, L. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 537-540.
- [14] Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, **36**, 153.
- [15] Enache, D. I. et al. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Science* **311**, 362 (2006).
- [16] Hughes, M. D. et al. Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions. *Nature* **437**, 1132 (2005).
- [17] Herzing, A. A., Kiely, C. J., Carley, A. F., Landon, P., Hutchings, G. J. Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation. *Science* **321**, 1331 (2008).
- [18] Abad, A., Concepcion, P., Corma, A., Garcia, H. A collaborative effect between gold and a support induces the selective oxidation of alcohols. *Angew. Chem. Int.* **44**, 4066 (2005).
- [19] Thomas, K. G., Ipe, B. I., Sudeep, P. K. Photochemistry of chromophore-functionalized gold nanoparticles. *P. Appl. Chem.* **74**, 1731 (2002).
- [20] McGilvray, K. L., Decan, M. R., Wang, D., Scaiano, J. C. Facile photochemical synthesis of unprotected aqueous gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15980 (2006).
- [21] Marin, M. L., McGilvray, K.L., Scaiano, J.C. Photochemical strategies for the synthesis of gold nanoparticles from Au(III) and Au(I) using photoinduced free Radical Generation. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16572 (2008).
- [22] Y. F. Han, N. Phonthammachai, K. Ramesh, Z. Zhong, T.White, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 908 – 912.
- [23] J. Barrault, C. Bouchoulea, K. Echachouia, N. Frini-Srasrab, M. Trabelslic, F. Bergaya, *Appl. Catal. B* 1998, 15, 269 – 274.
- [24] Kosmulski, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. *J. Colloid. Interf. Sci.* **298**, 730 (2006).
- [25] Link, S.; Burda, C.; Mohamed, M. B.; Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, **103**, 1165-1170.
- [26] Fujiwara, H.; Yanagida, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, **103**, 2589-2591.

- [27] Kamat, P. V.; Flumiani, M.; Hartland, G. V. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 3123-3128.
- [28] Lahiri, D.; Subramanian, V.; Shibata, T.; Wolf, E. E.; Bunker, B. A.; Kamat, P. V. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 2575-2582.
- [29] Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 11439-11446.
- [30] Vinodgopal, K.; Bedja, I.; Kamat, P. V. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2180-2187.
- [31] Buso, D.; Pacifico, J.; Martucci, A.; Mulvaney, P. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 347-354.
- [32] Carneiro, J. T.; Yang, C.-C.; Moma, J. A.; Moulijn, J. A.; Mul, G. *Catal. Lett.* **2009**, *129*, 12-19.
- [33] Neatu, S.; Cojocaru, B.; Parvulescu, V. I.; Somoghi, V.; Alvaro, M.; Garcia, H. J. *Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4050-4054.
- [34] Dawson, A.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 960-966.
- [35] Jakob, M.; Levanon, H.; Kamat, P. V. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 353-358.
- [36] Kamat, P. V., Photoelectrochemistry in particulate systems. *Langmuir.* **1985**, *1*, 608-11.
- [37] Stephen, A.; Hashmi, K.; Hutchings, G. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896-7936.
- [38] Hashmi, A. S. K. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *107*, 3180-3211.
- [39] Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096-2126.
- [40] Carrettin, S.; Concepcion, P.; Corma, A.; Lopez Nieto, J. M.; Puentes, V. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2538-2540.
- [41] Abad, A.; Concepcion, P.; Corma, A.; Garcia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4066-4069.
- [29] Juarez, R.; Concepcion, P.; Corma, A.; Fornes, V.; Garcia, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 1286-90.
- [36] Shimizu, T.; Teranishi, T.; Hasegawa, S.; Miyake, M. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 2719-2724.
- [37] Kamat, P. V. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 267-300.
- [38] Aprile, C.; Herranz, M. A.; Carbonell, E.; Garcia, H.; Martin, N. *Dalton Trans.* **2009**, *1*, 134-139.
- [39] Alvaro, M.; Aprile, C.; Ferrer, B.; Sastre, F.; Garcia, H. *Dalton Trans.* **2009**, *36*, 7437-7444.

- [40] Murov, S. L., *Handbook of Photochemistry*. 1973; p 272 pp.
- [41] Martin, R.; Jimenez, L. B.; Alvaro, M.; Scaiano, J. C.; Garcia, H. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8751-8759.
- [42] Primo, A.; Corma, A.; Garcia, H., Accepted for publication. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**.









# PARTE II.

## NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE

**CAPÍTULO 7. Aplicaciones biomédicas de nanopartículas de diamante:** Uso de metales nobles soportados en nanopartículas de diamante como sistema contra el estrés oxidativo celular.

**7.1. Introducción.**

**7.2. Internalización de nanopartículas de diamante en células vivas.**

**7.2.1. Tratamiento de Fenton.**

**7.2.2 Funcionalización covalente de nanopartículas de diamante con tionina.**

**7.2.3. Incubación en células.**

**7.3. Preparación y caracterización de Au/HO-npD y Pt/HO-npD.**

**7.4. Actividad catalítica para descomponer especies de oxígeno reactivas.**

**7.5. Biocompatibilidad celular de Au/HO-npD y Pt/HO-npD.**

**7.5.1. Viabilidad celular y proliferación.**

**7.5.2. Apoptosis.**

**7.6. Actividad intracelular de nanopartículas metálicas soportadas sobre diamante contra el estrés oxidativo celular.**

**7.7. Conclusiones.**

**7.8. Referencias bibliográficas.**

---



### 7.1. Introducción.

Las nanopartículas se encuentran entre de los soportes / vehículos preferidos para la introducción de moléculas y otras especies activas en el interior de células vivas.<sup>1-4</sup> Recientemente, en nuestro grupo de investigación hemos demostrado que las nanopartículas de diamante (npD) son capaces de cruzar la membrana celular y que pueden ser utilizadas, entre otras cosas, como “vehículo” para la transfección de genes.<sup>5-7</sup> La principal ventaja de las npD es su biocompatibilidad, puesto que estudios existentes hasta la fecha han demostrado que su presencia no afecta perceptiblemente a la viabilidad de la línea celular de cáncer cervical humano (células HeLa).<sup>7</sup> En el primer capítulo de este bloque hemos demostrado que el tratamiento de Fenton con peróxido de hidrógeno es capaz de eliminar la mayor parte del carbón amorfo presente en las muestras comerciales de npD, produciendo también una reducción del diámetro medio de las nanopartículas.<sup>8</sup> Considerando que las npD poseen grupos -OH que hacen que la muestra tenga propiedades adecuadas como portador, se pensó en la posibilidad de soportar nanopartículas de metales nobles en éstos materiales. De esta manera se combinaría la capacidad de las npD para actuar como portador y la actividad catalítica aportada por la presencia del metal noble. Teniendo en cuenta los resultados del capítulo anterior, los metales nobles podrían llegar a ser centros catalíticos que actúen como antioxidantes interaccionando con las especies reactivas derivadas del oxígeno (ROS) en el interior de las células. En este capítulo se describe la actividad biológica como agente antioxidante y la biocompatibilidad de los nanopartículas de metales nobles soportados en HO-npD. Nuestro grupo ha descrito previamente la actividad catalítica del oro en reacciones de oxidación así como la capacidad de este metal para actuar como desactivador de radicales.<sup>9, 10</sup> Quisimos evaluar si las nanopartículas de oro o platino soportadas en HO-npD podrían ser activos atrapando especies reactivas de oxígeno ROS en el medio intracelular. Los datos mostrados en este capítulo confirman nuestra hipótesis. Demostraremos que el material Au/HO-npD es considerablemente más activo “protegiendo” contra el estrés oxidativo celular inducido células de hepatoma humano (Hep3B, tumor hepático originado por hepatocitos malignos) que el glutatión, uno de los compuestos con propiedades antioxidantes usados como referencia en este tipo de estudios.<sup>11-16</sup>

## **7.2. Internalización de nanopartículas de diamante en células vivas.**

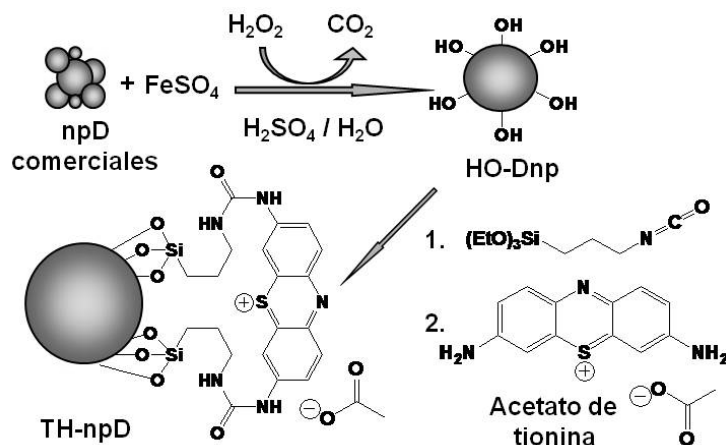
### **7.2.1. Tratamiento de Fenton.**

Una muestra comercial de npD sintetizada mediante detonación se sometió a la reacción de Fenton usando  $H_2O_2$ ,  $FeSO_4$  y  $H_2SO_4$  ( $pH = 3$ ), siguiendo el procedimiento que se detalla en capítulos anteriores. Como se demuestra en dicho capítulo esta reacción causa la desaparición casi completa de la materia carbonosa amorfa, además de producir una disminución notable en el tamaño de partícula medio de las nanopartículas, desde 7.20 nanómetros para la muestra comercial hasta 4.77 nanómetros para la muestra HO-npD.

Por lo tanto los datos de caracterización obtenidos en el capítulo anterior indican que el tratamiento de Fenton destruye impurezas no deseadas, produce la desagregación de las npD disminuyendo su tamaño medio, aumenta la densidad de los grupos hidroxilo superficiales y con ello la solubilidad de las nanopartículas en medio acuoso. Todas estas características podrían ser, en principio, favorables para la inclusión de este material en células vivas.

### **7.2.2 Funcionalización covalente de nanopartículas de diamante con tionina.**

Para demostrar la capacidad de incorporación de las nanopartículas en células, se procedió en primer lugar a la funcionalización covalente del material HO-npD con un sensibilizador orgánico fluorescente que pudiese ser detectado en el interior de las células vivas mediante microscopia confocal de fluorescencia, en caso de que el material HO-npD funcionalizado atravesase la membrana celular. Para realizar el estudio seleccionamos el acetato de tionina (TH) como compuesto fluoróforo y conseguimos realizar el anclaje covalente de esta molécula fluorescente al material HO-npD en una secuencia de dos pasos usando un grupo propilcarbamato como conector. El Esquema 7.1 representa la ruta sintética desarrollada para obtener nanopartículas de diamante funcionalizadas con tionina (TH-npD).

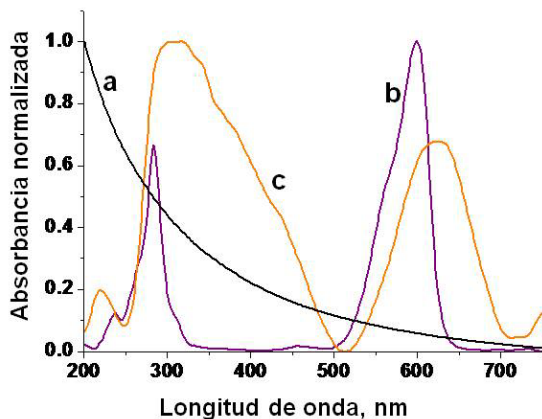


**Esquema 7.1.** Ruta sintética seguida para preparar el derivado TH-npD.

En un primer paso se obtienen las nanopartículas de diamante con terminaciones isocianato. Este primer derivado fue sometido posteriormente a la adición nucleofílica con tionina en la segunda reacción de la ruta. La muestra TH-npD obtenida fue caracterizada por análisis químico de combustión y mediante técnicas espectroscópicas. El contenido de TH en la muestra (12.95 %) se cuantifica en base al contenido de azufre ya que este elemento es específico de la tionina. También se observa un aumento del porcentaje de nitrógeno en el derivado isocianato y en el material TH-npD. Este aumento en el contenido de N está de acuerdo con el contenido de azufre que confirma la carga de TH en la muestra TH-npD. La presencia de TH y su integridad estructural en la muestra TH-npD también se determinó mediante técnicas ópticas y espectroscópicas.

Debido a la buena dispersibilidad y solubilidad del material TH-npD en agua, fuimos capaces de registrar su espectro de absorción UV / vis en disolución acuosa. El espectro se muestra en la Figura 7.1 donde se realiza una comparación con los espectros UV / vis del material HO-npD y de la TH. Como se puede ver en la Figura 7.1 el espectro del material TH-npD muestra la existencia de una banda centrada en 630 nanómetros con un hombro a longitudes de onda corta, indicando la presencia del sensibilizador orgánico. También cabe destacar que se aprecia un ligero desplazamiento del máximo de absorción para el cromóforo TH, que varía desde 598 a 625 nanómetros cuando se ancla a las nanopartículas así como un aumento en la

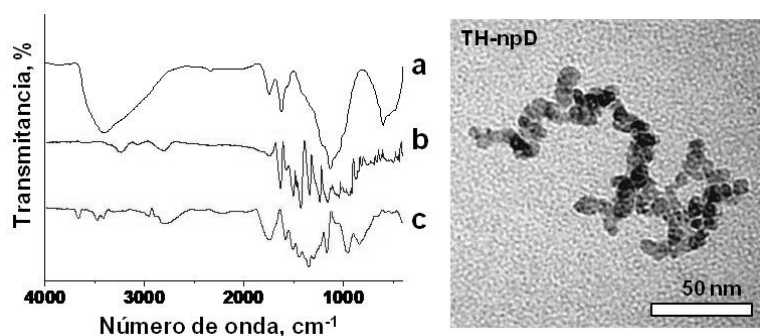
anchura de banda. La anchura de la señal está frecuentemente relacionada con la formación de agregados, un fenómeno que se observa de forma general en sensibilizadores básicos tricíclicos como la TH.<sup>17, 18</sup> Puesto que las unidades de TH deben estar ancladas a la superficie del material HO-npD, próximas a otras unidades de TH inmovilizadas, la formación de agregados de TH debe estar favorecida.



**Figura 7.1.** Espectros de absorción UV / Vis registrados para disoluciones acuosas de HO-npD (a), del acetato de tionina (b), y de TH-npD (c) en atmósfera de N<sub>2</sub>.

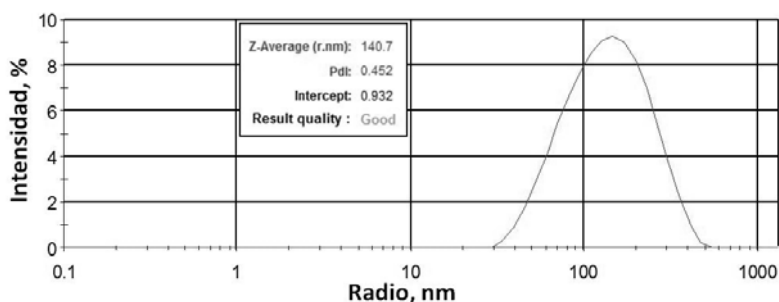
La espectroscopia FT-IR también reveló la presencia de unidades de TH en el material TH-npD, basándonos en la

coincidencia de las señales en la región de 1620- 1400 cm<sup>-1</sup> que se corresponden con la vibración aromática de los anillos de TH. La presencia de TH y el anclaje covalente de la misma también se puede determinar por la presencia de una banda intensa centrada en 1742 cm<sup>-1</sup> que se corresponde al grupo carbonilo del carbamato. Además, el análisis y comparación de los espectros FT-IR de las nanopartículas hidroxiladas y del material TH-npD, muestra una disminución notable en la intensidad de la señal centrada en 3400 cm<sup>-1</sup> generada por la vibración de stretching del grupo -OH. Este hecho es compatible con la funcionalización de los grupos -OH del material HO-npD por formación del derivado isocianato tal y como se indica en el Esquema 7.1. Como puede verse en la Figura 7.2, la microscopía TEM no muestra ningún cambio en la morfología de las nanopartículas de diamante tras el anclaje covalente de las unidades de TH. El tamaño medio de partícula del material TH-npD coincide estadísticamente con el obtenido para la muestra HO-npD. La solubilidad del material TH-npD en agua resultó ser más alta que la observada para la muestra OH-npD (>4 mg mL<sup>-1</sup>).



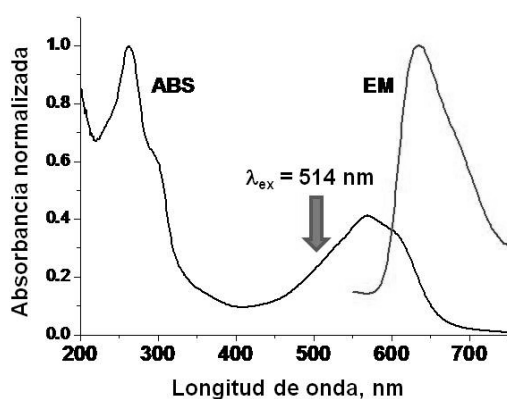
**Figura 7.2.** (Izquierda) espectros FT-IR de las muestras HO-npD (a), del acetato de tionina (b) y de la muestra TH-npD (c). (Derecha) imagen de microscopia TEM de la muestra TH-npD.

Mediante la técnica de dispersión de un haz de laser se ha podido determinar el tamaño medio de partícula presente en disoluciones acuosas coloidales de TH-npD que resultó ser 140 nanómetros. Este tamaño medio muy superior al tamaño de partícula determinado por TEM indica la agregación de estas partículas cuando están en disolución y que, por lo tanto, los coloides presentes en agua son en realidad agregados de TH-npD. En todo caso el tamaño de partícula registrado para el coloide sigue encontrándose por debajo de la micra. La Figura 7.3 muestra la distribución de tamaños de la muestra TH-npD.



**Figura 7.3.** Distribución de tamaños de la muestra TH-npD en suspensión acuosa. Los datos se ajustan a una función gaussiana de donde puede extraerse el valor del diámetro promedio.

Nuestro propósito es detectar la incorporación de TH-npD en el interior de las células, mediante observación de la característica fluorescencia roja de la tionina tras excitar con longitudes de onda comprendidas entre 500 y 600 nm. La Figura 7.4 muestra los espectros de absorción y de emisión fluorescente de muestras sólidas de TH-npD. Aunque en la fluorescencia seguramente estemos observando una disminución en el rendimiento cuántico de emisión de la subunidad TH, como consecuencia de la agregación de las unidades de TH en la superficie del diamante<sup>17, 18</sup> del material TH-npD, el espectro de emisión mostrado en la Figura 7.4 muestra claramente que el material TH-npD, es capaz de emitir fluorescencia en longitudes de onda altas. Desafortunadamente debido a fenómenos de dispersión de luz por parte de las suspensiones coloidales de TH-npD no posible obtener un valor exacto del rendimiento cuántico de fluorescencia.

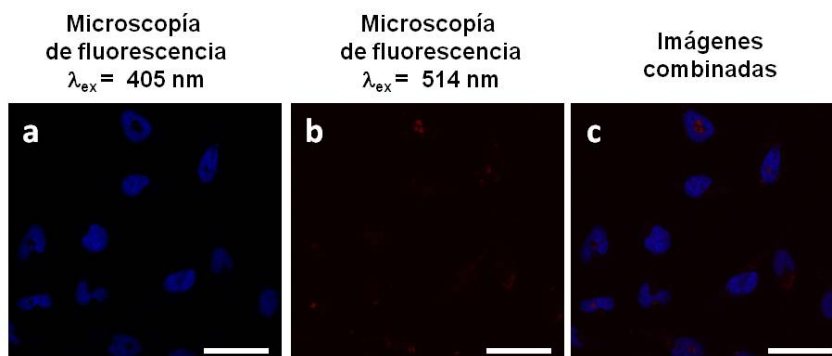


**Figura 7.4.** Espectros de emisión (EM,  $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$ ) y de absorción (ABS) registrados en estado sólido para el material TH-npD.

### 7.2.3. Incubación en células.

Uno de los propósitos del presente capítulo es demostrar que las nuevas propiedades derivadas del tratamiento Fenton que favorece el uso de nanopartículas de diamante en estudios biológicos. Por ello procedimos a introducir el material TH-npD en el medio de cultivo de células HeLa. Tras 24 horas de incubación, tal y como puede observarse en la Figura 7.5, las imágenes de microscopía confocal de fluorescencia indican que la característica fluorescencia roja debido a la subunidad de tionina en TH-npD está presente no sólo en el interior del citoplasma celular, sino incluso dentro de algunos núcleos.





**Figura 7.5.** Imágenes de microscopía confocal registradas en el modo de fluorescencia con  $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$  (a), y  $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$  (b). La imagen (c) corresponde a la combinación de las imágenes (a) y (b) y en ella pueden observarse los núcleos teñidos con DAPI (a) y la localización de las nanopartículas de diamante modificadas que contienen tionina (TH-npD) (b). La barra de la escala corresponde en todos los casos a 50 micras.

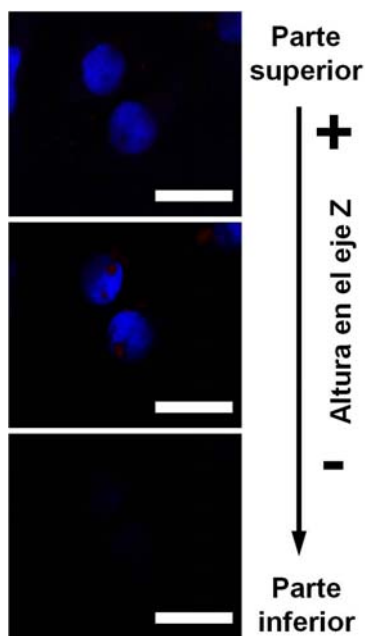
Además de establecer la localización de las nanopartículas es necesario evaluar la toxicidad de las mismas, por ello, se realizaron análisis de citotoxicidad del material TH-npD en las células HeLa mediante citometría de flujo cuantitativa. Dichos análisis determinan que el 97 % de células HeLa sobreviven tras la incubación con TH-npD, un valor muy similar al encontrado para la prueba control en la que las células HeLa se incubaron en la ausencia de TH-npD. Éstos resultados demuestran que el material TH-npD tiene una buena biocompatibilidad.

También cabe destacar, por el análisis de la morfología nuclear llevado a cabo tras 72 h, que los núcleos se mantienen densos y redondeados, claramente delimitados, y teñidos de manera uniforme, lo que indica que estas células no eran apoptóticas.

Para obtener más información de la localización de las nanopartículas TH-npD en los núcleos, utilizamos DAPI (4',6-diamidino-2-fenil-indol) que es un tinte de coloración selectivo para los núcleos. El uso de DAPI reveló que las nanopartículas son capaces de penetrar en algunos núcleos, formando agregados que aparecen como puntos fluorescentes rojos en las regiones complementarias a la emisión azul del DAPI (que aparecen como puntos negros cuando usamos  $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ ). Por lo tanto, parece que algunas nanopartículas de diamante de pequeño tamaño pueden incorporarse incluso en el núcleo. La Figura 7.5 muestra una serie de imágenes confocales de fluorescencia, en las que puede observarse la localización de TH-npD con respecto al

DAPI. Para poner en contexto las imágenes mostradas en la Figura 7.5 cabe destacar que, los escasos precedentes donde se describe el uso de nanopartículas de diamante comerciales demuestran que este material no se incorpora al núcleo de célula y se localiza fundamentalmente en el citoplasma.<sup>3, 4, 19</sup>

Se obtuvo información adicional sobre la entrada de las TH-npD en el núcleo mediante la exploración de diferentes imágenes registradas a lo largo del eje Z en diferentes células. Cambiando la distancia vertical a la que se toma imagen se observa que la fluorescencia roja característica del material TH-npD se encuentra en la imagen registrada en el “centro” de la célula, pero no cuando el plano confocal estaba en la parte superior o la parte inferior de la misma. La Figura 7.6 muestra un sistema de 3 imágenes confocales de fluorescencia combinadas dos a dos, tomadas a 3 distancias confocales verticales diferentes. Cada una de estas imágenes corresponde a su vez a la combinación de dos, registradas mediante excitación con  $\lambda_{ex} = 405 \text{ nm}$  y  $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$  para observar la fluorescencia azul y roja respectivamente.



**Figura 7.6.** Imágenes registradas mediante microscopía confocal a diferente profundidad en el eje Z en diferentes células HeLa. Las imágenes se obtuvieron mediante la combinación de las que muestran la fluorescencia roja (de TH-npD) y las de fluorescencia azul (DAPI) y. Los puntos rojos indican la localización de las TH-npD. Esa parte de la imagen fue obtenida por excitación a 514 nm y su emisión fue registrada en el intervalo de 670-770 nm. Las regiones azules corresponden a los núcleos teñidos con DAPI y se obtuvieron por excitación a 405 nm y siendo su emisión registrada en el intervalo de 415-485 nm. Las barras de escala son 25  $\mu\text{m}$  en todos los casos.

Un aspecto digno de ser comentado, es que en trabajos previos la fluorescencia de las nanopartículas de diamante se debe a la presencia de vacantes y átomos de nitrógeno, siendo obtenidas estas muestras por ablación por laser para promover la fluorescencia de las npD.<sup>5</sup> La ventaja de aplicar el tratamiento de Fenton seguido de un anclaje

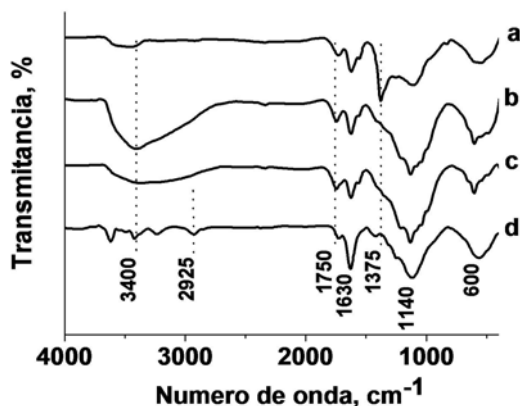
covalente del fluoróforo (TH en nuestro caso), respecto a la fluorescencia descrita para nanopartículas obtenidas mediante ablación con laser, es la disminución del tamaño de las mismas y la destrucción de la materia carbonosa amorfa que las aglomera tras su síntesis. Además, el método de ablación por laser requiere un equipo especial y un montaje muy específico.<sup>5</sup> En cambio el tratamiento de Fenton crea una densidad suficiente de grupos -OH para permitir un elevado porcentaje de funcionalización con unidades fluorescentes, y es un procedimiento que se puede llevar a cabo con equipamiento convencional en un laboratorio de química. También es posible llevar a cabo la funcionalización con diversos fluoróforos obteniendo así diferentes longitudes de onda de emisión, por lo que nuestro procedimiento puede ser muy versátil y sencillo a la hora de sintetizar nanopartículas de diamante fluorescentes en un amplio rango del espectro visible.

### 7.3. Preparación y caracterización de Au/HO-npD y Pt/HO-npD.

Uno de los procedimientos más ampliamente utilizados para la preparación nanopartículas metálicas soportadas es el método de deposición-precipitación.<sup>20-22</sup> Este procedimiento consiste en el anclaje de los precursores de la nanopartícula metálica a partir de disoluciones acuosas sobre los grupos hidroxilo superficiales del soporte.<sup>20-22</sup>

Normalmente, los sólidos elegidos como soporte en las síntesis por deposición-precipitación son óxidos metálicos de gran área superficial. En nuestro caso, la gran densidad de grupos hidroxilo en la muestra HO-npD, hace de esta muestra un soporte muy conveniente para llevar a cabo la deposición-precipitación de oro en HO-npD<sup>23</sup>, puede determinarse registrando la región donde aparece la vibración de tensión de los grupos -OH en el espectro infrarrojo (FT-IR). En la Figura 7.7 se muestran los espectros FT-IR de las npD comerciales, la muestra hidroxilada HO-npD, y las muestras resultantes después de la deposición de oro (Au/HO-npD) y platino (Pt/HO-npD). Tal y como habíamos comentado anteriormente, el tratamiento Fenton aumenta considerablemente la población de grupos -OH debido a la erosión del material npD, producido por el ataque de los radicales  $\cdot\text{OH}$  a la superficie del diamante. La deposición de oro en la superficie de HO-npD conlleva una considerable disminución de la población de grupos OH, demostrando según lo esperado, que estos grupos están implicados en el anclaje de las nanopartículas de oro y de platino. Además la muestra Au/HO-npD presenta una pequeña población residual de grupos hidroxilo aislados

centrados en  $3650\text{ cm}^{-1}$  y otros dos grupos hidroxilos que aparecen como bandas pequeñas y agudas a aproximadamente  $3400$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$ . También se puede observar la aparición de enlaces C-H como demuestra la presencia de una pequeña señal a  $2925\text{ cm}^{-1}$ . Seguramente estos grupos C-H se producen en la etapa de reducción con hidrógeno utilizado para reducir las especies de oro que debe también transformar los dobles enlaces C=C presentes en la nanopartícula de diamante.

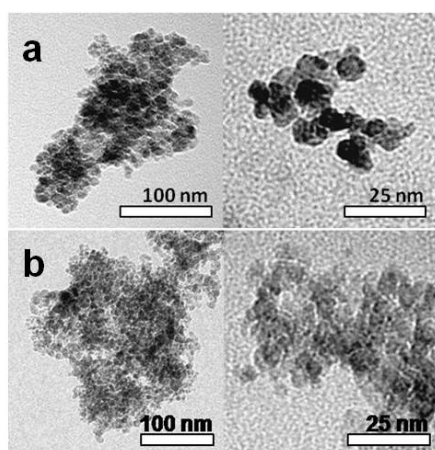


**Figura 7.7.** Espectros FT-IR de la muestra npD comercial (a), de HO-npD (b), de Pt/HO-npD (c), y de la muestra Au/HO-npD (d).

Además de la región correspondiente a los grupos  $-\text{OH}$ , los espectros FT-IR de las muestra de npD muestran otras bandas características atribuibles a grupos éster ( $1750\text{ cm}^{-1}$ ), enlaces no saturados C=C ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ), y enlaces C-O ( $1140\text{ cm}^{-1}$ ). Un hecho interesante es que el proceso Fenton no afecta a la mayoría de estos grupos, excepto en el C-O cuya señal aumenta en intensidad. Además tras la deposición del oro y el tratamiento térmico en presencia de hidrógeno se observa una disminución significativa de la señal de vibración del grupo éster. Este resultado es indicativo del buen contacto interfacial que se produce entre Au y npD, ya que probablemente el metal esté actuando como catalizador adsorbiendo hidrógeno sobre la superficie del diamante y produciendo la hidrogenación de grupos vecinos. El porcentaje final de oro en el sólido determinado mediante análisis ICP-AES del lixiviado resultante de tratar la muestra Au/HO-npD con la mezcla de ácidos  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$  resultó ser del 0.7 % en peso; este es porcentaje de oro muy común en catalizadores heterogéneos muy activos.<sup>24, 25</sup> El hecho de que la estructura cristalina de las npD se conserve tras el tratamiento de Fenton, tras el proceso de deposición-precipitación y reducción con  $\text{H}_2$ , se demuestra mediante difracción de rayos (XRD) por comparación del espectro XRD antes y después de los tratamientos.

Es importante determinar si el oro exhibe una actividad específica o si por el contrario, la actividad antioxidante es una característica general para metales nobles.

Para discutir este punto, es conveniente comparar la actividad del oro con la de otros metales nobles sobre muestras análogas. A fin de efectuar la comparación preparamos de forma análoga a Au/HO-npD, una muestra de nanopartículas de platino soportadas sobre HO-npD (Pt/HO-npD). La actividad de la muestra de Pt/HO-npD puede servir para determinar no sólo las diferencias en actividad entre el material de oro y el de platino sino también en la biocompatibilidad de los dos metales nobles. En la síntesis de la muestra Pt/HO-npD se intentó que la carga final de metal (0.75 % en peso) fuese lo más parecida posible a la del material Au/HO-npD. Imágenes obtenidas mediante microscopía TEM de Au/HO-npD y de Pt/HO-npD muestran que, aunque hay algunas nanopartículas con un tamaño de 20 nm, el tamaño promedio de las nanopartículas metálicas es menor a 2 nm, que está muy cerca del límite de resolución del microscopio electrónico utilizado. La Figura 7.8 muestra algunas imágenes representativas de los dos materiales, en las que se puede observar que ambas muestras contienen pequeñas nanopartículas metálicas muy dispersas sobre la superficie del material HO-npD.

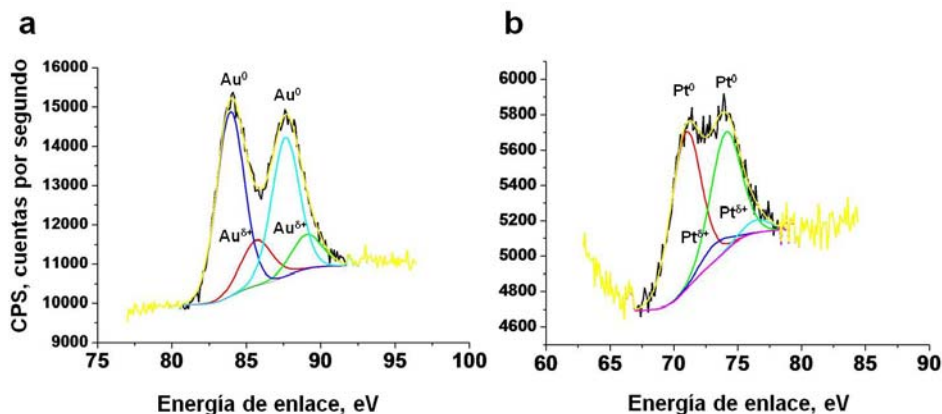


**Figura 7.8.** Imágenes obtenidas mediante microscopía TEM registradas a dos aumentos diferentes para las muestras Au/HO-npD (a) y Pt/HO-npD (b).

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) determinó la presencia de carbono y de los metales correspondientes en las muestras Au/HO-npD y Pt/HO-npD. La calibración de las

intensidades de las señales de los orbitales Au  $4f_{5/2}$  y Pt  $4f_{7/2}$  con respecto al C 1s proporcionó unos valores para los cocientes atómicos Au/C y Pt/C de 0.042 y 0.043% respectivamente. Estos valores son menores a los valores medios obtenidos por análisis químico e indican que la distribución de los metales en la superficie del material es inferior al valor promedio determinado por análisis químico, por lo que debe haber un alto porcentaje de nanopartículas que se encuentren en el interior de agregados que no son accesibles a la radiación XPS. La deconvolución de las señales del Au correspondientes a los orbitales  $4f_{5/2}$  y  $4f_{7/2}$  indica la presencia de una pequeña

población de una especie de oro que debe tener algún tipo de carga positiva ( $\text{Au}^{\delta+}$ ) ya que aparece a energías de enlace más altas (B.E. 85.7 y 89.1 eV) que las señales  $4f_{5/2}$  y  $4f_{7/2}$  del Au (0) (B.E. 84 y 87.7 eV) que son las predominantes. Un tratamiento similar de las señales  $4f_{5/2}$  y  $4f_{7/2}$  del Pt también indica, según lo esperado, que el Pt está casi totalmente reducido como Pt (0). La Figura 7.9 muestra una ampliación de los espectros XPS en la región del Au y del Pt, junto con la deconvolución correspondiente que permite estimar el porcentaje relativo de las especies de Au y Pt.



**Figura 7.9.** Espectros XPS obtenidos para las muestras Au/HO-npD (a) y Pt/OH-npD (b) y la deconvolución correspondiente asumiendo la presencia de dos estados de oxidación.

#### 7.4. Actividad catalítica para descomponer especies de oxígeno reactivas (ROS).

Como comentamos previamente en la introducción, nuestra aproximación inicial consiste en utilizar el material HO-npD como soporte para cruzar la membrana celular. Estas nanopartículas capaces de cruzar la membrana han sido funcionalizadas con nanopartículas de metales nobles que les confiere actividad biocatalítica que no posee el soporte npD inerte. El oro y el platino fueron los metales seleccionados para soportar en las npD debido a que pueden atrapar radicales orgánicos y además muestran una actividad catalítica peroxidasa muy elevada promoviendo procesos reductores y la descomposición de peróxidos.<sup>9, 10</sup> Se pretendía determinar la actividad catalítica de Au/HO-npD y de Pt/HO-npD como antioxidantes intracelulares que neutralice las ROS, que son las principales responsables del daño oxidativo celular.

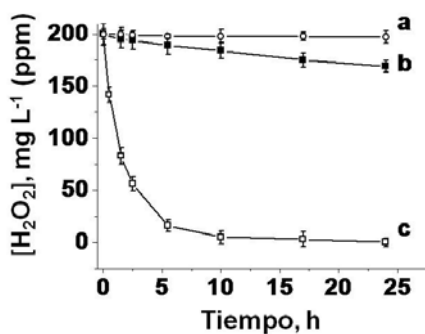
Estudios de laboratorio preliminares habían probado ya la actividad catalítica de Au/HO-npD y de Pt/HO-npD en la descomposición a temperatura ambiente de disoluciones diluidas de peróxido de hidrógeno a pH =7, produciendo oxígeno y agua tal y como expresa la ecuación 7.1.



**Ecuación 7.1.** Descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua y oxígeno.

La importancia de esta actividad catalítica radica en su uso potencial en sistemas biológicos sometidos a estrés oxidativo celular, en los que se produce una acumulación de hidroperóxidos que se forman por reacción de radicales soportados por átomos de carbono con oxígeno molecular, cuando estos radicales escapan de la cadena de transporte electrónico. La mayoría de ROS generados en la célula, producen superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) como producto de reacción. Sin embargo este radical altamente reactivo se puede llegar a convertir en peróxido de hidrógeno, una molécula que no debe estar en el citoplasma celular. Además de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, otros hidroperóxidos orgánicos también se forman en este proceso. Por lo tanto, la descomposición de disoluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de estos hidroperóxidos catalizada por las nanopartículas de metal noble soportadas apoya la posible actividad de Au/HO-npD y de Pt/HO-npD evitando procesos intracelulares indeseables que deriven del estrés oxidativo.

La Figura 7.10 muestra el perfil temporal de la descomposición H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de Au/HO-npD y de Pt/HO-npD. Como puede observarse, ambos materiales son capaces de descomponer disoluciones diluidas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aunque la actividad de Pt/HO-npD sea cerca de nueve veces más alta que la de Au/HO-npD.



**Figura 7.10.** Actividad catalítica de catalizadores de Au y Pt soportados en la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las trazas corresponden a la prueba en blanco en ausencia de catalizador (a), utilizando Au/HO-npD (b), y Pt/HO-npD (d). Condiciones de la reacción: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 200 ppm (5.88 mM), pH 4, temperatura ambiente, y 0.0025 mM de metal.

Tal y como esperábamos teniendo en cuenta los precedentes existentes en la literatura, las nanopartículas de platino son mucho más activas que el oro para descomponer  $H_2O_2$  en disolución acuosa a temperatura ambiente.<sup>23</sup> Sin embargo, los perfiles de descomposición de la Figura 7.10 demuestran que también el material Au/HO-npD presenta cierta actividad en la descomposición  $H_2O_2$ . Normalmente las peroxidasa celulares tienen el papel de descomponer estos hidroperóxidos, pero bajo condiciones de elevado estrés oxidativo, la actividad de las peroxidasa no es suficiente para descomponer la “elevada” concentración de hidroperóxidos presentes en el citoplasma, y se acumulan hasta producir reacciones secundarias indeseables. En estos casos, el uso de antioxidantes es necesario a fin de mantener la homeostasis redox de la célula.

Sin embargo, además de la descomposición de peróxido de hidrógeno, otros parámetros tales como la capacidad para atrapar radicales y la biocompatibilidad, también deben ser considerados a la hora de evaluar un sistema como biocatalizador. Por ello en las secciones siguientes se ha procedido a determinar la biocompatibilidad y la actividad intracelular de estos dos catalizadores.

### **7.5. Biocompatibilidad celular de Au/HO-npD y Pt/HO-npD.**

A fin de establecer la posible utilización como antioxidantes intracelulares de nanopartículas metálicas soportadas en diamante y considerando los usos futuros de estos materiales en biología, realizamos un estudio de la biocompatibilidad usando modelos celulares comunes determinando los siguientes parámetros:

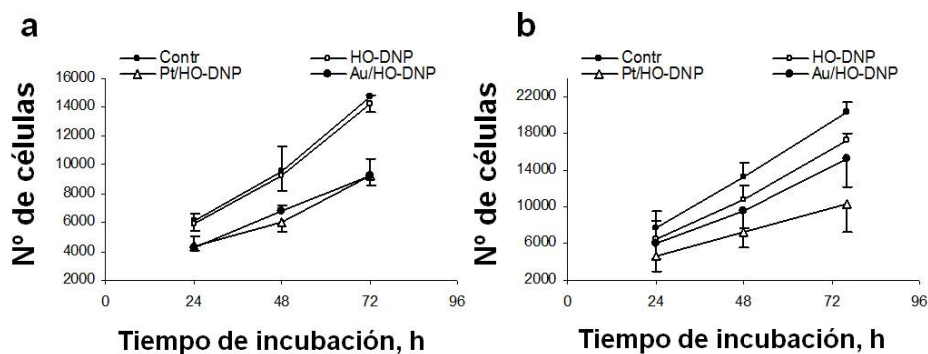
1. Viabilidad de la célula y proliferación.
2. Apoptosis.

Para analizar si el efecto es específico del tipo de célula, se emplearon dos variedades de células en éstos estudios: células de hepatoma humano (Hep3B) y células de carcinoma cervical humano (la variedad de células HeLa).



### 7.5.1. Viabilidad celular y proliferación.

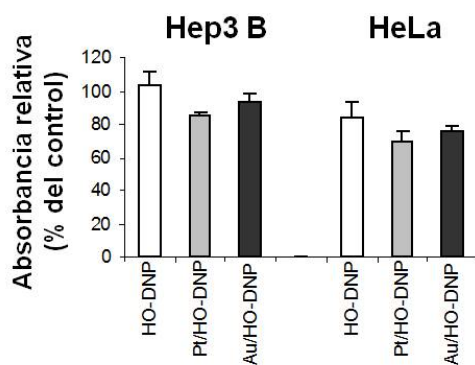
La Figura 7.11 muestra el efecto de Pt/HO-npD y Au/HO-npD y su portador HO-npD en la viabilidad y proliferación de Hep3B y de Células HeLa (Figura 7.11 a y b, respectivamente).



**Figura 7.11.** Determinación de la proliferación celular. Efecto de Pt/HO-npD, de Au/HO-npD y del soporte HO-npD en la proliferación celular en Hep3B (a) y células HeLa (b). El recuento celular a los 3 días realizado por citometría estática, reveló una reducción en la proliferación celular que ya era visible a las 24 h.

Al realizar el conteo de células mediante citometría estática tras 24, 48, y 72 h de incubación, se observan diferencias significativas en la proliferación para ambos materiales y para ambas variedades de células durante el periodo experimental. En ambos casos pasadas 24 h la población celular era más baja que en el control y la proliferación continuó siendo sensiblemente más baja tras 72 h de incubación. En ambas líneas celulares, el efecto de la inhibición ejercido por Pt/OH-npD en la reproducción celular era más fuerte (particularmente para la proliferación de células HeLa), mientras que el material portador (HO-npD) ejerce un efecto en el número de células mucho menor que cuando hay un metal noble soportado. Aunque se observó este efecto en la proliferación ningún material (ni siquiera el portador), parecía afectar de manera dramática sobre la viabilidad celular ya que las células continuaron multiplicándose durante el período evaluado aunque a menor velocidad cuando las nanopartículas de diamante contienen metal noble.

El análisis MTT (análisis colorimétrico para medir la actividad de las enzimas que reducen al bromuro de (3-(4, 5-dimetiltiazol-2-il)-2,5difeniltetrazolio; un tetrazol amarillo) al tinte Formazan (que tiene color púrpura) usado para determinar la viabilidad celular y proliferación,<sup>26</sup> confirmó los resultados obtenidos mediante citometría estática tras 24 h de tratamiento con los dos materiales (Au/HO-npD y Pt/HO-npD) y con el portador (HO-npD). Estos experimentos también fueron realizados en ambas líneas celulares. Los datos obtenidos se muestran en la figura 7.12.



**Figura 7.12.** Análisis MTT de células en crecimiento exponencial después de 24 h de cultivo. Los datos indican que la actividad enzimática no se encuentra suprimida por la presencia de nanopartículas metálicas soportadas sobre el diamante.

En el caso de las células Hep3B, solamente el material Pt/HO-npD tuvo un efecto apreciable sobre la actividad enzimática celular. La absorbancia registrada fue  $85.31 \pm 4.77\%$  comparada con el control (células no tratadas, cuya absorbancia relativa era considerada 100%). La absorbancia registrada en células HeLa resultó ser estadísticamente diferente en el caso de Pt/HO-npD ( $71.3 \pm 5.71\%$  con respecto al control) y en el caso de Au/HO-npD ( $79.02 \pm 3.91\%$  con respecto al control).

Con respecto a la influencia que la presencia de nanopartículas de diamante ejercen sobre la actividad celular, cabe indicar que mantener las nanopartículas en el cultivo celular a través de todo el período de incubación no agrava el efecto sobre la proliferación. Incluso la exposición a las nanopartículas durante los 3 días no induce citotoxicidad. Como se demuestra por análisis MTT y mediante citometría estática para las dos variedades de células empleadas.

### 7.5.2. Apoptosis.

Para ampliar la información sobre la influencia de las nanopartículas sobre el metabolismo y la actividad celular se llevaron a cabo análisis independientes para

determinar si la presencia de Au/HO-npD y de Pt/HO-npD induce el mecanismo de apoptosis de las células. Estos estudios fueron realizados en HeLa y Hep3B. Las células se incubaron en presencia de ambos materiales durante 3 h tras las que se cambió el medio y se determinaron varios parámetros apoptóticos mediante microscopía de fluorescencia y citometría estática después de 24 h del tratamiento. Se empleó la estaurosporina como agente de control positivo para provocar la apoptosis un conocido inhibidor de quinasas (que induce la muerte celular programada).

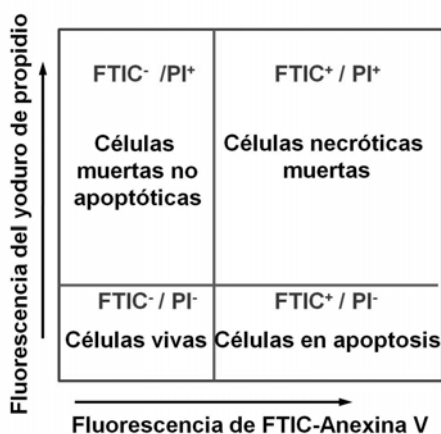
Este estudio se realiza para determinar qué porcentaje de células están vivas, que población se encuentra en pleno proceso de apoptosis, cuantas ya han muerto (necróticas) y cuales están dañadas. La detección de células en proceso de apoptosis se puede realizar mediante citometría de flujo o microscopía de fluorescencia.

La apoptosis es un proceso de muerte celular caracterizado por características morfológicas y bioquímicas que ocurren en diversas etapas. Una vez que está accionado, el mecanismo de apoptosis transcurre con mayor o menor velocidad dependiendo del tipo de célula pero siempre termina con la formación de cuerpos apoptóticos. Una etapa crítica de la apoptosis implica cambios superficiales en las células apoptóticas, que posibilita el reconocimiento y la absorción de estas células por los fagocitos. Se han descrito previamente diversos cambios en la superficie de células apoptóticas, tales como la expresión de sitios de unión de la trombospondina, pérdida de residuos de ácido siálico y exposición de pseudo-fosfolípidos como la fosfatidilserina (PS). Normalmente los fosfolípidos se distribuyen de forma asimétrica entre la pared interna y externa de la membrana plasmática con la fosfatidilcolina y la esfingomiélinina expuesta en la parte externa de la bicapa lipídica, y la fosfatidilserina localizada predominantemente en la capa interna. Se ha descrito la localización de la PS en la superficie externa de la membrana celular en plaquetas activadas y eritrocitos senescentes. Recientemente, se ha demostrado que las células que experimentan apoptosis no cumplen la asimetría normal de fosfolípidos de su membrana plasmática, desplazando la PS a la capa externa de la membrana. Esto ocurre en las fases tempranas de muerte celular, durante las cuales la membrana celular permanece "intacta" pero posee diferente estructura que las membranas celulares normales. Se acepta, por tanto, que la localización exterior de PS se considera un signo útil en la detección de células apoptóticas.

La anexina V pertenece a una familia recientemente descubierta de proteínas, con propiedades anticoagulantes, las anexinas. Estas proteínas han demostrado ser

una herramienta útil en la detección de las células apoptóticas puesto que en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  se unen preferentemente a los fosfolípidos cargados negativamente como la PS y muestran una afinidad mínima por la fosfatidilcolina y la esfingomielina. Estos cambios en la asimetría de la PS, se pueden por tanto, determinar midiendo la anexina V que se une a la membrana celular. Estos cambios en la composición y asimetría de la membrana celular pueden ser detectados incluso antes de que haya un cambio morfológico asociado con la apoptosis y antes de que se haya perdido la integridad de la membrana.

Mediante combinación de isotiocianato de fluoresceína (FITC) con la anexina V es posible identificar y contar las células apoptóticas célula a célula mediante citometría. La coloración simultánea de las células con FITC-anexina V (fluorescencia verde) y con yoduro de propidio (fluorescencia roja), que sólo penetra en células muertas, permite (mediante análisis de dos variables) la discriminación de las células intactas (FITC<sup>-</sup>PI<sup>-</sup>), de las células apoptóticas, necróticas (FITC<sup>+</sup>PI<sup>+</sup>) también denominadas apoptóticas tardías y apoptóticas tempranas (FITC<sup>+</sup>PI<sup>+</sup>) o células en estadios iniciales de apoptosis. Estableciendo unos umbrales o límites de fluorescencia el análisis de doble variable delimita cuatro regiones en las que se clasifican las células en cuatro subpoblaciones.

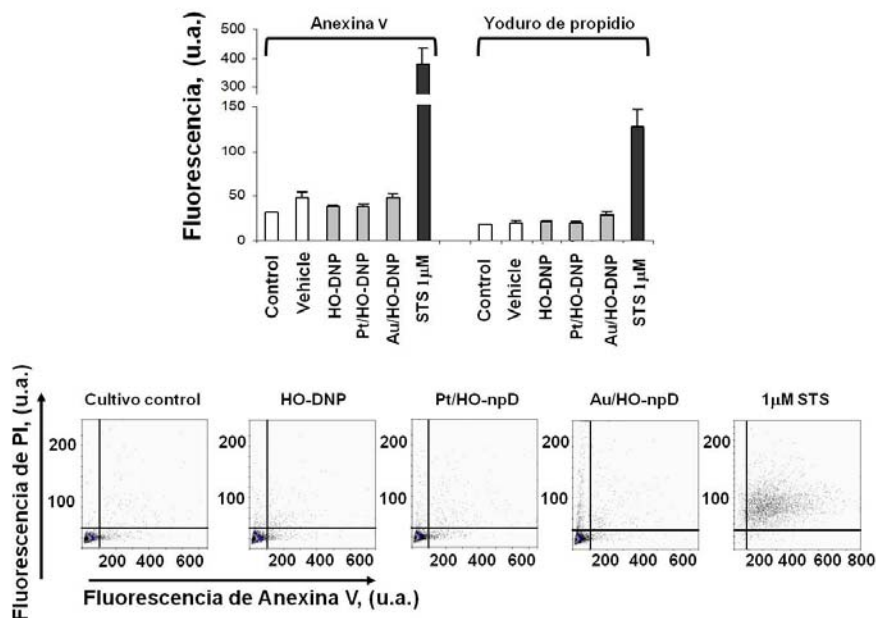


**Figura 7.13.** Esquema de citograma típico que muestra las cuatro subpoblaciones posibles de acuerdo a los posibles resultados para las pruebas con los marcadores fluorescentes FITC-Anexina V y yoduro de propidio.

La Figura 7.13 muestra un esquema del citograma en el que se recogen los diferentes tipos de subpoblación.

En realidad sólo contabilizamos tres poblaciones, ya que el resultado FTIC<sup>-</sup> / PI<sup>+</sup> no es lógico, ya que correspondería a células muertas (donde entra el yoduro de propidio) en las que no se ha producido la apoptosis (donde no se une en conjugado FTIC-Anexina V).

Tras evaluar las cuatro subpoblaciones celulares diferentes el citograma muestra un experimento en el que las células tratadas con estaurosporina 1 M (STS) se tomaron como referencia o control de apoptosis, ya que en este caso el 98 % de las células son apoptóticas comparadas con el 3.7 % observadas en el control negativo (células no tratadas) y el 4.5 % observado en las células incubadas en presencia de HO-npD. Ninguno de los materiales de platino u oro soportado en nanopartículas de diamante, mostró un aumento significativo en la subpoblación celular apoptótica.



**Figura 7.14.** Diagramas del análisis de dos variables de FTIC-Anexina V / PI del cultivo control no tratado, del portador HO-npD, de los materiales con propiedades antioxidantes y de las células tratadas con STS 1 M. El diagrama muestra la existencia de tres subpoblaciones celulares de las cuatro posibles, [(FTIC<sup>-</sup> / PI<sup>-</sup>), (FTIC<sup>-</sup> / PI<sup>+</sup>), y (FTIC<sup>+</sup> / PI<sup>-</sup>)].

En la figura 7.14 se representan los resultados de un análisis de dos variables usando Anexina V y yoduro de propidio (PI) en células HeLa. La Figura 7.14 muestra los histogramas resumiendo los datos de fluorescencia obtenidos para las pruebas, realizadas con anexina V y yoduro de propidio, correspondientes a cada material además de los diagramas del análisis de dos variables.

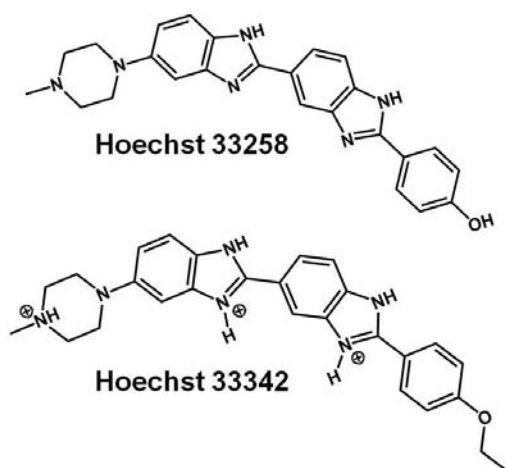
La Tabla 7.1 resume la cuantificación de las medidas de fluorescencia para las pruebas con FITC-anexina V y con yoduro de propidio (PI).

Subpoblación %	Control	HO-npD	Pt/HO-npD	Au/HO-npD	STS
<b>FTIC<sup>-</sup>/ PI<sup>-</sup></b> <b>(normales)</b>	95.96	94.51	93.37	91.36	0.207
<b>FTIC<sup>+</sup>/ PI<sup>+</sup></b> <b>(muertas)</b>	2.73	2.93	3.79	2.98	7.69
<b>FTIC<sup>+</sup>/ PI<sup>+</sup></b> <b>(apoptóticas)</b>	1.1	1.65	1.88	2.27	91.69

**Tabla 7.1.** Porcentajes de cada subpoblación para las células incubadas en presencia o ausencia de nanopartículas.

En el presenta estudio también se determinaron otras características apoptóticas típicas, como la condensación de la cromatina y la fragmentación nuclear.

Para ello se utilizó un marcador nuclear de Hoechst.

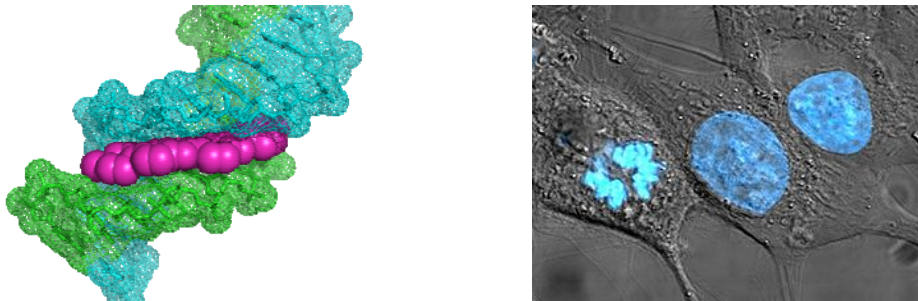


**Figura 7.15.** Estructuras químicas de dos de los marcadores Hoechst más utilizados. Las estructuras difieren en polaridad pero puede observársela estructura común bis-benzimida que les confiere sus propiedades fluorescentes.

Los marcadores de Hoechst son parte de una familia de moléculas fluorescentes que al unirse al ADN sirven para poner en evidencia el ADN en microscopia de fluorescencia.

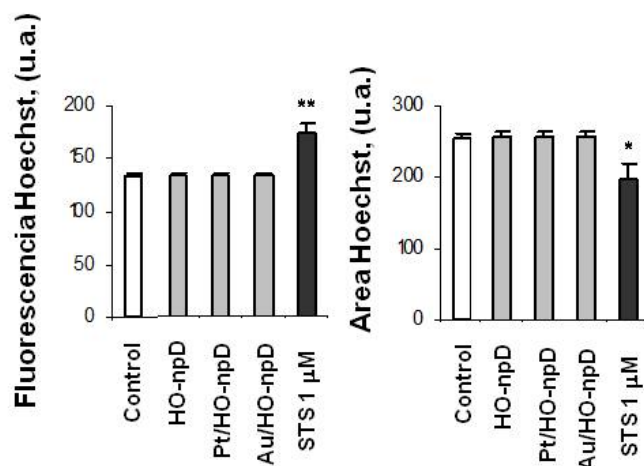
Debido a que estos marcadores fluorescentes se unen al ADN, son también de uso general para visualizar núcleos y mitocondrias. Dos de estas bis-benzimididas más usadas son: Hoechst 33258 y Hoechst 33342 (ver Figura 7.15).<sup>27</sup>

Como la condensación de la cromatina es uno de los procesos iniciales en células que han activado el mecanismo de apoptosis, un incremento de la fluorescencia junto con una disminución del área que emite esa fluorescencia, son indicativos claros de una activación del mecanismo de apoptosis (ver Figuras 7.16).



**Figura 7.16.** (Izquierda) Hoechst (magenta) unido al surco de una cadena de ADN (verde y azul). (Derecha) Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión de células HeLa, con el marcador nuclear fluorescente Hoechst 33258 (azul).

Se cuantificaron tanto la intensidad de fluorescencia de las células como el área que corresponde a la fluorescencia del marcador Hoechst en cada núcleo. Las células tratadas con el agente inductor de apoptosis STS 1 M mostraron un aumento importante en la fluorescencia de Hoechst media ( $173.75 \pm 8.26$  frente al  $132.5 \pm 2.5$  registrado en las células control no tratadas) junto con una disminución del área nuclear ( $198.75 \pm 20.25$  frente al  $255 \pm 6.77$  registrada en el control con células no tratadas). De nuevo ningún material basado en nanopartículas de diamante ejerció ningún efecto significativo sobre estos parámetros observándose la ausencia de condensación de la cromatina (ver Figura 7.17). Para concluir, podemos decir que no se observa ningún incremento en el número de células que experimentan apoptosis, asociado a la exposición de células HeLa o células Hep3B a los materiales Pt/HO-npD, Au/HO-npD o el portador HO-npD.



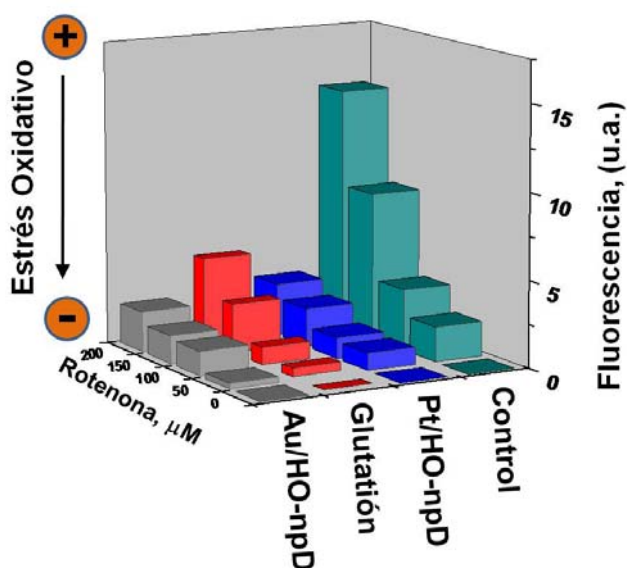
**Figura 7.17.** Diagramas de barras que representan el cambio de morfología nuclear (Fluorescencia de Hoechst media y área nuclear); los datos representados corresponden al VALOR  $\pm$  EROR. Los análisis estadísticos de  $n = 4$  fueron realizados el test t-Student , \* $p < 0.05$  y \*\*  $p < 0.01$ .

### 7.6. Actividad intracelular de nanopartículas metálicas soportadas sobre diamante contra el estrés oxidativo celular.

Con el objetivo de evaluar el potencial antioxidante de nuestros materiales en células vivas, elegimos la línea celular comúnmente utilizada Hep3B, y se promovió la producción de ROS por adición de rotenona, un conocido inhibidor del complejo I mitocondrial.<sup>28-32</sup> La rotenona aumenta la concentración de ROS y genera en la célula condiciones análogas a las que se encuentran en diversos contextos patofisiológicos del estrés oxidativo. El nivel intracelular de ROS se determinó usando un procedimiento patrón, que consiste en medir la fluorescencia intracelular del diacetato de 2, 7-diclorodihidro fluoresceína (DCFH-DA).<sup>33-35</sup> La oxidación de esta sonda fluorescente inducida por las ROS conlleva la desaparición de su fluorescencia. Por lo tanto, teñir las células con este fluorocromo y medir la intensidad relativa de emisión bajo diferentes condiciones oxidativas, es un método comúnmente usado para cuantificar la concentración intracelular relativa de ROS. La actividad antioxidante de Au/HO-npD y de Pt/HO-npD fue probada para cuatro niveles de ROS generados por adición de concentraciones crecientes de rotenona (25, 50, 100, y 200  $\mu$ M). Estas concentraciones



se corresponden con diferentes niveles de estrés oxidativo en la célula. Las células se incubaron en presencia de los materiales durante 3 h. El análogo de la fluoresceína fue añadido al medio en el minuto 30, antes de lavar las células tres veces con disolución tampón fosfato (PBS). Estudios anteriores habían demostrado que en las concentraciones empleadas en los análisis, la presencia de npD no ejerce ninguna influencia en la biocompatibilidad y la viabilidad de esta línea celular.<sup>7</sup> Para poner en contexto la actividad antioxidante del metal soportado sobre diamante, se utilizaron glutatión y el material HO-npD, como controles. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.18.



**Figura 7.18.** Efecto de Au/HO-npD, de Pt/HO-npD y del glutatión en la inhibición de ROS inducida por rotenona. Diagrama de barras que muestra la fluorescencia de DCFH en células Hep3B.

Como puede observarse en la Figura 7.18, la muestra HO-npD que carece de metal noble no muestra actividad antioxidante perceptible. En cambio, se observó una reducción significativa de los niveles de ROS cuando las nanopartículas metálicas soportadas sobre diamante estaban presentes en el cultivo celular. El efecto antioxidante de las nanopartículas no es lineal sino que es más mayor para altas concentraciones de ROS. Esto es un efecto claramente positivo, ya que altas concentraciones de ROS son las más perjudiciales para la célula y la presencia de altas concentraciones de estas especies constituye una característica observada en muchas patologías. Estos resultados indican que los materiales Au/HO-npD y Pt/HO-npD podrían actuar como antioxidantes empleados podrían ser beneficiosos para el

tratamiento del estrés oxidativo donde hay una producción elevada de ROS. Es importante hacer notar que los datos obtenidos demuestran que, para altas concentraciones de ROS, la actividad catalítica como antioxidantes de las nanopartículas metálicas es mayor a la que ejerce el glutatión, un antioxidante celular típico comúnmente empleado como referencia en este tipo de estudios.<sup>12, 13, 16</sup> El material Au/HO-npD parece ser el más activo de todos los compuestos estudiados, probablemente porque combina actividad peroxidasa y una elevada capacidad de atrapar radicales de carbono según se describe en la literatura.<sup>9, 10</sup> Los datos disponibles sugieren que la actividad antioxidante dentro de las células proviene de la combinación de las npD como portadores para cruzar la membrana celular y su capacidad para estabilizar e introducir pequeñas nanopartículas metálicas, junto con la actividad antioxidante intrínseca de los metales nobles, que promueven la descomposición de las ROS. En vista de la actividad antioxidante y de biocompatibilidad del material Au/HO-npD, este compuesto presenta mejores propiedades que la muestra Pt/HO-npD. Sin embargo, ambos nanomateriales han demostrado una capacidad antioxidante notable siendo más eficaces que el antioxidante celular natural (glutatión).

### 7.7. Conclusiones.

En este capítulo hemos demostrado que la reacción de Fenton es un pretratamiento ventajoso para activar químicamente nanopartículas de diamante puesto que produce además de la desaparición de materia carbonosa amorfa, la desagregación de las npD, la reducción del tamaño medio de partícula y un aumento en la población de grupos hidroxilo superficiales, que produce un incremento de su solubilidad en agua. Mediante la funcionalización covalente del material HO-npD con una sonda fluorescente, hemos demostrado que este tipo de nanopartículas se incorporan en el interior de células HeLa y que algunas incluso alcanzan el núcleo celular. Puesto que los estudios anteriores usando npD, no han observado la entrada de las nanopartículas en núcleos de células, es muy probable que en nuestro caso, la internalización nuclear derive de las características especiales, introducidas como consecuencia del pretratamiento Fenton. Además este tratamiento químico produce un material biocompatible como se determina tras incubación de 72 h.

Hemos preparado y caracterizado pequeñas nanopartículas de oro y de platino soportadas sobre nanopartículas de diamante. Estas muestras que son capaces de

cruzar la membrana celular, son notablemente biocompatibles y no incrementan la mortalidad de la célula. Estas nanopartículas metálicas soportadas tienen actividad antioxidante y poseen utilidad contra el estrés oxidativo celular inducido. La muestra más prometedora que tiene la actividad peroxidasa más alta y una mejor biocompatibilidad es la que contiene oro. Con respecto a otros soportes utilizados como vehículo de introducción en células, el material HO-npD presentaría las ventajas de no ser citotóxico, poder funcionalizarse con diversas reacciones orgánicas y permitir un alto grado de funcionalización de moléculas bioactivas.

### 7.8. Referencias bibliográficas

- [1] A. Krueger. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1382–1390.
- [2] A. M. Schrand, H. Huang, C. Carlson, J. J. Schlager, E. Osawa, S. M. Hussain, L. Dai, L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 2–7.
- [3] Y. Shu-Jung, K. Ming-Wei, C. Huan-Cheng, C. Kuan-Ming, Y-C. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17604–17605.
- [4] O. Faklaris, D. Garrot, V. Joshi, F. Druon, J. P. Boudou, T. Sauvage, P. Georges, P. A. Curmi, F. Treussart. *Small.* **2008**, 4, 2236–2239.
- [5] F. Chi-Cheng, L. Hsu-Yang, C. Kowa, L. Tsong-Shin, W. Hsiao-Yun, L. Po-Keng, E. Pei-Kuen, T. Pei-Hsi, C. Huan-Cheng, W. Fann. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, 104, 727–732.
- [6] Wee, T.-L.; Mau, Y.-W.; Fang, C.-Y.; Hsu, H.-L.; Han, C.-C.; Chang, H.-C. *Diamond Relat. Mater.* **2009**, 18, 567–573.
- [7] Martin, R.; Alvaro, M.; Herance, J.-R.; Garcia, H. *ACS Nano.* **2010**, 4, 65–74.
- [8] Martin, R.; Heydorn, P.-C.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4505–4514.
- [9] Alvaro, M.; Aprile, C.; Corma, A.; Ferrer, B.; Garcia, H. *J. Catal.* **2007**, 245, 249–252.
- [10] Aprile, C.; Boronat, M.; Ferrer, B.; Corma, A.; Garcia, H. Radical Trapping by Gold Chlorides Forming Organogold Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8388–8389.
- [11] Hayes, J. D.; Flanagan, J. U.; Jowsey, I. R. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **2005**, 45, 51–88.
- [12] Hayes, J. D.; McLellan, L. I. *Free Radical Res.* **1999**, 31, 273–300.
- [13] Meister, A. *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 9397–9400.
- [14] Rushmore, T. H.; Morton, M. R.; Pickett, C. B. *J. Biol. Chem.* **1991**, 266, 11632–11639.
- [15] Valko, M.; Rhodes, C. J.; Moncol, J.; Izakovic, M.; Mazur, M. *Chem.-Biol. Interact.* **2006**, 160, 1–40.
- [16] Wu, G. Y.; Fang, Y. Z.; Yang, S.; Lupton, J. R.; Turner, N. D. *J. Nutr.* **2004**, 134, 489–492.
- [17] Antonov, L.; Gergov, G.; Petrov, V.; Kubista, M.; Nygren, J. *Talanta* **1999**, 49, 99–106.

- [18] Khairutdinov, R. F.; Serpone, N. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 2602–2610.
- [19] Sokolova, V.; M., E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 1382–1395.
- [20] Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. *Catal. Lett.* **1997**, 44, 83–87.
- [21] Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, 36, 153–166.
- [22] Tsubota, S.; Cunningham, D. A. H.; Y. Bando, Y.; Haruta, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 91, 227–235.
- [23] Navalon, S.; Martin, R. M. ; Alvaro, M. ; Garcia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, DOI: 10.1002/anie.201003216.
- [24] Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Revs.* **2008**, 37, 2096–2126.
- [25] Corma, A.; Garcia, H. Eds.; Wiley & Sons: Weinheim, Germany, 2008.
- [26] Mossman, T. *J. Immunol. Meth.* **1983**, 65, 55–63.
- [27] Hawley, Robert C.; Teresa S. Hawley (2004). *Flow Cytometry Protocols (Methods in Molecular Biology (Clifton, N.J.), V. 263)*. Totowa, NJ: Humana Press.
- [28] Dugan, L. L.; Sensi, S. L.; Canzoniero, L. M. T.; Handran, S. D.; Rothman, S. M.; Lin, T. S.; Goldberg, M. P.; Choi, D. W. *J. Neurosci.* **1995**, 15, 6377–6388.
- [29] Garciaruiz, C.; Colell, A.; Morales, A.; Kaplowitz, N.; Fernandezchecha, J. C. *Mol. Pharmacol.* **1995**, 48, 825–834.
- [30] QuilletMary, A.; Jaffrezou, J. P.; Mansat, V.; Bordier, C.; Naval, J.; Laurent, G. *J. Biol. Chem.* **1997**, 272, 21388–21395.
- [31] Sherer, T. B.; Betarbet, R.; Testa, C. M.; Seo, B. B.; Richardson, J. R.; Kim, J. H.; Miller, G. W.; Yagi, T; Matsuno-yagi, A; Greenamyre, T. *J. Neurosci.* **2003**, 23, 10756–10764.
- [32] Sherer, T. B.; Kim, J. H.; Betarbet, R.; Greenamyre, J. T. *Exp. Neurol.* **2003**, 179, 9–16.
- [33] Afri, M.; Frimer, A. A.; Cohen, Y. *Chem. Phys. Lipids.* **2004**, 131, 123–133.
- [34] Brubacher, J. L.; Bols, N. C. *J. Immunol. Methods.* **2001**, 251, 81–91.
- [35] Yang, H. W.; Hwang, K. J.; Kwon, H. C.; Kim, H. S.; Choi, K. W.; Oh, K. S. *Hum. Reprod.* **1998**, 13, 998–1002.









# PARTE EXPERIMENTAL

## **CAPÍTULO 8. Procedimiento experimental:**

Síntesis de compuestos y técnicas utilizadas en la preparación y caracterización de los mismos.

**8.1. Técnicas de caracterización.**

**8.2. Procedimientos experimentales generales.**

**8.3. Preparación de DPA-SWCNT.**

**8.4. Preparación de AZX-SWCNT.**

**8.5. Preparación de Ru-SWCNT.**

**8.6. Funcionalización de nanopartículas de diamante (HO-npD).**

**8.7. Preparación de catalizadores.**

**8.8. Pruebas catalíticas.**

**8.9. Medidas de potencial Zeta.**

**8.10. Resonancia paramagnética electrónica (EPR).**

**8.11. Experimentos EPR con la sonda PBN.**

**8.12. Preparación de los catalizadores bioactivos de oro y platino Au/HO-DNP y Pt/HO-DNP.**

**8.13. Test de descomposición de agua oxigenada.**

**8.14. Experimentos en células.**

---



## **8.1. Técnicas de caracterización.**

### **8.1.1 Análisis químicos.**

Los análisis elementales cuantitativos de combustión de C, H y N se llevaron a cabo en un analizador elemental Fisons EA 1108 CHNS-O.

### **8.1.2 Difracción de Rayos-X (DRX).**

Los espectros de Rayos X se registraron utilizando un difractómetro PHILIPS X'PERT PW 3719 equipado con un polarizador de grafito, rendijas automáticas, una superficie total de barrido constante de 14 mm, portamuestras giratorio y un detector proporcional. Para registrar los difractogramas se utilizó la radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ ) y una potencia de excitación de 2 KW. La velocidad angular del goniómetro fue de  $0.02^\circ \cdot s^{-1}$ , siendo el intervalo usual de barrido de  $2\theta = 2-40^\circ$ .

### **8.1.3 Espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano de reflectancia difusa.**

La absorción en el UV-Vis-NIR corresponde a la región del espectro electromagnético comprendida entre 200 y 800 nm para la zona UV-Vis y a partir de 800 hasta 4000 nm para la radiación del infrarrojo cercano. Esta espectroscopía ofrece información sobre la diferencia de energía entre los orbitales frontera produciendo saltos electrónicos (espectro electrónico). Esta información está relacionada con la estructura molecular.

Las medidas de espectroscopía por reflectancia difusa UV-Vis-NIR de las muestras sólidas se realizaron en un espectrofotómetro Cary 5 Varian. El estudio por reflectancia difusa de los sólidos opacos se realizó utilizando una esfera integradora, obteniéndose espectros cuya intensidad viene expresada en unidades de reflectancia (R) en tanto por cien, tomando como 100% la reflectancia del  $BaSO_4$  en todo el rango de longitudes de onda. El espectro de absorción se obtiene representando  $1/R$ , o bien la función Kubelka-Munk ( $F(R) = (1-R)^2/2R$ ), frente a la longitud de onda.

Las medidas de espectroscopía UV-Vis de las muestras orgánicas en disolución se realizaron en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2101 PC utilizando cubetas de cuarzo y ajustando el cero de absorción con el disolvente puro.

#### **8.1.4 Espectroscopía IR**

La absorción en el IR se produce por interacción de la radiación incidente con los niveles vibracionales de las moléculas. La intensidad de la absorción depende de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar. Los espectros FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Nicolet Impact 410 usando pastillas de KBr comprimidas a 2 Ton  $\text{cm}^{-2}$  durante 2 minutos.

#### **8.1.5 Espectroscopía Raman**

La Espectroscopía FT-Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de los materiales analizados e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que en general no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva. Los espectros de Raman se registraron en un espectrofotómetro Renishaw Invia Raman Microscope midiendo la emisión a  $180^\circ$ . Para la excitación de las muestras se utilizó la línea 514.5 nm de un láser de diodo refrigerado por aire Renishaw (HPNIR) con un detector CCD refrigerado por Peltier. La potencia del láser sobre las muestras fue de 15 o 30 mW. La resolución espectral fue de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y el número de acumulaciones osciló entre 800 y 4000, con tiempos de registro variando entre 30 minutos y 2 horas.

#### **8.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, dando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de imágenes que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar la morfología de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales características del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Las muestras fueron caracterizadas por un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5410 a 20 KV. Para la preparación de las muestras, éstas se adhirieron sobre un soporte portamuestras que se recubre con una cinta adhesiva conductora de doble cara y se metalizaron con una fina capa de oro mediante pulverización catódica con el objeto de hacer la superficie conductora.

### **8.1.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Los análisis de las muestras de nanotubos de carbono se realizaron trabajando en campo claro empleando un microscopio Philips-CM10 a 100 kV. Para la preparación de las muestras se depositó una gota de una suspensión del material en agua sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta con una película de grafito.

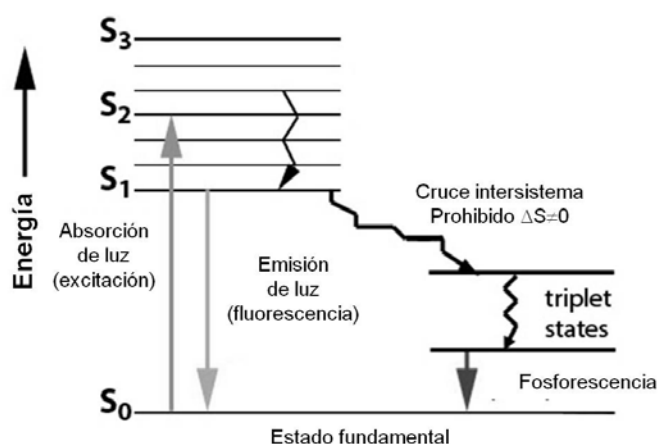
### **8.1.8 Espectroscopía de RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .**

La resonancia magnética nuclear es un método espectroscópico basado en las propiedades magnéticas de los núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , ambos con número cuántico de spin  $1/2$ . Los espectros de RMN de muestras en disolución se registraron en un espectrofotómetro Bruker AV-300 de 300 MHz, utilizando disolventes deuterados y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Los valores de desplazamiento químico  $\delta$  se indican en la escala de ppm y los valores de acoplamiento en Hz.

### 8.1.9 Fotólisis de destello láser (FDL)

La técnica de FDL fue desarrollada a finales de la década de los 70 y consiste en la observación, por medio de espectroscopía de absorción o emisión, de un estado excitado o intermedio de reacción que ha sido generado mediante un pulso intenso de radiación láser. Típicamente la concentración de especies y estados excitados que se generan en un pulso está en el rango de microsegundos. Estos intermedios sufren procesos fotoquímicos o fotofísicos primarios tras su generación. Los fenómenos fotoquímicos incluyen reacciones de desactivación de los estados excitados y/o atrapamiento de los intermedios con sustratos que conducen a la formación de productos. Los mecanismos fotofísicos incluyen la conversión interna, cruce intersistema y la transferencia de energía. El diagrama de Jablonski resume los eventos que puede

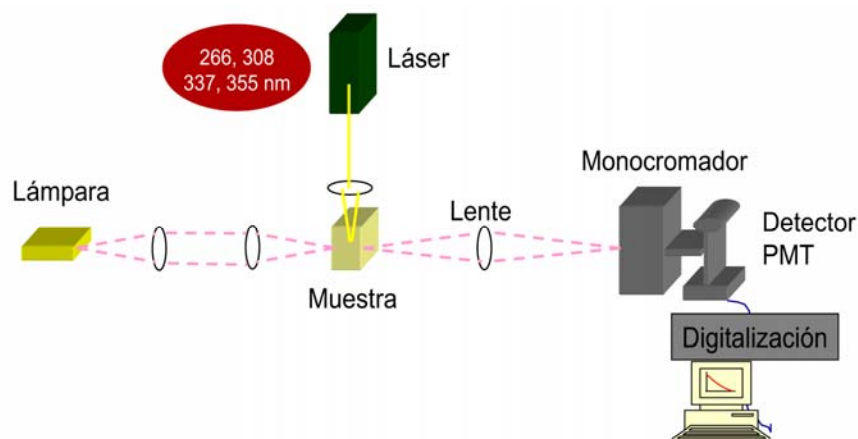
sufrir una molécula tras absorción de luz (Esquema 8.1).



**Esquema 8.1.**

Diagrama de Jablonski indicando los procesos que pueden tener lugar tras la absorción de un fotón.

El sistema de detección mediante absorción está constituido por una lámpara de xenón, un monocromador y un fotomultiplicador. Los pulsos de láser son dirigidos, mediante espejos dicróicos y prismas de cuarzo, de manera que impacten en la región de la muestra donde está focalizado el sistema de detección. Dependiendo de que se trate de un experimento por transmisión o por reflectancia difusa la geometría de la superficie de la muestra, del láser incidente y de la luz del sistema de detección varían. La muestra se encuentra en una celda de cuarzo. Tanto el tipo de celda, el soporte para la misma como la disposición del sistema de detección varían dependiendo de que las muestras sean líquidas o sólidas (ver Esquema 8.2).



**Esquema 8.2.** Esquema de un sistema de FDL.

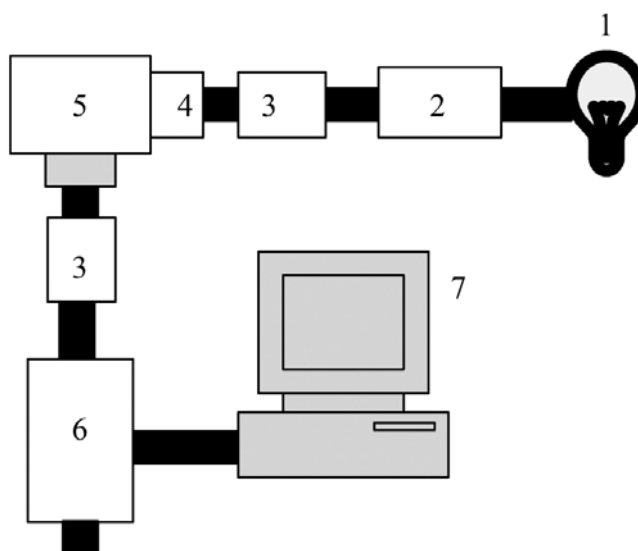
Los experimentos de la fotólisis de destello laser (FDL) fueron realizados con un sistema de LuzChem LFP-111 usando el tercer armónico de un laser de Nd/YAG (Minilite-II, 355 nm, fwhp de 7 ns, 5 mJ por pulso) como fuente de excitación. Las muestras fueron diluidas hasta una absorbancia de 0.3 unidades y colocadas en cubetas de 1 x 1 cm selladas con septum. Las muestras fueron purgadas con N<sub>2</sub> o con O<sub>2</sub> al menos durante 15 minutos antes de realizar las medidas. Los estudios de la emisión NIR fueron realizados usando un detector Hamamatsu NIR refrigerado (-62 °C) trabajando a 900 V acoplado con un monocromador de rejilla controlado por ordenador. Para la excitación se utilizó el cuarto armónico (266 nm, fwhh de 7 ns, 50 mJ por pulso) o un laser de Nd/YAG o un OPO Nd/YAG de 540 nm (fwhh de 7 ns, 40 mJ por pulso). Las disoluciones se midieron en cubetas del cuarzo Suprasil de 1 x 1 cm<sup>2</sup> selladas con septum. Las disoluciones se purgaron con N<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> por lo menos durante 15 minutos antes de realizar las medidas. El sistema se controla con el programa LuzChem LFPv3 desde un PC.

#### 8.1.10 Medidas de fluorescencia.

La fluorescencia es una técnica espectroscópica muy sensible (límites de detección del orden de partes por billón) capaz de detectar especies transitorias de moléculas que pueden absorber radiación electromagnética. Es una técnica muy útil para elucidar el mecanismo de fotodegradación de fármacos. Ofrece la posibilidad de

medir espectros de fluorescencia en estado estacionario y resuelto en el tiempo, dando información sobre la evolución del estado excitado de la molécula bajo estudio. Las especies transitorias que permite detectar son los estados excitados singlete

Un espectrómetro de fluorescencia consta de una lámpara de excitación, que puede ser de Xenón o Mercurio, la cual genera un haz que atraviesa la muestra. Se puede seleccionar la longitud de onda de excitación gracias a la existencia de un monocromador. La muestra, tras ser excitada, emite luz en todas las direcciones, pero se registra la emisión perpendicular al haz de excitación, para evitar la monitorización de posibles interferencias derivadas de este haz. Finalmente, la señal llega a un fotomultiplicador, y de ahí se monitoriza a la pantalla del ordenador. Si se desea registrar espectros de excitación, también puede fijarse la longitud de onda de emisión, gracias a la existencia de un segundo monocromador de emisión. En la Esquema 8.# se muestran los componentes de un espectrómetro de fluorescencia.



**Esquema 8.2.** Esquema de un espectrómetro de fluorescencia: 1. Lámpara de excitación, 2. Monocromador de excitación, 3. Polarizador, 4. Contador de fotones, 5. Cámara para la muestra, 6. Monocromador de emisión, 7. Ordenador.

Los espectros de fluorescencia de estado estacionario fueron registrados en un espectrofluorímetro PTI usando cubetas Suprasil de cuarzo después de purgar las



muestras con nitrógeno durante al menos 15 minutos antes de realizar los experimentos. Las medidas de fluorescencia en tiempo resuelto fueron llevadas a cabo por recuento individual de fotones emitidos usando un módulo PTI EasyLife y diodos como fuente de excitación. Se usaron filtros neutros de densidad para atenuar la respuesta en el rango requerido. La velocidad de respuesta del equipo se determinó usando una cubeta que contenía lana de vidrio como dispersor. El programa incluido en el equipo fue el utilizado para realizar los ajustes de las curvas para la determinación de los tiempos de vida.

#### **8.1.11. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).**

Los espectros XPS fueron registrados con un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150 9MCD usando una fuente de rayos-X no monocromática (Al y Mg) trabajando a 200 W. Las muestras fueron comprimidas en un pequeño disco y evacuadas en el pre-compartimento del espectrómetro a  $10^{-9}$  mbar. Las relaciones de intensidad de los componentes fueron obtenidos del área de la señal correspondiente tras la substracción del fondo mediante un ajuste no lineal tipo Shirley y corregidos por la función de transmisión del espectrómetro. El software Casa fue utilizado en la cuantificación y tratamiento de los espectros. La energía de enlace (BE) de las señales fue corregida por el efecto de carga.

### **8.2. Procedimientos experimentales generales.**

#### **8.2.1. Purificación de SWCNT comerciales.**

1 g de nanotubos de carbono comerciales de pared simple obtenidos mediante HiP<sub>CO</sub> (monóxido de carbono a alta presión) se suspendió en 500 ml de una disolución de HNO<sub>3</sub> 3M a 120°C durante 12 h. Pasado el tiempo de reacción la suspensión fue diluida con agua destilada y se dejó reposar hasta que la mezcla alcanzó la temperatura ambiente. El exceso de ácido se eliminó realizando cinco ciclos consecutivos de centrifugación-redispersión con agua Milli-Q hasta que el valor de pH del sobrenadante fuera neutro. Finalmente, una suspensión de los nanotubos purificados en agua Mili-Q fue sometida a liofilización durante una noche para obtener el material en polvo. Este procedimiento elimina todas las partículas del catalizador utilizado en la síntesis de los

nanotubos que contaminan la muestra comercial. La eficacia del proceso fue confirmada por análisis termogravimétrico TG que demuestra la combustión completa del material tras la purificación indicando que la muestra sólo contiene carbono. El sólido negro obtenido fue utilizado como el material de partida para los procedimientos siguientes.

### **8.2.2. Corte / Oxidación química de SWCNT.**

Los nanotubos de carbono de pared simple obtenidos mediante el método HiP<sub>CO</sub> purificados según se describe en el apartado anterior fueron cortados/oxidados por un proceso de ultrasonificación / calentamiento usando una mezcla de ácidos. Una disolución ácida que consistía en una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96% y de HNO<sub>3</sub> al 30% 3:1 (vol./vol.) fue preparada inmediatamente antes de uso. Entonces, 150 mg de SWCNT purificados se sonicaron a 60 °C en 8 ml de la mezcla ácida durante 45-60 minutos. Después de este tiempo, se realizan varios ciclos de centrifugación-redispersión en el agua de Milli-Q hasta que el pH del sobrenadante fue neutro. Finalmente la suspensión fue liofilizada para obtener como residuo sólido los SWCNT cortos. La longitud media de los SWCNT cortos estimada por TEM fue de 500 nm.

### **8.2.3. Síntesis de SWCNT funcionalizados con grupos mercaptoetilamida (SH-SWCNT).**

El tratamiento de SWCNT para transformar los grupos ácido carboxílico en los cloruros de acilo fue realizado después de la purificación y corte del sólido comercial de SWCNT. La muestra resultante (500 mg) primero se sonica en 60 ml de DMF anhidro para generar una suspensión homogénea y el cloruro de oxalilo (1.5 ml) se añade posteriormente gota a gota a la suspensión de SWCNT a 0°C bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. La mezcla se agitó a 0°C durante 2 h y después dos horas más a temperatura ambiente. Finalmente, la temperatura se llevó al 70 °C, y la mezcla se agitó durante una noche. Para eliminar el exceso de cloruro de oxalilo, la muestra resultante de la cloración fue aislada por filtración con una membrana de PTFE (tamaño del poro 0.2 µm) y entonces re-dispersado en 60 ml de DMF anhidro. La muestra funcionalizada con grupos mercaptoetilamida se obtuvo agregando una solución en DMF de aminoetanotiol a la dispersión de SWCNT-COCl tras calentar durante una noche con agitación magnética a

90 °C. La muestra fue purificada mediante ciclos consecutivos de centrifugación / redispersión y liofilización final.

#### **8.2.4. Tratamiento de Fenton aplicado para la purificación de nanopartículas de diamante.**

La muestra de npD comerciales (1 g) obtenida directamente de la casa comercial Aldrich® (*Diamond nanopowder*, +95 %, ref: 636444) se suspendió en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100 ml) en un vaso de precipitados de 500 ml. A esta suspensión se añadió lentamente ácido sulfúrico concentrado (5 a 10 ml) hasta obtener pH 3-4. Se añade poco a poco el FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O (20 g) como fuente de Fe<sup>2+</sup>. La sal debe añadirse lentamente mientras se observa la evolución de gases. Si la temperatura sube de 35 °C es conveniente refrigerar la reacción con hielo o pequeñas cantidades de nitrógeno líquido para evitar la descomposición térmica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (Precaución: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un oxidante fuerte. La reacción de Fenton a las altas concentraciones utilizadas es muy exotérmica y ocurre con evolución de calor y gases. El proceso tiene que realizarse en una vitrina con buena ventilación y usando los elementos de seguridad personal apropiados para evitar riesgos. Esta mezcla se sonica en el baño de ultrasonidos refrigerado y se mantiene entre 1-5 °C durante 5 h. Durante los 30 minutos iniciales, la solución adquiere un color verde/amarillo, indicativo de la oxidación del hierro. Se pueden añadir cantidades adicionales de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mientras que la suspensión se mantenga amarillenta. Este ciclo que consiste en la adición de reactivos oxidantes junto con sonicación se puede repetir, permitiendo que el ciclo final ocurra durante más tiempo (una noche sin sonicación) a fin de asegurar la descomposición completa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La muestra que se indica como HO-npD fue obtenida utilizando estas cantidades de FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ejecutando dos ciclos consecutivos (adición de reactivo) - (sonicación). La muestra cuyo FT-IR se muestra en la Figura 5.2 (espectro b) y denominada como “tratada con condiciones moderadas de Fenton” se obtuvo utilizando 10 g de FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O, 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y 50 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un único ciclo de sonicación.

Un tratamiento análogo de Fenton usando una muestra comercial de nanotubos de pared única HiP<sub>CO</sub> SWCNT (Carbolex®, 100 mg) utilizando Fe(SO<sub>4</sub>).7 H<sub>2</sub>O (500 mg), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 ml) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 ml, 30 w/w %) a 1-5 °C en sonicación durante 1 h llevó a la desaparición de la morfología y de las características de los SWCNT. Así, mediante TEM (sistema Philips CM300 FEG con un voltaje de funcionamiento de 100 kV

usando una rejilla de cobre revestida de carbono como soporte) muestra la formación de partículas carbonosas amorfas con la ausencia casi completa de nanotubos. Asimismo, la espectroscopia Raman (microscopio RENISHAW in Via, con excitación laser procedente de un diodo de 785 nm y realizando un promedio de 10 barridos de diversas áreas del sólido negro) no exhibía el modo de vibración radial característico de SWNT que aparece aproximadamente entre 180-250  $\text{cm}^{-1}$ . Estos datos indican que en contraste con las nanopartículas de diamante, los SWCNT no resisten el tratamiento de Fenton en las condiciones descritas.

En el caso de npDs, después del tratamiento de Fenton, las suspensiones fueron diluidas con agua destilada y se dejaron reposar hasta alcanzar temperatura ambiente. El exceso de ácido se eliminó mediante cinco ciclos consecutivos de centrifugación-dispersión con agua de Milli-Q. Las nanopartículas de diamante sedimentan en la parte inferior del tubo de centrifuga bajo estas condiciones. El valor de pH del sobrenadante en el quinto ciclo de centrifugación-dispersión fue neutro. Finalmente, las npDs tratadas fueron sometidas durante una noche a liofilización para obtener un material en forma de polvo pardo. Las muestras de HO-npD obtenidas usando las concentraciones más altas de reactivos y bajo condiciones más drásticas fueron utilizadas como el material de partida para las síntesis siguientes.

### **8.3. Preparación de DPA-SWCNT.**

#### **8.3.1. Preparación del compuesto 1 (DPA):**

Una mezcla de 9,10-dibromoantraceno (6.04 g, 18 mmol), ácido 4-vinilfenil borónico (7.98 g, 54 mmol), carbonato potásico molido (8.292 g, 108 mmol) y los complejos de paladio  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  :  $\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2$  (108.8:30.6 mg, 0.12:0.06 mmol, 1 mol Pd%) en tolueno anhidro (300 mL) se agitó magnéticamente a reflujo (110 °C) durante 48 h bajo atmósfera de nitrógeno. Después, la suspensión se filtró a vacío mientras permanecía caliente y el disolvente se eliminó con rotavapor, permitiendo una evaporación prolongada para eliminar el estireno que pudiera haberse formado. El crudo de reacción se extrae con la mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{H}_2\text{O}$ . La fase orgánica se recogió y se secó con  $\text{MgSO}_4$  anhidro. El  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se eliminó a presión reducida obteniendo un sólido con un color muy intenso amarillo/verde (6.28 g, 16.4 mmol, 91%).

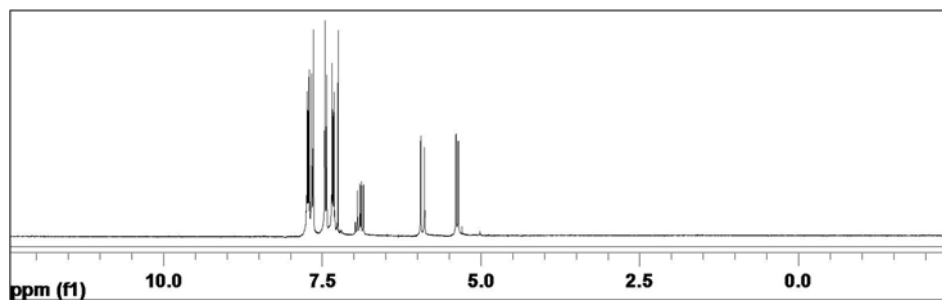
**RMN  $^1\text{H}$**   $\delta$  H (ppm, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.75 (4H, dd,  $J$ ) 4 Hz, 7 Hz), 7.65 (4H, d,  $J$ ) 8 Hz), 7.45 (4H, d,  $J$ ) 8 Hz), 7.30 (4H, dd,  $J$ ) 4 Hz, 7 Hz), 6.90 (2H, dd,  $J$ ) 11 Hz, 18 Hz), 5.90 (2H, d,  $J$ ) 18 Hz), 5.40 (2H, d,  $J$ ) 11 Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**   $\delta$  C (ppm, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 136.7 (2C), 134.9, 134.8, 129.7, 128.0, 125.1, 124.4, 123.2, 112.3.

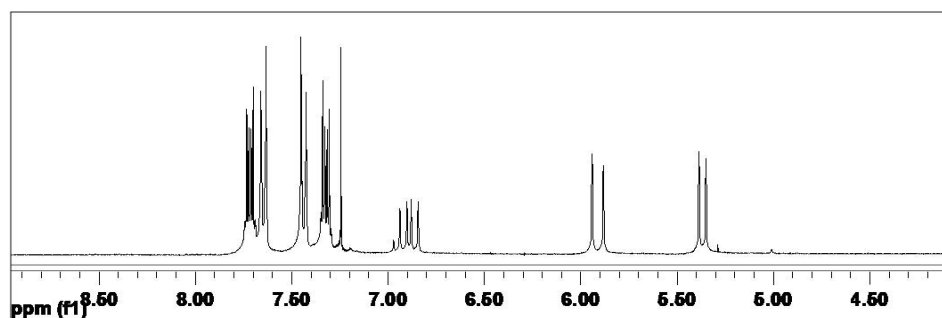
**IR** (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1668, 1627, 1508, 1438, 1392, 1110, 1029, 991, 941, 908, 875, 829.

**MS**:  $m/z$  382 Experimental. Calculado para  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}$  (382)

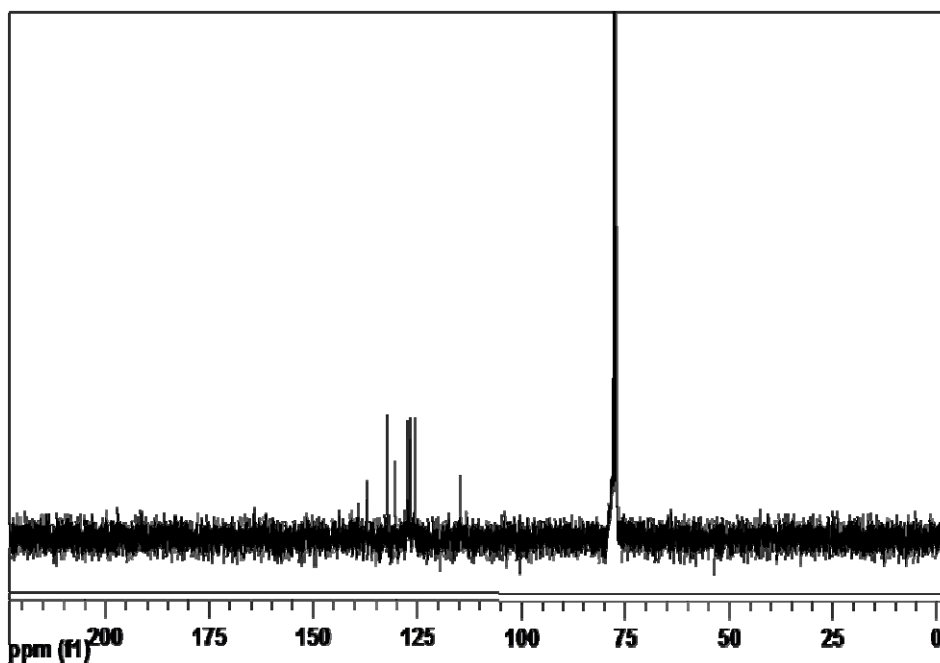
**Análisis elemental** C 94.24, H 5.76 teórico. Experimental: C 89.64, H 5.84.



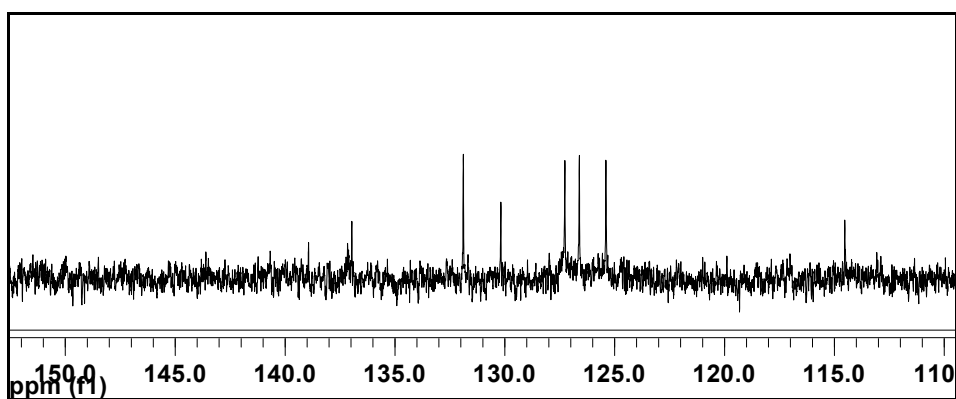
**Figura 8.1.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **1** registrado en  $[\text{D}_6]$ -DMSO.



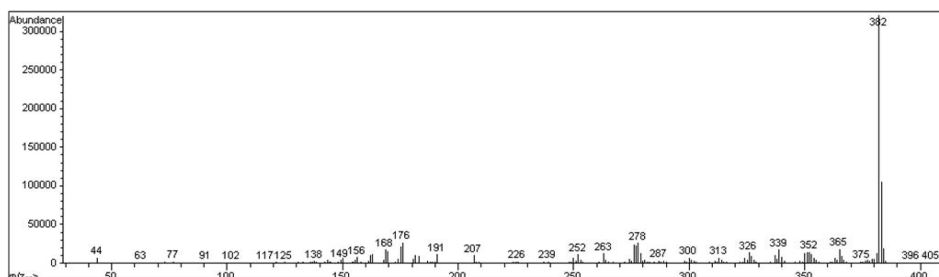
**Figura 8.2.** Ampliación de la región aromática del espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **1** registrado en  $[\text{D}_6]$ -DMSO.



**Figura 8.3.** RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **1** registrado en  $\text{CD}_3\text{Cl}$ .



**Figura 8.4.** Ampliación de la región aromática del espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **1** registrado en  $\text{CD}_3\text{Cl}$ .



**Figura 8.5.** Espectro de masas del compuesto 1.

### 8.3.2. Síntesis de DPA-SWCNT.

Los SWCNT funcionalizados con grupos mercaptoetilamida fueron sintetizados según el procedimiento descrito anteriormente en este capítulo. Los SWCNT funcionalizados con grupos mercaptoetilamida (100 mg) se añadieron a una disolución de DPA (50 mg), AIBN (20 mg) en tolueno anhidro purgado con argón (5 ml). La mezcla se sometió a ultrasonidos durante 1 h hasta obtener una dispersión negra. Después de agitar a reflujo (110 °C) bajo atmósfera del argón durante 48 h, la mezcla de reacción fue diluida con tolueno y filtrada con una membrana de PTFE con un tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ . El material negro aislado se lavó exhaustivamente varias veces con tolueno, se redispersó mediante sonicación y finalmente se centrifugó a 15 000 rpm durante 2 h. Después de este tiempo, el disolvente fue decantado y el material DPA-SWCNT fue lavado otra vez con una mezcla de tolueno y éter dietílico (10: 1). Las muestras se secaron a 30 °C durante 1 día. Los nanotubos funcionalizados eran muy solubles en DMSO, dando lugar a una disolución oscura. El espectro de RMN  $^1\text{H}$  de DPA-SWCNT (Figura 2.2) fue registrado en  $[\text{D}_6]$  DMSO usando TMS como referencia. Los nanotubos resultantes funcionalizados con difenilantraceno (DPA-SWCNT) fueron caracterizados por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  (Espectrómetro Varian Gemini de 300 MHz).

**RMN  $^1\text{H}$**   $\delta$  H (ppm,  $[\text{D}_6]$  DMSO, 400 MHz): 1.90 (br t, 2H), 2.38 (t, 2H), 3.36 (br t, 2H), 3.44 (br t, 2 H), 7.138 (d,  $J=7.2$  Hz, 2H, ArH), 7.176 (d,  $J=7.2$  Hz, 2H, ArH), 7.244 (d,  $J=7.2$  Hz, 2H, ArH), 7.262 ppm (d,  $J=7.2$ , 2H, ArH).

## 8.4. Preparación de AZX-SWCNT.

### 8.4.1. Preparación del bromuro de azaxantilo (Compuesto 3, capítulo 3).

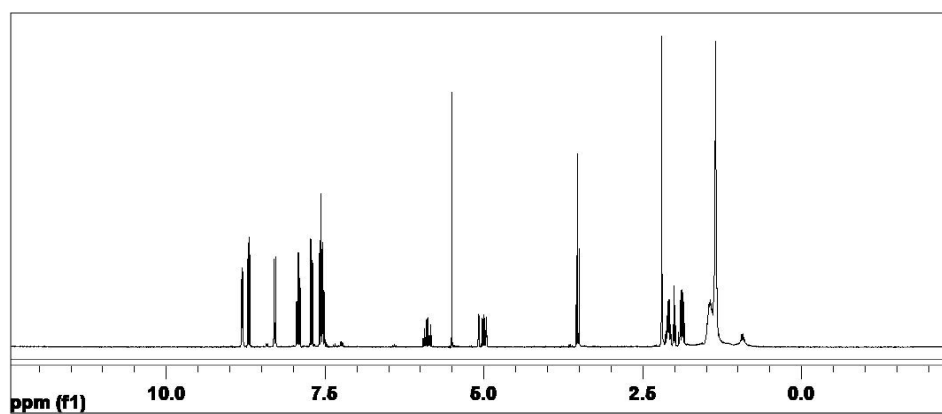
11-Bromoundeceno (355 mg, 1.52 mmol) se añade gota a gota a una disolución de 5*H*-cromen-5-ona [2,3-*c*] piridina (azaxantona 300 mg, 1.52 mmol) en CH<sub>3</sub>CN anhidro (5 ml). Tras agitación magnética a la temperatura de reflujo (90 °C) durante 24 h, el disolvente se eliminó a presión reducida y se añadió éter dietílico. La sal de azaxantilo **3** se obtuvo por precipitación (525 mg, 82%) en forma de sólido blanco que se filtró y dejó secar al aire.

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.79 (dd,  $J_1 = 6.0$  Hz,  $J_2 = 2.25$  Hz, 1H; arom. H), 8.69 (dd,  $J_1 = 6.0$  Hz,  $J_2 = 2.25$  Hz, 1H; arom. H), 8.28 (dd,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H; arom. H), 7.91 (ddd,  $J_1 = 6.6$  Hz,  $J_2 = 4.5$  Hz,  $J_3 = 1.8$  Hz, 1H; arom H), 7.70 (d,  $J_1 = 7.8$  Hz, 1H; arom. H), 7.55 (dd,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 4.5$  Hz, 1H; arom H), 7.51 (t,  $J = 6.6$  Hz, 1H; arom H), 3.51 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H; N-CH<sub>2</sub>), 1.33 (bs, 16H; alkyl. H).

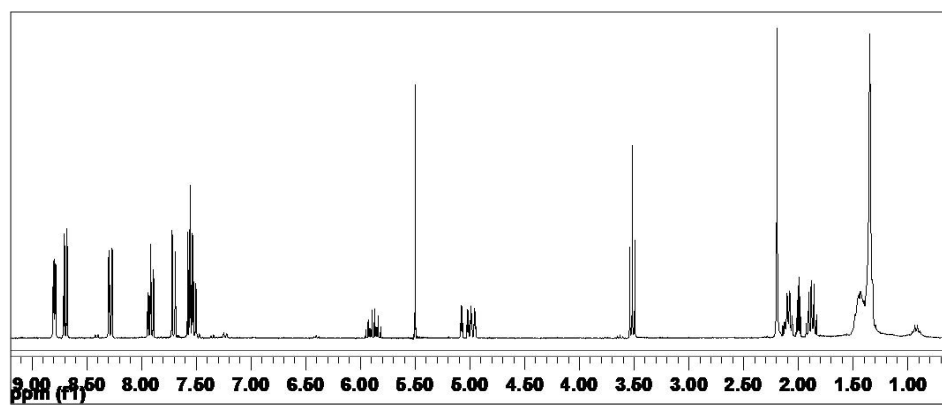
**RMN <sup>13</sup>C** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 177.87, 160.82, 156.20, 154.81, 139.69, 137.22, 136.26, 126.56, 125.14, 121.94, 121.78, 118.86, 117.15, 114.19, 34.84, 33.91, 33.06, 29.55, 29.52, 29.25, 29.13, 28.86, 28.25.

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3076, 2934, 2856, 1744, 1673, 1595, 1556, 1472, 1414, 1348, 1200, 1103, 935, 897, 832, 677, 625, 535, 444.

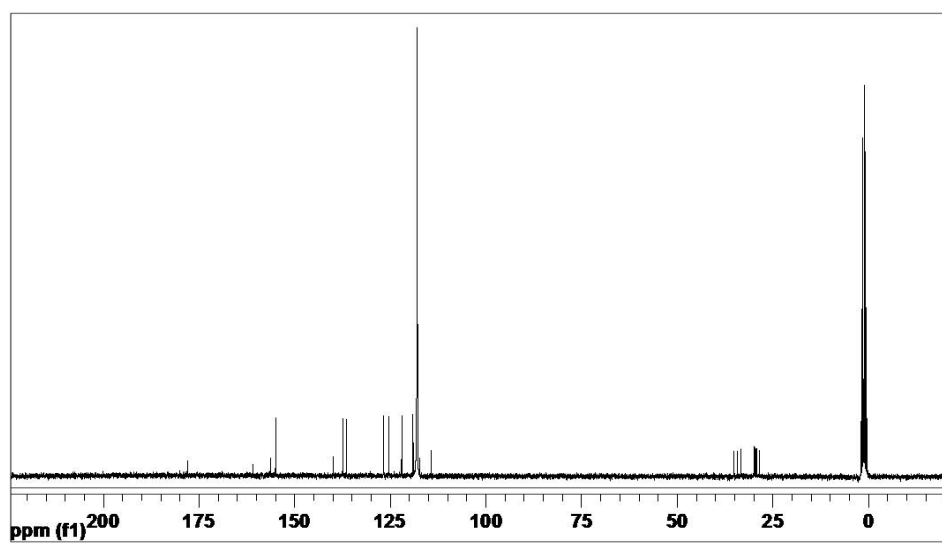




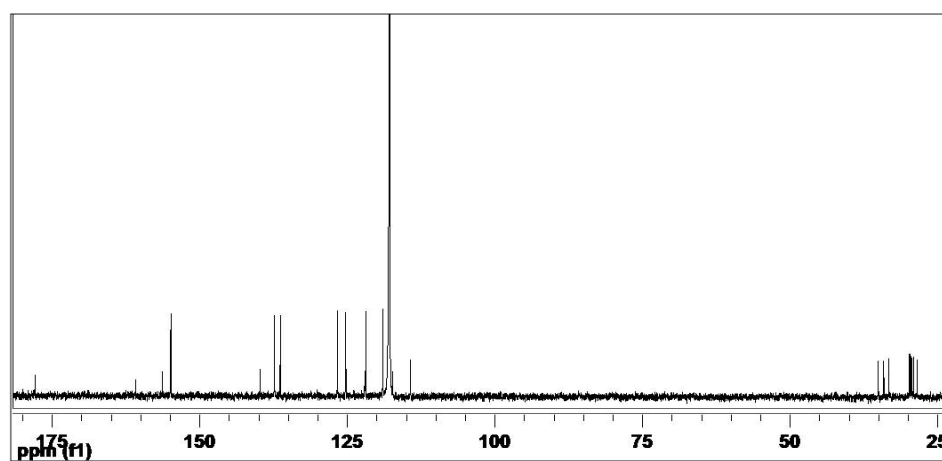
**Figura 8.6.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **3** registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura 8.7.** Ampliación del espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **3** registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura 8.8.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **3** registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura 8.9.** Ampliación del espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **3** registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

#### 8.4.2. Preparación del oxalato de bis-(10-clorodecilo) (Compuesto 4, capítulo 3).

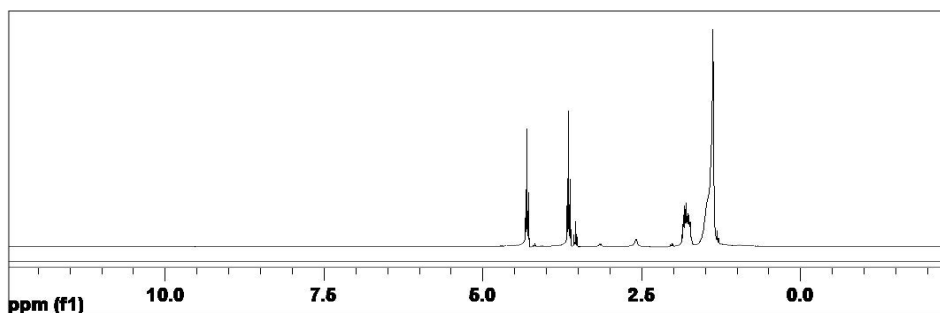
10-clorodecanol (2 g, 9.34 mmol) se añade gota a gota a una disolución de cloruro de oxalilo (0.65 g, 5.1 mmol) y trietilamina (0.72 ml, 5.1 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro (15 ml) a 0°C bajo atmósfera de Argón. Tras agitación magnética durante 1 h se dejó que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y posteriormente se elevó la temperatura hasta reflujo manteniéndola durante una noche. La eliminación del disolvente a presión reducida tras filtrar la sal de trietilamonio producida en la reacción proporcionó el producto deseado en forma de sólido blanco (2.01 g, 92%)

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 4.29 (t, *J*<sub>1</sub> = 6.6 Hz, 4H), 3.63 (t, *J*<sub>1</sub> = 6.6 Hz, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.36 (bs, 28H).

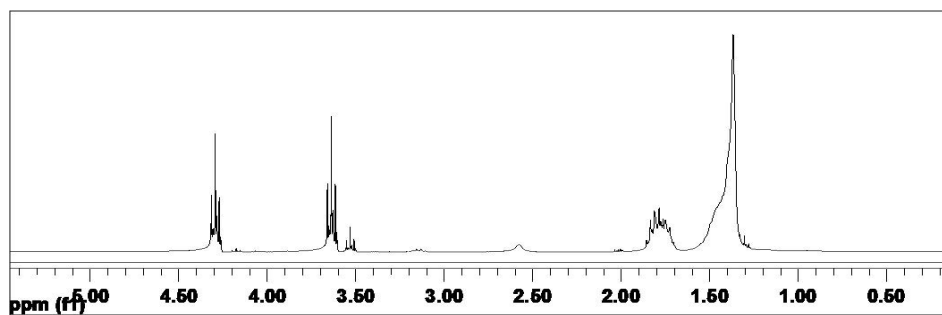
**RMN <sup>13</sup>C** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 158.04, 67.13, 45.16, 32.60, 29.45, 29.31, 29.06, 28.81, 28.23, 26.83, 25.65;

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2930, 2858, 1754, 1654, 1468, 1303, 1222, 1175, 1030, 937, 784, 717, 651.

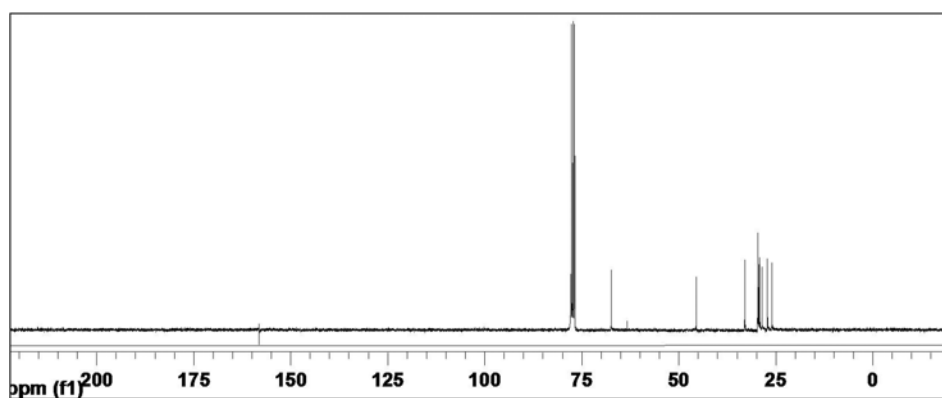
**GC-MS** *m/z* Calculado para C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (M<sup>+</sup>): 438,23. *m/z* Experimental 438 (M<sup>+</sup>).



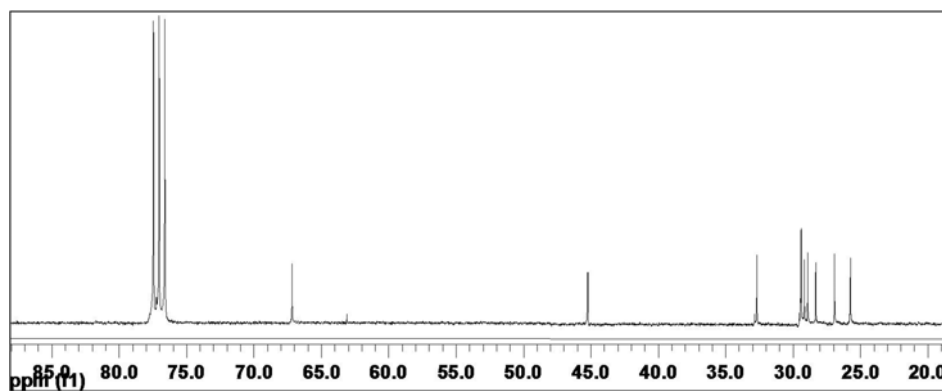
**Figura 8.10.** Espectro RMN <sup>1</sup>H del compuesto 4 registrado en CD<sub>3</sub>CN.



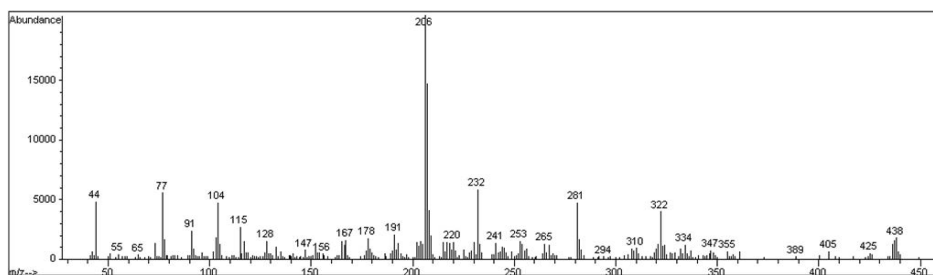
**Figura 8.11.** Ampliación del espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **4** registrado en  $\text{CD}_3\text{Cl}$ .



**Figura 8.12.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **4** registrado en  $\text{CD}_3\text{Cl}$ .



**Figura 8.13.** Ampliación del espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **4** registrado en  $\text{CD}_3\text{Cl}$ .



**Figura 8.14.** Espectro de masas del compuesto 4.

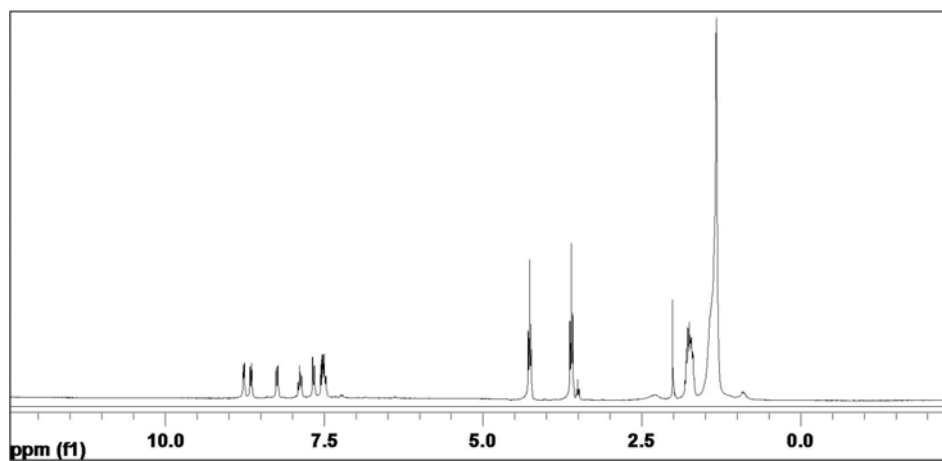
### 8.4.3. Preparación del dímero azaxantilo (Compuesto 5, capítulo 3).

A una disolución de oxalato de bis-(10-clorodecilo) (175.2 mg, 0.4 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro (10 ml), se añade azaxantona (157.3 mg, 0.79 mmol) y se calienta a la temperatura de reflujo (90 °C) durante 48 h hasta la aparición de un sólido blanco (291.5 mg, 87.5%) que se aisló por filtración lavando con éter dietílico.

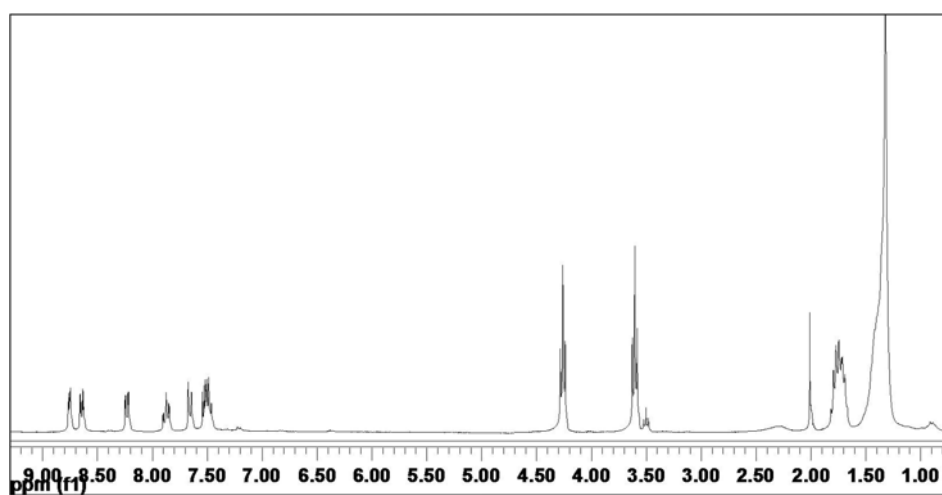
**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.76 (dd,  $J_1 = 4.8$  Hz,  $J_2 = 2.1$  Hz, 2H; arom. H), 8.65 (dd,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.8$  Hz, 2H; arom. H), 8.23 (dd,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.6$  Hz, 2H; arom. H), 7.87 (ddd,  $J_1 = 7.2$  Hz,  $J_2 = 4.5$  Hz,  $J_3 = 1.8$  Hz, 2H; arom. H), 7.66 (d,  $J_1 = 8.5$  Hz, 2H; arom. H), 7.51 (dd,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 4.5$  Hz, 2H; arom. H), 7.47 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H; arom. H), 4.25 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 x 2H; N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.59 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 x 2H; O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.73 (m, 2 x 4H;  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.31 (bs, 2 x 12H;  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 193.44, 186.64, 159.94, 157.45, 153.92, 136.31, 135.36, 125.65, 124.23, 121.01, 120.87, 117.96, 66.24, 44.78, 31.91, 29.77, 28.58, 28.30, 28.04, 27.48, 26.05, 24.94, 24.39;

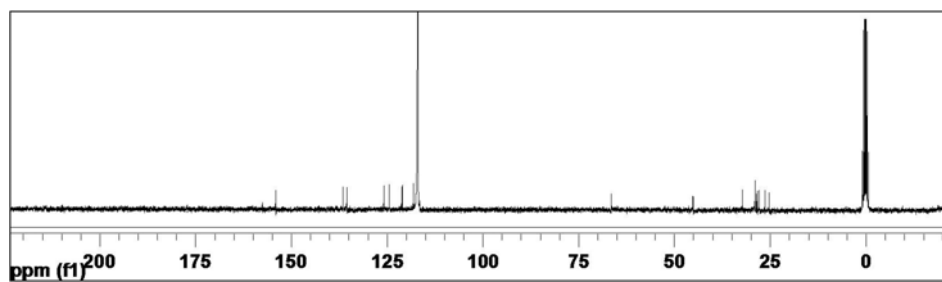
**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3062, 2920, 2856, 1937, 1756, 1672, 1595, 1465, 1413, 1336, 1226, 1103, 935, 889, 754.



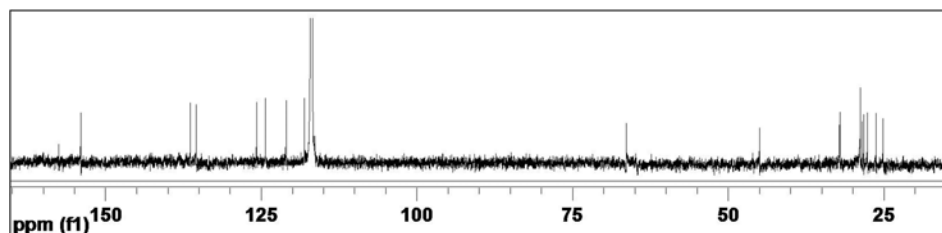
**Figura 8.15.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **5** registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura 8.16.** Ampliación del espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **5** registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura 8.17.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **5** registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura 8.18.** Ampliación del espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **5** registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

#### 8.4.4. Síntesis de AZX-SWCNT.

El acetonitrilo argón-purgado anhidro (5 ml) fue agregado a una mezcla del azaxanthyl (**2**) (magnesio 50), de AIBN (magnesio 20) y mercaptoethylamido-functionalised SWCNT (magnesio 100) y la mezcla era sonorizado para que 1 h obtenga una dispersión negra. Entonces, la suspensión fue revuelta en el reflujo bajo atmósfera del argón para 48 H. Después de que este vez la mezcla de reacción fuera diluida con el acetonitrilo y filtrada a través de una membrana de 0.2 milímetros PTFE. El material negro aislado fue lavado exhaustivo varias veces con el acetonitrilo, redispersed en acetonitrilo por la sonicación y finalmente centrifugadas en 15 000 RPM para 2 H. Después de este tiempo, el solvente fue decantado y los AXZ-CNT fueron lavados otra vez con una mezcla del tolueno y del éter dietílico (10: 1). Las muestras eran entonces vacio secadas en  $30^\circ\text{C}$  para 1 día. Los nanotubes functionalised eran absolutamente solubles en DMSO, dando una solución oscura.

## 8.5. Preparación de Ru-SWCNT.

### 8.5.1. Síntesis de 4-(3-butenil)-4'-metil-2,2'-bipyridina (Compuesto 6, capítulo 4).

Una disolución de 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina (1 g, 5.43 mmol) en THF anhidro (45 mL) se añadió gota a gota (durante 15 min) a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  y bajo atmósfera de nitrógeno, sobre una disolución recién preparada de diisopropilamido de litio (LDA) [preparada con *i*PrNH (0.8 mL, 5.6 mmol) y *n*-BuLi (1.6 mol L<sup>-1</sup> en hexano, 3.5 mL, 5.6 mmol) en THF anhidro (10 mL) a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ] obteniendo una disolución marrón. Se dejó que la mezcla alcance los  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo agitando durante 1 h a esta temperatura. Una disolución de bromuro de alilo (0.72 g, 6.0 mmol) en THF anhidro (15 mL) se añadió gota a gota, observándose un cambio de color en la disolución (amarillo). Tras una noche de agitación a temperatura ambiente, a la disolución rojiza resultante se añadió MeOH (5 mL) y el disolvente se eliminó a presión reducida. El crudo de reacción se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y la disolución se extrae y se lava con H<sub>2</sub>O y una disolución saturada de cloruro sódico. La fase orgánica se secó usando MgSO<sub>4</sub> anhidro. Tras eliminar el disolvente a presión reducida el crudo de reacción se sometió a cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub> : sílica gel como fase estacionaria / eluyente: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH / NH<sub>4</sub>OH; 100:1:0.2) para obtener el derivado de bipyridina puro (0.88 g, 72%) como un aceite amarillento.

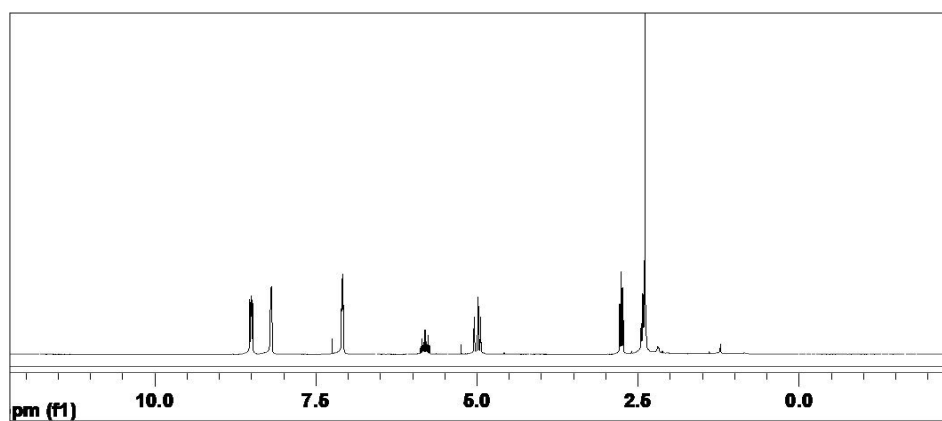
**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>3</sub>Cl):  $\delta$  (ppm) = 8.51 (d,  $J=4.8$  Hz, 1H; arom. H), 8.48 (d,  $J=5.1$  Hz, 1H; arom. H), 8.19 (s, 1H; arom. H), 8.17 (s, 1H; arom. H), 7.07 (d,  $J=5.1$  Hz, 2H; arom. H), 5.79 (m, 1H; vinyl. H), 4.99 (d,  $J=19.5$  Hz, 1H; vinyl. H), 4.95 (d,  $J=13.2$  Hz, 1H; vinyl. H), 2.74 (t,  $J=8.4$  Hz, 2 H), 2.41 (t,  $J=6.9$  Hz, 2H), 2.37 (s, 3H; CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (300 MHz, CD<sub>3</sub>Cl):  $\delta$  (ppm) = 155.67, 155.52, 148.54, 148.44, 147.58, 136.67, 124.20, 123.47, 121.59, 120.86, 115.17, 34.34, 33.80, 20.69.

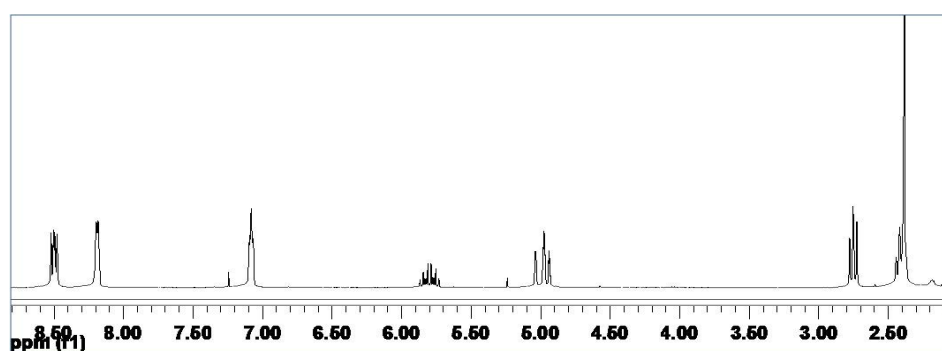
**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2924, 2858, 1935, 1710, 1602, 1552, 1378, 1261, 1103, 988, 921, 830, 655, 563, 514

**GC-MS**:  $m/z$  Calculado para C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> ([M]<sup>+</sup>) 224.13;  $m/z$  Experimental: 223 ([M<sup>+</sup>-H]).

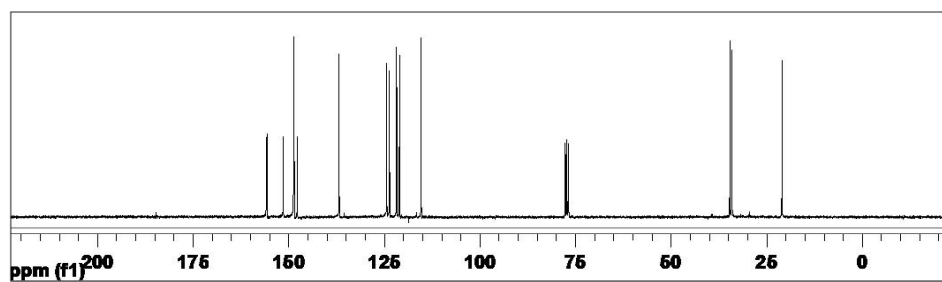




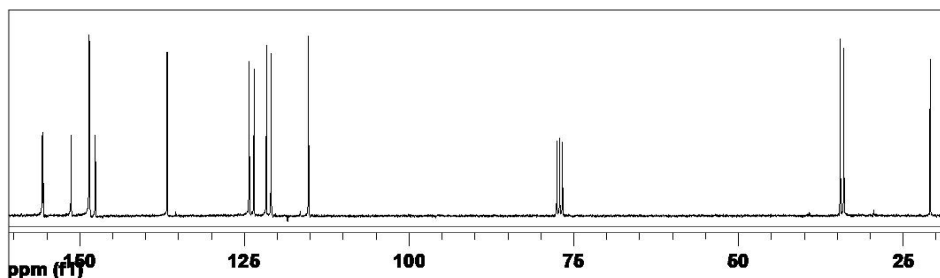
**Figura 8.19.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **6** registrado en  $\text{CD}_3\text{Cl}$ .



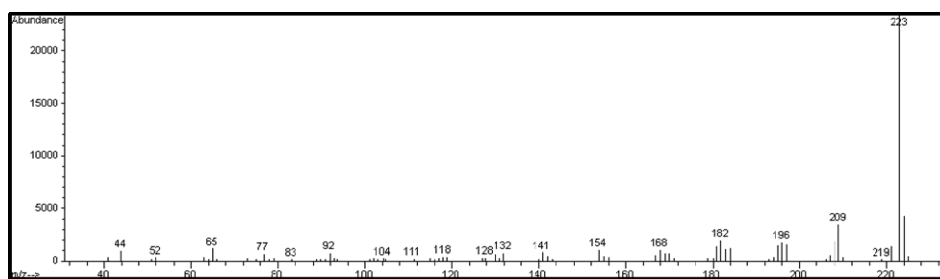
**Figura 8.20.** Ampliación del espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **6** registrado en  $\text{CD}_3\text{Cl}$ .



**Figura 8.21.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **6** registrado en  $\text{CD}_3\text{Cl}$ .



**Figura 8.22.** Ampliación del espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **6** registrado en  $\text{CD}_3\text{Cl}$ .



**Figura 8.23.** Espectro de masas del compuesto **6**.

### 8.5.2. Síntesis de bis-hexafluorofosfato de 4-(3-butenil)-4'-metil-2,2'-bipiridina-bis-(2,2'-bipiridina) ruthenio (II) (Compuesto 7)

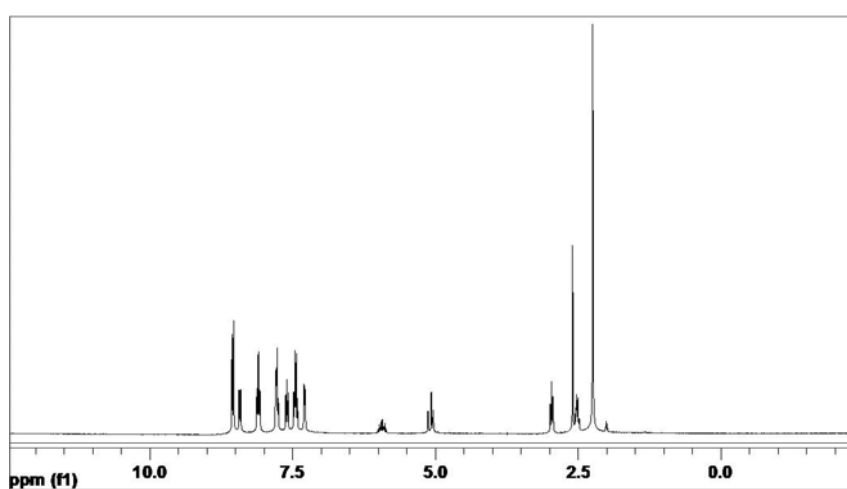
Una mezcla de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2$  (**1**; 1.2 g, 2.46 mmol) comercial y 4-(3-butenil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (**2**; 0.5 g, 2.23 mmol) en EtOH / H<sub>2</sub>O (60 mL, 3:1 v/v) se calentó a reflujo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> durante 24 h. Tras eliminar el disolvente a presión reducida el crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub> : silica gel como fase estacionaria / eluyente mezcla: MeOH / NH<sub>4</sub>Cl (2 mol L<sup>-1</sup>) / MeNO<sub>2</sub>, 7:2:1). Se recogieron las fracciones que contenían el producto y se eliminó el disolvente a presión reducida. El sólido resultante se disolvió en una disolución acuosa de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> al 50% observándose la aparición de un precipitado. El sólido rojo se filtró, se lavó con agua Mili-Q y se secó con Et<sub>2</sub>O obteniendo el complejo bishexafluorofosfato Ru(II) **3** (1.14 g, 55%).

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.51 (d,  $J=4.8$  Hz, 1H; arom. H), 8.48 (d,  $J=5.1$  Hz, 1H; arom. H), 8.19 (s, 1H; arom. H), 8.17 (s, 1H; arom. H), 7.07 (d,  $J=5.1$  Hz, 2H; arom. H), 5.79 (m, 1H; vinyl. H), 4.99 (d,  $J=19.5$  Hz, 1H; vinyl. H), 4.95 (d,  $J=13.2$  Hz, 1H; vinyl. H), 2.74 (t,  $J=8.4$  Hz, 2 H), 2.41 (t,  $J=6.9$  Hz, 2H), 2.37 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ).

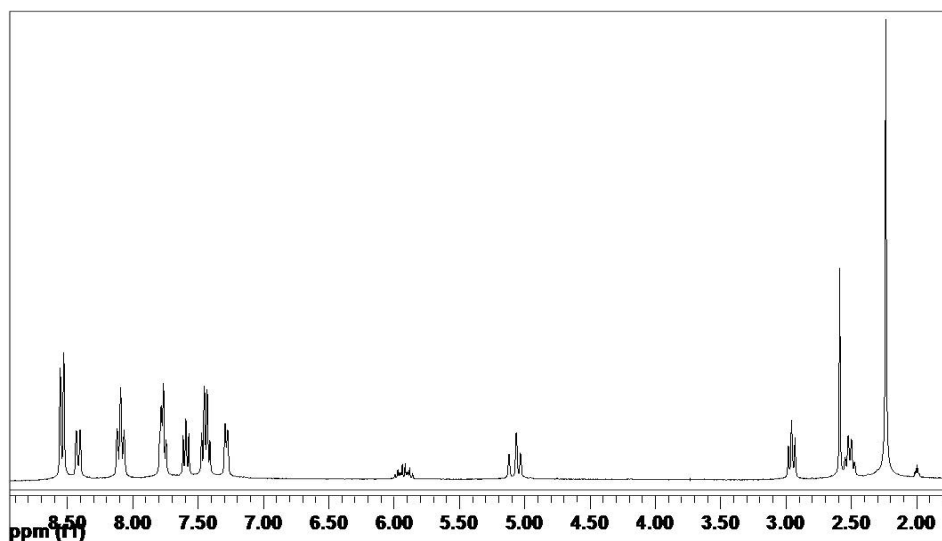
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 157.57, 157.10, 156.99, 154.30, 152.19, 152.01, 151.95, 151.41, 151.25, 150.96, 138.10, 137.48, 128.78, 128.14, 127.99, 125.46, 124.80, 124.69, 115.94, 34.49, 34.07, 20.73

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3655, 3580, 3440, 3098, 2932, 2866, 1976, 1619, 1436, 1312, 1245, 1162, 1020, 854, 754, 646, 555, 422.

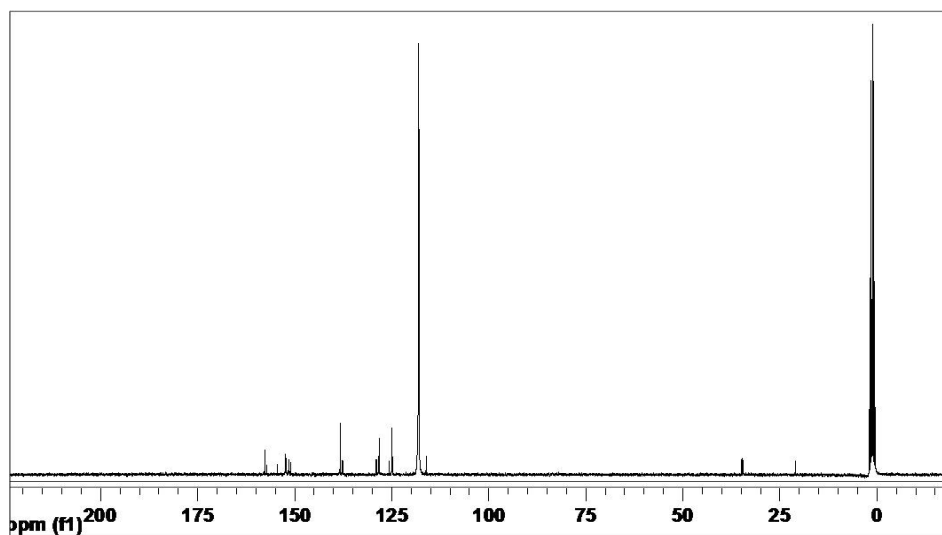
**HR-FAB-MS**:  $m/z$  Calculado para  $[\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Ru}]_2\text{P}_2\text{F}_{12}^+$  ( $[\text{M}]^+$ ) 928.1;  $m/z$  Experimental: 782.223 ( $[\text{M}^+ - \text{PF}_6]$ ), 637.099 ( $[\text{M}^+ - 2 \text{PF}_6]$ ).



**Figura 8.24.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 7 registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura 8.25.** Ampliación del espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 7 registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura 8.26.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 7 registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

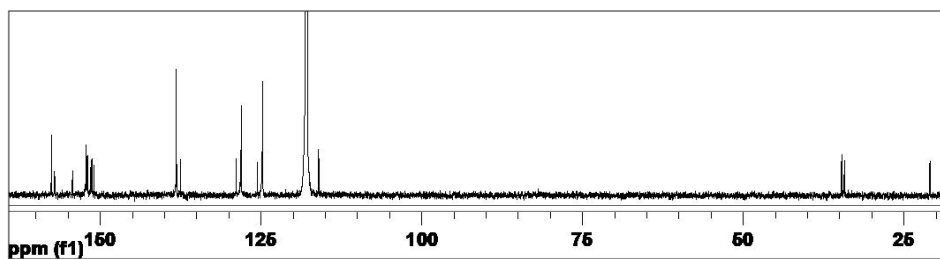


Figura 8.27. Ampliación del espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 7 registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

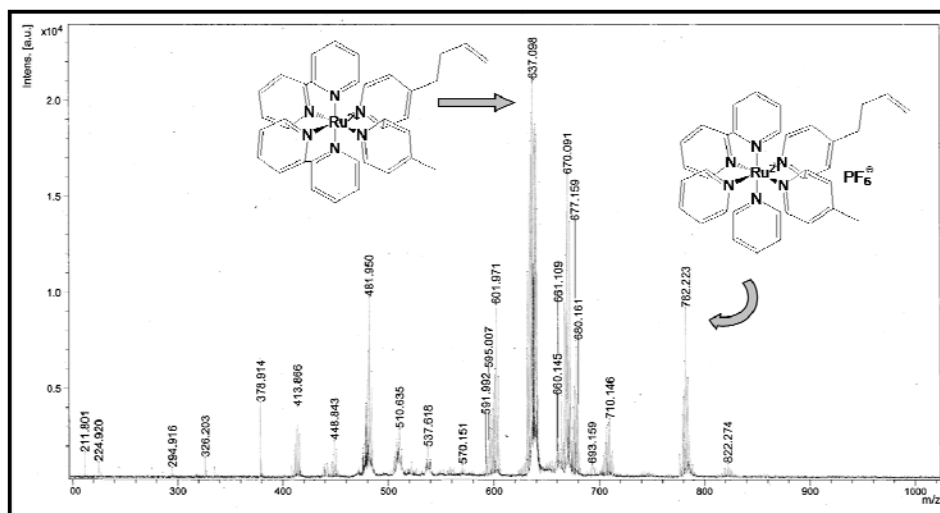
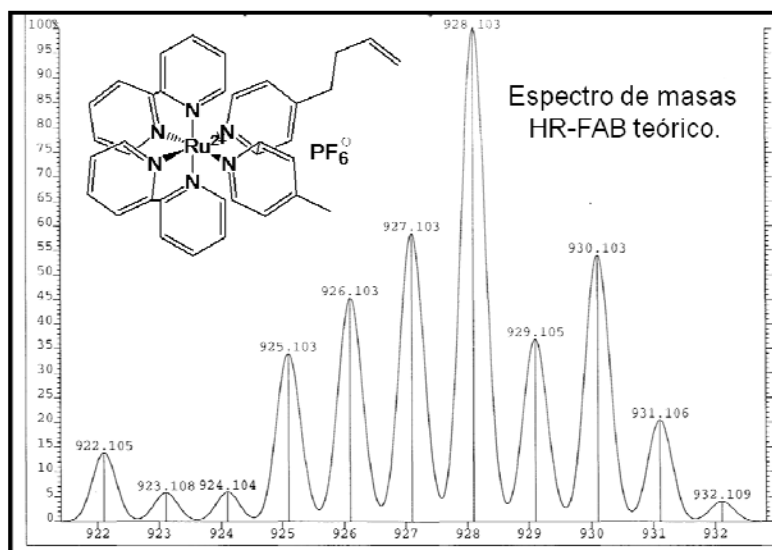
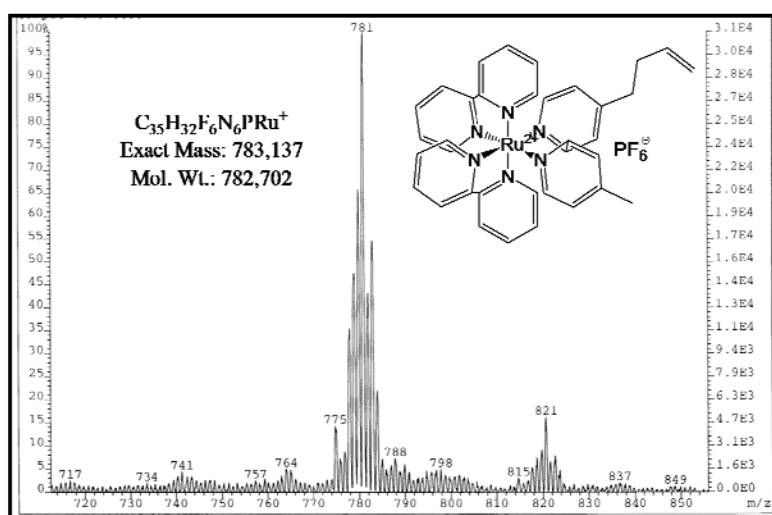


Figura 8.28. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto 7 donde pueden observarse las señales correspondientes al complejo que ha perdido uno o ambos aniones  $\text{PF}_6^-$ .



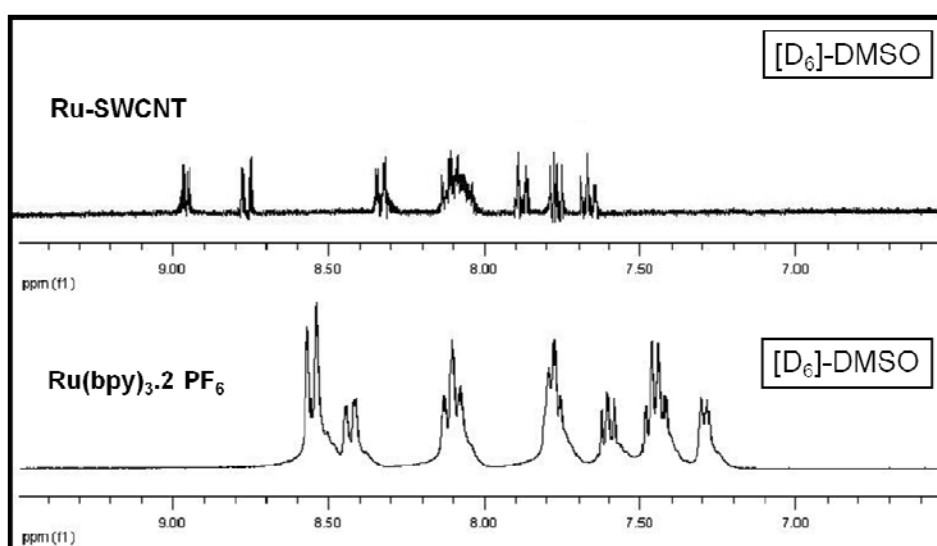
**Figura 8.29.** Espectro de masas teórico de alta resolución HR-FAB teniendo en cuenta la distribución isotópica del metal en el compuesto 7.



**Figura 8.30.** Espectro de masas de alta resolución HR-FAB experimental del compuesto 7 donde pueden observarse la señal correspondiente al complejo que ha perdido un anión  $\text{PF}_6^-$  y la distribución isotópica coincidente con la teórica.

### 8.5.3. Síntesis de Ru-SWCNT.

Se añadió acetonitrilo anhidro purgado con argón (5 mL) fue añadido a una mezcla del complejo de rutenio **7** (50 mg), AIBN (20 mg), y nanotubos de carbono funcionalizados con grupos mercaptoetilamida SH-SWCNT (100 mg). La mezcla se sometió a ultrasonidos durante 1 h obteniendo una disolución/suspensión negra. La disolución se calentó a reflujo (90 °C) bajo atmósfera de nitrógeno durante 48 h. Pasado este tiempo la mezcla de reacción se diluye con CH<sub>3</sub>CN y se filtra a través de una membrana de PTFE de 0.2 μm. El material negro resultante se lava varias veces con acetonitrilo, se suspende en el mismo disolvente mediante sonicación y finalmente se centrifuga a 15000 rpm durante 2 h. Después de decantar el disolvente la muestra Ru-SWCNT se lava de nuevo con una disolución de tolueno / eter dietílico (10:1). Finalmente la muestra se secó a vacío a 30 °C durante 1 día.



**Figura 8.31.** Comparación de la región aromática del espectro RMN <sup>1</sup>H del compuesto **7** y de Ru-SWCNT registrados en [D<sub>6</sub>]-DMSO.

## **8.6. Funcionalización de nanopartículas de diamante (HO-npD).**

### **8.6.1. Funcionalización de HO-npD con grupos alquilo.**

100 mg de HO-npD se suspendieron en una disolución de trietilamina (0.72 ml, el mmol 5.1) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro (15mL) a 0 °C bajo atmósfera de Argón. A esta disolución se añadió lentamente el cloruro de acilo correspondiente (5.1 mmol). Después de 1 h de reacción, se permitió a la mezcla de reacción alcanzar temperatura ambiente, sometiéndose a continuación a reflujo durante una noche. El exceso de trietilamina y de cloruro de acilo fueron eliminados realizando cinco ciclos consecutivos de centrifugación-dispersión con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Las nanopartículas de diamante sedimentan en la parte inferior del tubo de centrifuga. Finalmente, fueron sometidas a cinco ciclos consecutivos de centrifugación-dispersión con agua Mili-Q y se deshidrataron mediante liofilización durante una noche obteniéndose un polvo de color parduzco.

### **8.6.2. Bromación de HO-npD.**

200 mg de HO-npD se suspendieron en una disolución de NBS (3.6 g) en  $\text{CCl}_4$  anhidro (25 ml) bajo atmósfera de Argón. Después de 48 h a reflujo, la mezcla fue diluida con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se dejó alcanzar temperatura ambiente. El exceso NBS se eliminó realizando cinco ciclos consecutivos de centrifugación-dispersión con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , hasta que el sobrenadante no mostró la presencia de NBS por análisis cromatografía de capa fina. La muestra Br-npD resultante sedimenta en la parte inferior del tubo bajo estas condiciones. El ciclo de centrifugación-redispersión se realizó otras tres más veces usando agua de Mili-Q como disolvente. Finalmente, una suspensión acuosa del material resultante fue sometida a liofilización obteniéndose un material de color beige.

### **8.6.3. Arilación de HO-npD.**

300 mg de HO-npD fueron mezclados mecánicamente con  $\text{AlCl}_3$  anhidro (300 mg) con ayuda de un mortero de ágata. La mezcla entonces se suspendió en 10 ml de anisol, que fue utilizado como reactivo y como disolvente. La suspensión se calentó a 120 °C bajo fuerte agitación magnética. Después de 48 h a esta temperatura, la mezcla fue diluida con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y llevada a temperatura ambiente. El exceso de  $\text{AlCl}_3$  se eliminó



mediante un lavado del polvo con una disolución de hidróxido sódico en agua (pH 14) para formar la especie soluble  $\text{AlO}_2^-$  que se eliminó realizando cinco ciclos consecutivos del centrifugación-redispersión con agua Mili-Q hasta que el valor de pH del líquido sobrenadante fue neutro. Finalmente, la muestra fue deshidratada por liofilización para obtener un polvo de color marrón.

#### **8.6.4. Funcionalización de HO-npD con compuestos aromáticos heterocíclicos.**

##### **Síntesis de la sal yoduro de 1-metil-4-(4'-piridil) piridinio.**

El compuesto **6** del capítulo 5 fue sintetizado haciendo reaccionar 4,4'-bipiridina (800 mg, 5.12 mmol) disuelta en acetonitrilo anhidro (10 ml) con una disolución de yoduro de metilo (0.320 ml, 5.12 mmol) en acetonitrilo anhidro (10 ml) que se añade gota a gota durante 1 h. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 8 h, observándose la formación de un sólido anaranjado. El disolvente se elimina a presión reducida para dar una mezcla de la bipiridina mono y disustituida. El compuesto monosustituido puro se obtiene tratando el sólido con el acetonitrilo que sólo disuelve el producto **6**, filtrando la suspensión de dimetil viológeno insoluble. El disolvente de la disolución resultante se concentra a presión reducida. El compuesto **6** del capítulo 5 se obtuvo con un rendimiento del 70%.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm): 4.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.79 (dd,  $J=1.5$  and 4.5 Hz, 2H, ArH), 8.27 (d,  $J=6.9$  Hz, 2H, ArH), 8.65 (d,  $J=6.0$  Hz, 2H, ArH), 8.80 (d,  $J=6.9$  Hz, 2H, ArH).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm): 61.2, 122.2, 125.6, 126.4, 142.4, 145.2, 149.7.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})=3026, 1966, 1649, 1547, 1415, 1331, 1222, 1199, 812, 710, 564, 485, 432.$

##### **Síntesis de la sal mixta cloruro / yoduro de 1-(3-trietoxisilylpropil)-10-metil-(4,4')-bipiridinio.**

Se disuelve el yoduro de 1-metil-4-(4'-piridil) piridinio (200 mg, 0.69 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro (5mL) y se añade lentamente (3-iodopropil) trietoxisilano (0.2 ml, 1 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó a la temperatura del reflujo (90 °C)

durante 48 h. Posteriormente se deja a la mezcla de reacción alcanzar temperatura ambiente, observándose la formación de un precipitado de color rojo. El sólido rojo fue purificado mediante filtración y lavado exhaustivo con acetonitrilo para eliminar el (3-iodopropil) – trietoxisilano y el yoduro de 1-metil-4-(4'-piridil) piridinio no reaccionados. El compuesto **7** del capítulo 5 fue obtenido con un rendimiento del 80%.

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, [D<sub>6</sub>] DMSO) δ (ppm): 9.39 (d, J=6.6 Hz, 2H), 9.29 (d, J=6.6 Hz, 2H), 8.80 (d, J=6.9 Hz, 2H), 8.78 (d, J=6.6 Hz, 2H), 4.67 (t, J=6.9 Hz, 2H), 4.44 (s, 3H), 3.46 (s, 9H), 2.02 (q, J=7.8 Hz, 2H), 0.62 (t, J=8.4 Hz, 2H).

**RMN <sup>13</sup>C** (300 MHz, [D<sub>6</sub>] DMSO) δ (ppm): 148.16, 148.16, 146.59, 145.73, 126.55, 126.08, 63.05, 50.20, 48.09, 24.71, 5.40.

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 3012, 2933, 2840, 1966, 1639, 1554, 1438, 1345, 1276, 1190, 1083, 819, 710, 578, 501, 448.

#### **Funcionalización de HO-npD con la sal mixta cloruro / yoduro de 1-(3-trietoxisilylpropil)-10-metil-(4,4')-bipiridinio.**

La sal mixta de cloruro y yoduro de 1-(3-trietoxisilylpropil)-10-metil-(4,4')-bipiridinio (50 mg) se suspendió en CH<sub>3</sub>CN anhidro (15 ml), añadiéndose a continuación el material HO-npD (200 mg). La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética a la temperatura de reflujo durante 20 h. Pasado ese tiempo se deja que la suspensión alcance temperatura ambiente y el sólido se lava y aísla mediante cinco ciclos consecutivos de centrifugación-redispersión con agua Mili-Q para eliminar el exceso del derivado trietoxisililo. En el quinto lavado el espectro Ultravioleta-Vis del sobrenadante no mostró la banda de absorción debida al viológeno. La muestra V-npD fue dializada durante 3 días con el uso de una membrana y de una disolución saturada de cloruro sódico como disolvente, para eliminar trazas del derivado trietoxisililo y para intercambiar el contraión yoduro (presente en la sal mixta) por el anión cloruro. Después de la etapa de diálisis, la muestra de nanopartículas de diamante funcionalizadas con metilviológeno (V-npD) se aísla y lava mediante cinco ciclos consecutivos de centrifugación-dispersión con agua Mili-Q. Finalmente, la muestra fue deshidratada por liofilización para obtener el material V-npD en forma de polvo de color marrón.

## **8.7. Preparación de catalizadores.**

### **8.7.1. Síntesis de Au/CeO<sub>2</sub>.**

#### **Preparación de óxido de cerio nanoparticulado.**

El óxido de cerio nanoparticulado se preparó añadiendo 1.12 L de una disolución acuosa de amoníaco (0.8 M, 100 ml por hora) bajo agitación a temperatura ambiente sobre 375 ml de una solución de 1.4 M de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Entonces, la suspensión coloidal se trasvasó en una botella sellada de PTFA que se cerró herméticamente y se calentó a 100 °C en una estufa durante 24 h. El precipitado amarillo resultante fue filtrado usando membranas de nylon con un tamaño de poro de 0.2 μm. El sólido fue lavado exhaustivamente con agua Mili-Q y secado a vacío y temperatura ambiente. El óxido de cerio resultante tiene una superficie específica de 180 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y un tamaño de partícula medio de 5 nm.

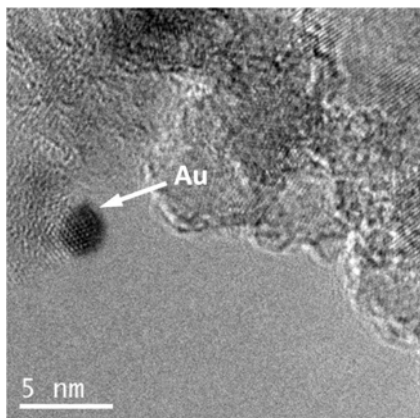
#### **Deposición / precipitación de nanopartículas de oro sobre óxido de cerio.**

El Au fue depositado en el óxido de cerio nanoparticulado por el procedimiento siguiente: Una disolución de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O (800 mg) en 160 ml de agua desionizada se llevó a pH 10 por adición de una disolución acuosa de NaOH 0.2 M. Una vez que el valor de pH era estable, la solución fue agregada a un gel que contenía CeO<sub>2</sub> coloidal (4.0 g) en H<sub>2</sub>O (50 ml). Después de reajustar el pH de la mezcla a un valor de 10 por la adición de una disolución de 0.2 M de NaOH, la mezcla fue agitada continua y vigorosamente durante 18 h a temperatura ambiente. El sólido Au/CeO<sub>2</sub> fue filtrado y lavado exhaustivamente con agua destilada. Típicamente se utilizan varios litros de agua Mili-Q para lavar 4.0 g del catalizador Au/CeO<sub>2</sub> hasta que no se detecta ningún rastro de cloruros por la prueba del AgNO<sub>3</sub>. El catalizador fue secado bajo vacío a temperatura ambiente durante 1 h. Entonces 3.5 g del catalizador soportado fueron añadidos sobre 30 g de 1-feniletanol a 160 °C y se dejó que se produjese la reducción completa del oro durante 20 minutos. El catalizador fue filtrado, lavado con agua y acetona y secado bajo vacío a temperatura ambiente. El contenido total del Au del catalizador final Au/CeO<sub>2</sub> era 1 % peso según se determinó mediante ICP-AES.

### 8.7.2. Síntesis de Au/HO-npD.

El Au fue depositado en npD comercial siguiendo un procedimiento similar al indicado para la preparación de Au/HO-npD. Una solución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (800 mg) en 160 ml de agua desionizada se llevó a pH 10 por adición de una solución acuosa de NaOH 0.1 M. Una vez que el valor de pH era estable, la solución fue agregada bajo constante agitación a una suspensión de npD en agua. Después de ajustar el pH de la mezcla a un valor de 10 por adición de una disolución 0.1 M de NaOH, la mezcla fue agitada continua y vigorosamente durante 18 h a temperatura ambiente. La muestra Au/HO-npD se dispersó en agua destilada. El exceso de  $\text{HAuCl}_4$  fue eliminado realizando cinco ciclos consecutivos de la centrifugación / redispersión con agua Mili-Q. Las nanopartículas de diamante conteniendo oro sedimentan en la parte inferior del tubo de centrifuga bajo estas condiciones. El valor de pH del sobrenadante en el quinto ciclo de la centrifugación-redispersión era neutro no detectándose restos de cloruro por la prueba del  $\text{AgNO}_3$ . Después de retirar el sobrenadante, los catalizadores fueron secados a vacío y temperatura ambiente durante 1 h. Después, 50 mg de los catalizadores de oro soportado se colocaron en un reactor de cuarzo y fueron sometidos a reducción bajo atmósfera de hidrógeno a 300 °C (velocidad de calentamiento 10 °C  $\text{min}^{-1}$ ) durante 6 horas. El contenido total de Au del catalizador final Au/HO-npD era 1 % en peso según se determinó mediante ICP-AES.

Las muestras de Au/C, de Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y de Au/ $\text{TiO}_2$  están disponibles de forma comercial en la página del "World Gold Council" ([www.gold.org](http://www.gold.org)).



**Figura 8.32.** Imagen HR-TEM del catalizador Au/HO-npD donde puede observarse una nanopartícula de oro con un diámetro inferior a 5 nm.

## 8.8. Pruebas catalíticas.

### 8.8.1. Actividad de degradación de fenol y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En un matraz Erlenmeyer se colocan 100 ml de agua Mili-Q con una concentración 100 mg L<sup>-1</sup> de fenol (1.06 mM) y 200 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5.88 mM). El valor de pH inicial fue ajustado al valor requerido, añadiéndose la cantidad de catalizador correspondiente (relación molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : metal / 2318 : 1) y la suspensión se mantiene bajo intensa agitación en la oscuridad. La conversión con el tiempo fue determinada analizando alícuotas (2 ml, filtrados a través de filtro de nylon de 0.2 μm) en una columna de fase reversa Kromasil- C18 usando como eluyente la mezcla H<sub>2</sub>O/MeOH/ácido acético (69: 30: 1) en condiciones isocráticas y un detector ULTRAVIOLETA (registrando a λ=254 nm). El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual fue determinado mediante valoración colorimétrica diluyendo 10 veces la mezcla de reacción y usando K<sub>2</sub>(TiO)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Aldrich) disuelto en HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como indicador colorimétrico registrando la absorbancia a 420 nm.

### 8.8.2. Productividad del catalizador.

La productividad del catalizador Au/HO-npD fue determinada disolviendo 4 g de fenol en 73.3 ml de agua Mili-Q a los que se añadieron 26.7 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%. La disolución se mantuvo bajo agitación magnética en la oscuridad, añadiendo 5 mg de Au/HO-npD (1 % en peso). El fenol degradado y la concentración residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determinaron usando el mismo procedimiento descrito anteriormente pero diluyendo la alícuota de 100 μL 2000 veces en el caso del fenol y 5000 veces para al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El pH de la reacción fue supervisado continuamente y controlado usando una disolución estándar de NaOH 0.01 M. El tiempo de reacción fue prolongado durante 3.6 días hasta la desactivación completa del catalizador. Una vez que la reacción para debido a la desactivación del catalizador, la muestra de Au/HO-npD fue recuperada y lavada exhaustivamente con una disolución acuosa básica de NaOH (pH 10). El sólido se secó en estufa a 100 °C y se utilizó en un primer reúso. Se llevó a cabo la regeneración del catalizador una segunda y una tercera vez y, por lo tanto, se realizaron cuatro reacciones consecutivas empleando el mismo material bajo las mismas condiciones.

### **8.8.3. Pruebas de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Una serie de experimentos fue realizada a presión atmosférica usando disoluciones que contenían 200 mg L<sup>-1</sup> (5.88 mM) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia del catalizador correspondiente (relación molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : metal / 2318 : 1). Antes de la adición del catalizador el pH de la disolución fue fijado en 4 usando HNO<sub>3</sub> 0.01 M y durante la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el pH fue supervisado continuamente y controlado en pH 4 usando una disolución de NaOH 0.01 M.

Otra serie de experimentos de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fueron realizados en un sistema cerrado purgado continuamente con argón (10 ml min<sup>-1</sup>) y el efluente se analizaba cada 10 minutos inyectando un valor automático de 1 ml en cromatógrafo "Agilent 3000A micro GC apparatus" con una columna Molsieve (10 m x 320 μm X12 μm) usando Ar como gas portador y un detector de la conductividad térmica. La señal del cromatograma fue digitalizada por un ordenador personal que convierte la señal en el volumen total de O<sub>2</sub> desprendido de la reacción usando un calibrado.

### **8.8.4. Medidas de lixiviación.**

Al final de las reacciones empleando Au/HO-npD o Pt/HO-npD como catalizadores las suspensiones fueron filtradas a través de filtros de nylon con un tamaño de poro de 0.2 μm y fueron analizadas por espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo ICP-AES para determinar la presencia de Au y Pt según el catalizador. El límite de detección de la técnica es 0.1 μg L<sup>-1</sup>.

### **8.9. Medidas de potencial Zeta.**

El potencial Zeta de las suspensiones coloidales de Au/HO-npD en agua se determinó para diversos valores de pH entre 3 y 6 unidades usando un equipo "Zetasizer ZS nano" (Malvern instruments).

### **8.10. Resonancia paramagnética electrónica (EPR).**

Los espectros de EPR fueron registrados usando un equipo Bruker EMX, con los ajustes típicos para estas medidas: frecuencia 9.803 GHz, anchura del barrido

3489.9 G, tiempo de barrido constante de 40.95 ms, frecuencia de modulación 100 kHz, anchura de modulación 1 G, energía de microondas 19.92 mW.

### 8.11. Experimentos EPR con la sonda PBN.

La generación de radical hidroxilo a partir de  $H_2O_2$  empleando Au/OH-npD como catalizador fue investigada usando la N-tert-butil fenil nitrona (PBN) como sonda. Se registraron los espectros EPR para las siguientes reacciones y controles o blancos:

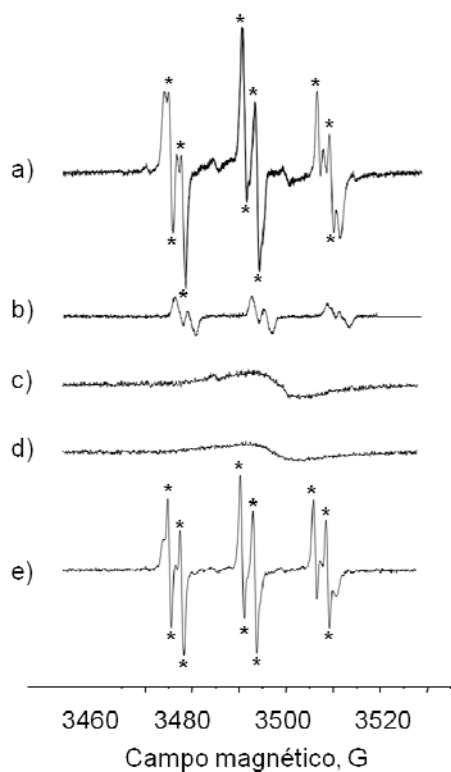
**a)-** Au/OH-npD (0.0025 mM de Au),  $H_2O_2$  (200 mg  $L^{-1}$ ), PBN (1041 mg  $L^{-1}$ ; relación molar con respecto al  $H_2O_2$  1:1), pH 4 ( $HNO_3$ ) de 0.1 M, temperatura ambiente, tiempo de reacción de 2 h.

**b)-** Au/OH-npD (0.0025 mM de Au), PBN (1.041 mg  $L^{-1}$ ; relación molar con respecto al  $H_2O_2$  1:1), pH 4 ( $HNO_3$ ) de 0.1 M, temperatura ambiente, tiempo de reacción de 2 h.

**c)-**  $H_2O_2$  (200 mg  $L^{-1}$ ), PBN (1041 mg  $L^{-1}$ ; relación molar con respecto al  $H_2O_2$  1:1), pH 4 ( $HNO_3$ ) 0.1 M, temperatura ambiente, tiempo de reacción de 2 h.

**d)-** Au/OH-npD (0.0025 milímetros de Au), pH 4 ( $HNO_3$ ) de 0.1 M, temperatura ambiente, tiempo de reacción de 2 h.

**e)-** Se llevó a cabo como control de la producción de  $\cdot OH$  una reacción de Fenton en la cual el PBN estaba presente usando la siguiente mezcla:  $Fe^{2+}$  (20 mg  $L^{-1}$ ),  $H_2O_2$  (200 mg  $L^{-1}$ ), PBN (1041 mg  $L^{-1}$ ), pH 3 (0.1 M  $H_2SO_4$ ), temperatura ambiente, tiempo de reacción de 2 h. Bajo estas condiciones se observó que el PBN interceptaba los radicales hidroxilo (ver Figura 8.#).



**Figura 8.33.** Señales EPR obtenidas en los diferentes experimentos en las condiciones descritas anteriormente. Las señales del EPR asignadas en la literatura al aducto de HO<sup>\*</sup> con PBN se han indicado con un asterisco.

## 8.12. Preparación de los catalizadores bioactivos de oro y platino Au/HO-DNP y Pt/HO-DNP.

El oro y el platino fueron depositados sobre HO-npD a partir de una disolución de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (800mg, 2.35 mmol) ó  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (965 mg, 2.35 mmol) en 160 ml de agua desionizada. Las disoluciones se llevaron a pH 10 mediante la adición de una disolución acuosa de NaOH 0.1 M. Una vez el que valor pH era estable, la disolución se añadió a una suspensión de HO-npD en agua bajo agitación constante. Después de ajustar de nuevo el pH de la mezcla a un valor de 10 por adición de disolución de NaOH 0.1 M, la mezcla se mantuvo en agitación durante 18 h a temperatura ambiente. El material Au/HO-npD ó Pt/HO-npD resultantes fue recogido y dispersado en agua destilada. El exceso de  $\text{HAuCl}_4$  y de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  se eliminó realizando cinco ciclos consecutivos de centrifugación / redispersión con agua Milli-Q. Las nanopartículas de diamante que contenían el oro y el platino sedimentan en la parte



inferior del tubo de centrifuga bajo estas condiciones. El valor de pH del sobrenadante en el quinto ciclo de centrifugación / redispersión era neutro, y no se detectaron cloruros mediante la prueba del  $\text{AgNO}_3$ . Después de retirar el sobrenadante los catalizadores se redispersaron en agua Milli-Q y fueron sometidos durante una noche a deshidratación por liofilización para polvos de color marrón. Entonces 50 mg de los catalizadores de oro soportado fueron colocados en un reactor del cuarzo y sometidos a reducción bajo atmósfera de hidrógeno a 300 °C (velocidad de calentamiento = 10 °C  $\text{min}^{-1}$ ) durante 6 h. El contenido total del Au y Pt en los catalizadores Au/HO-npD y Pt/HO-npD finales eran 0.7 y 1 % en peso, respectivamente, según se determinó mediante ICP-AES.

### **8.13. Test de descomposición de agua oxigenada.**

Se llevaron a cabo una serie de experimentos de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando una disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 200 mg  $\text{L}^{-1}$  (5.88 mmol) en presencia del catalizador correspondiente (relación molar  $\text{H}_2\text{O}_2$  / metal 2318: 1). Antes de la adición del catalizador, el pH de la solución fue fijado en 4 usando el  $\text{HNO}_3$  0.01 M, y durante la descomposición  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el pH fue supervisado continuamente y mantenido a pH 4 usando una disolución 0.01 M de NaOH.

### **8.14. Experimentos en células.**

#### **8.14.1. Cultivo de células.**

Los experimentos celulares fueron realizados con las líneas Hep3B (ATCC HB-8064) y HeLa (ATCC CCL-2). Los reactivos empleados en el cultivo fueron suministrados por GIBCO (Invitrogen, Eugene, O). Las células Hep3B fueron cultivadas en el medio esencial mínimo (MEM) complementado con aminoácidos no esenciales 1 mM. Las células HeLa fueron cultivados un medio *Dulbecco modificado* (DMEM) con una alta concentración de glucosa (4.5 mg/ml). Ambas líneas celulares fueron complementadas con suero fetal bovino inactivado por calor del 10% (FBS), conteniendo penicilina (50 unidades  $\text{mL}^{-1}$ ), y estreptomycin (50  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). Las células fueron mantenidas en una incubadora (IGO 150, 150, Jouan, Saint-Herblain Cedex, France) a 37 °C en una atmósfera de aire humedecida con una concentración de gases de 5%  $\text{CO}_2$  y 95% de aire (Air- Liquide).

### **8.14.2. Proliferación y viabilidad.**

Las células fueron sembradas en placas de 48 pozos (Falcon, BD) en una cantidad de 20,000 y 10,000 células/pozo para Hep3B y HeLa, respectivamente, y tratadas con los antioxidantes o el portador durante 3 h. Entonces, el medio fue restaurado, y se permitió a las células proliferar de forma exponencial durante 3 días. Las células fueron contadas a las 24, 48, y 72 h mediante citometría estática. Para ello, se agrega el tinte nuclear Hoechst 33342 1  $\mu$ M en los últimos 30 minutos del tratamiento, y se lavan las células con HBSS ("Hank's Buffered Salt Solution"). Todos los tratamientos se repitieron por cuatruplicado y se tomaron 20 imágenes por pozo registradas con un microscopio de fluorescencia (IX81, Olympus, Hamburg, Germany) acoplado con una versión de la aplicación de citometría estática "ScanR" 2.03.2 (Olympus).

Además, se realizó el análisis MTT (bromuro de 3-[4,5-dimetiltiazol-2- il] - 2,5-diprenil) tetrazolio), que es un análisis colorimétrico basado en la capacidad de las células de reducir una sal soluble de tetrazolio amarilla a cristales de formazan azules.<sup>43</sup> Esta reducción ocurre solamente cuando las enzimas reductasas mitocondriales de la célula son activas y es así un marcador de la viabilidad de la célula relacionado con la función mitocondrial. Para realizar estos experimentos, las células fueron sembradas en placas de 96 pozos (Falcon, BD) en una cantidad de 20,000 y 10,000 células/pozo para Hep3B y HeLa respectivamente. El tratamiento fue realizado durante 3 h, después el medio fue restaurado, y las células fueron cultivadas durante otras 24 h más. El reactivo de MTT (Roche Diagnostics, Mannheim, Germany) fue agregado (20  $\mu$ L / pozo) durante las últimas 4 h de tratamiento. Las células fueron solubilizadas con dimetil sulfóxido (DMSO) (100  $\mu$ L/pozo, 5 min, 37 °C) y la absorbancia fue medida usando un espectrofotómetro lector de placas multi-scaner (Thermo Labsystems, ThermoScientific, Rockford terms, IL). Los resultados fueron obtenidos restando la absorbancia del fondo a 690 nm de la absorbancia a 570 nm, según se indica en las instrucciones proporcionadas en el kit.

### **8.14.3. Apoptosis.**

La inducción del apoptosis fue estudiada mediante análisis por duplicado de dos variables de Anexina V / PI para células HeLa y Hep3B en placas de 48 pozos. El

tratamiento fue realizado durante 3 h, después el medio fue restaurado, y las células fueron cultivadas durante otras 24 h más. Entonces, el medio fue substituido con HBSS 1  $\mu$ M en el tinte específico de cromatina Hoechst 33342 y 1  $\mu$ L de Anexina V-fluoresceína para detectar la exteriorización de la fosfatidil serina, siendo incubadas en la oscuridad durante 15 minutos a 37 °C. Después de eso, se añaden 0.5  $\mu$ L (5 minutos de contacto) del tinte de cromatina yoduro de propidio (PI) para etiquetar células muertas o dañadas. Anexina V y la disolución de PI fueron comprados como kit de marcaje Annexin-V-FLUOS (Roche Diagnostics, Mannheim, Germany). Se empleó como control pro-apoptótico positivo la Estaurosporina (STS) que es un inhibidor de las proteinquinasa ampliamente utilizado. El análisis fue realizado tomando 16-30 imágenes por pozo registradas con un microscopio de fluorescencia (IX81, Olympus, Hamburg, Germany) acoplado con una versión del programa de citometría estática "ScanR" 2.03.2 (Olympus).

#### **8.14.4. Producción de Especies Reactivas de Oxígeno (ROS).**

La producción de ROS se llevó a cabo sembrando las células en placas negras de 96 pozos.<sup>45</sup> Las células fueron tratadas con los antioxidantes, el portador (20  $\mu$ g/ml) o GSH (100  $\mu$ M) durante 3 h. La sonda fluorescente diacetato de 2', 7'-diclorodihidrofluoresceína (DCFH-DA, 2.5  $\mu$ M) fue agregada en los últimos 30 minutos de incubación. Después de eso, las células fueron lavadas con PBS (**Phosphate Buffered Saline**) tres veces, y la fluorescencia fue detectada en intervalos de 5 minutos durante un período de 30 minutos usando un *Fluoroskan* (Thermo Labsystems, Thermo Scientific, Rockford, IL). Se emplearon como control positivo altas concentraciones de rotenona (25, 50, 100, y 200  $\mu$ M).



## CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos en cada uno de los capítulos precedentes se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1.- Los nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) actúan como inhibidores de la fluorescencia del 9,10-difenilantraceno (DPA). La unión covalente entre unidades de DPA y los SWCNT refuerza e incrementa esta interacción donde se ha observado además que existe transferencia de energía entre las unidades de DPA como donadores y los SWCNT como aceptores y que este fenómeno produce un incremento en la eficiencia en la formación de  $^1\text{O}_2$  inherente a los nanotubos de carbono.

2.- La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  apoya firmemente la formación de enlaces covalente entre unidades de azaxantilo y los SWCNT. Mediante fotólisis por destello laser (FDL) se ha demostrado que la irradiación de unidades azaxantilo origina una transferencia electrónica fotoinducida con la generación de huecos en el SWCNT y radicales aniones localizados sobre la unidad azaxantilo.

3.- La modificación covalente de SWCNTs con unidades de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ha permitido proponer un mecanismo de reacción fotoquímica a elevadas potencias de laser donde los SWCNT actúan como transportadores de electrones. En concreto si la potencia del laser es suficientemente alta se ha observado la desproporción de dos unidades de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  en estado excitado triplete para dar lugar a iones rutenio en estado de oxidación +3 y otro en estado de oxidación +1. Este fenómeno no se observa en ausencia de unión covalente entre el complejo y los SWCNT.

4.- El tratamiento de Fenton de nanopartículas de diamante produce la eliminación de la materia amorfa en muestras comerciales de npD y un aumento notable en la población de grupos OH superficiales. Estos grupos hidroxilo pueden reaccionar posteriormente de acuerdo con la química de superficies descrita para grupos -OH. Así, hemos sido capaces de introducir propiedades tales como hidrofobicidad o actividad redox mediante la modificación de nanopartículas de diamante.

5.- El material constituido por nanopartículas de oro depositadas sobre nanopartículas de diamante previamente tratadas con la reacción de Fenton es el catalizador más activo de todos los descritos hasta la fecha para promover la degradación de fenol en disoluciones acuosas mediante la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$ . Se ha conseguido un

## CONCLUSIONES

número de ciclos catalíticos por átomo de oro superior a 300000 y una eficiencia del agua oxigenada hacia la generación de radicales  $\cdot\text{OH}$  superior al 79 %.

**6.-** Las nanopartículas de oro sobre diamante son notablemente biocompatibles sin afectar significativamente a la proliferación celular o provocar fenómenos de apoptosis. Estas nanopartículas actúan como antioxidantes reduciendo las situaciones de estrés oxidativo inducido.

En conjunto los resultados conseguidos ilustran las oportunidades que, desde el punto de vista de la ciencia de materiales se abren mediante la modificación covalente de formas alotrópicas de carbono, siendo la metodología descrita aplicable para la preparación de otros muchos tipos de derivados.

## RESÚMENES

### Resumen en castellano.

En las últimas décadas los nanomateriales han adquirido gran importancia debido a su repercusión en la sociedad. De entre los nanomateriales, aquellos basados en carbono se encuentran entre los más estudiados por sus potenciales aplicaciones. La presente tesis doctoral se ha centrado en la funcionalización de dos de los nanomateriales basados en carbono más prometedores: los nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) y las nanopartículas de diamante (npD).

Los SWCNT presentan una elevada relación de aspecto y conductividad electrónica que los convierten en materiales útiles en nanotecnología. Con el fin de introducir respuesta en los nanotubos frente a estímulos fotoquímicos, la presente tesis doctoral ha ido dirigida a preparar una serie de derivados de SWCNT que han sido funcionalizados de forma preferente en las puntas de los mismos mediante enlaces covalentes. En los tres primeros capítulos (Bloque I) se detalla la síntesis y se describen las diferentes propiedades fotofísicas de nanotubos a los que se han anclado diferentes cromóforos [difenilantraceno, unidades azaxantilo y el complejo metálico  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , demostrando el diferente comportamiento de los mismos frente a estímulos luminosos.

En cuanto a las npD, estos materiales son objeto de intensa investigación científica debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en diferentes campos. En el primer capítulo dedicado a las npD (Bloque II) se detalla un nuevo procedimiento de purificación / derivatización de las mismas que permite una funcionalización subsecuente con una alta densidad de diferentes grupos. En los capítulos siguientes se describe la síntesis de derivados de npD de diamante modificadas por la deposición de nanopartículas de metales nobles (fundamentalmente oro) y las diferentes aplicaciones que hemos encontrado para estos materiales como catalizadores o biocatalizadores.

En conjunto los trabajos descritos en la presente tesis demuestran que la funcionalización los SWNT puede modificar las propiedades fotoquímicas de los mismos y que los materiales resultantes presentan diferentes respuestas frente a estímulos luminosos. Por otra parte el método descrito para la purificación de nanopartículas de diamante presenta ventajas a la hora de funcionalizar de forma eficiente este nanomaterial, mejorando sus propiedades y las de sus derivados. Estas mejoras se traducen en la mayor actividad de catalizadores y biocatalizadores que usan como soporte este tipo de nanopartículas.

## RESÚMENES

### Resum en valencià.

En les últimes dècades els nanomaterials han adquirit una gran importància degut a la seua repercusió en la societat. Dins dels nanomaterials, aquells basats en el carboni semblen ser alguns dels més prometedors pel que respecta al seu potencial d'aplicació. La present tesi doctoral s'ha centrat en la funcionalització de dos dels nanomaterials més prometedors basats en carboni: els nanotubs de carboni de paret única (SWCNT) i les nanopartícules de diamant (npD).

Els nanotubs de carboni de paret única (SWNT) presenten una sèrie de propietats que fan que aquests materials pugen ser útils en aplicacions nanotecnològiques. Amb el fi d'introduir dins dels nano-tubs respostes front a estímuls fotoquímics, la present tesi doctoral s'ha enfocada a la preparació d'una sèrie de derivats de nano-tubs de paret única que han sigut funcionalitzats preferentment als extrems d'ells amb enllaços covalents. Als tres primers capítols (Bloc I) es detalla la síntesi i es descriuen les diferents propietats fotofísiques dels nano-tubs que duen anclats diferents cromòfors [difenilantracé, unitats azxantil i un complexe metàl·lic  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ], demostrant els diferents comportaments front a estímuls lluminosos.

En quan a les nano-partícules de diamant, son un àrea de intensa investigació científica, degut a una gran varietat d'aplicacions potencials en diferents camps. En el primer Capítol dedicat a les nano-partícules de diamant (Bloc II) es detalla un nou procediment per purificar-les/funcionalitzar-les, que permet una funcionalització conseqüent amb una alta densitat de diferents grups. En els capítols següents es descriu la síntesi de derivats de nano-partícules de diamant modificades per la deposició de nano-partícules de metalls nobles (fundamentalment or) i les diferents aplicacions que hem trobat per a aquests materials com a catalitzadors o biocatalitzadors.

En conjunt els treballs descrits a la present tesi, demostren que la funcionalització dels SWNT poden modificar les propietats fotoquímiques dels nanotubs i els materials resultants presenten diferents respostes front a estímuls lluminosos. D'altra banda, el mètode descrit per a la purificació de nano-partícules de diamant, presenta avantatges a l'hora de funcionalitzar de forma eficient aquest nano-material, millorant les seues propietats i la dels seus derivats. Aquestes millores es tradueixen en la major activitat dels catalitzadors y biocatalitzadors que utilitzen com a suport aquest tipus de nano-partícules.



## RESÚMENES

### Abstract.

In the last decades nanomaterials have gained large importance due to their impact in society. Among nanomaterials, those based on carbon seem to be some of the most promising ones due to their potential applications. The present PhD is focused on the funcionalización of two of the most promising nanomaterials based on carbon: single walled carbon nanotubes (SWCNT) and diamond nanoparticles (npD).

SWNT present a series of properties making these materials useful in nanotechnological applications. With the purpose of introducing a photochemical response in the nanotubes, the present PhD is aimed at the preparation of some carbon nanotube-derivatives covalently functionalized mainly on the tips and wall-defects. In the three first chapters (Part I) the synthesis and the different photophysical properties of the covalently functionalized nanotubes derivatives are described. These nanotubes have been modified with chromophores [diphenylanthracene, azaxantyl units and a  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  metallic complex], demonstrating their different behavior against photochemical stimuli.

Concerning npD they are an intense scientific research area, due to their wide variety of potential applications in different fields. In the first chapter dedicated to diamond nanoparticles (Part II) a new procedure of purification/ functionalization is described. This new procedure allows the subsequent high density functionalization with different groups. In the following chapters the synthesis of modified npDs derivatives is described. The functionalization consists in the noble metal nanoparticles deposition (mainly gold) and we explain the different applications we have found for these materials as catalysts or biocatalysts.

Altogether the work described in the present PhD demonstrate that functionalization of SWNT can modify the photochemical properties of this material and that the resulting materials display different responses against photochemical stimuli. On the other hand the method described for the purification of npD presents advantages in their efficient functionalization, improving its properties and those of its derivatives. These improvements are translated in the high activity of catalysts and biocatalysts using these hydroxylated / functionalized nanoparticles as support.



## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$\delta$	Desplazamiento químico
$\epsilon$	Absortividad molar
$\lambda$	Longitud de onda
$\lambda_{\text{BPS}}$	Longitud de onda de la banda de plasmón superficial
$\lambda_{\text{em}}$	Longitud de onda de emisión
$\lambda_{\text{ex}}$	Longitud de onda de excitación
$\lambda_{\text{ph}}$	Longitud de onda de fosforescencia
$\lambda_{\text{fl}}$	Longitud de onda de fluorescencia
$\lambda_{\text{max}}$	Longitud de onda de máxima absorción
$\lambda_{\text{ph}}$	Longitud de onda de máxima fosforescencia
$\nu$	Frecuencia
$\sigma$	Desviación estándar
$\tau$	Tiempo de vida medio
$\tau_{\text{ph}}$	Tiempo de vida de fosforescencia
$\Phi$	Rendimiento cuántico
$\Phi_{\text{em}}$	Rendimiento cuántico de emisión
$\Phi_{\text{ph}}$	Rendimiento cuántico de fosforescencia
$\Phi_{\text{NIR}}$	Rendimiento cuántico de emisión en la región NIR
$\Phi(^1\text{O}_2)$	Rendimiento cuántico de generación de oxígeno singlete
$\Delta A$	Diferencia relativa de absorbancias
$\Delta\delta$	Variación del desplazamiento químico
$\Delta\lambda$	Desplazamiento de Stokes
$\Delta D.O.$	Diferencia relativa de densidades ópticas
$\Delta G$	Energía libre de Gibbs
$\Delta H$	Entalpía
$\Delta S$	Entropía
$A$	Absorbancia
$\text{AFM}$	Microscopía de Fuerza Atómica
$\text{AIBN}$	Aza-bis(isobutilonitrilo)
$\text{AlCl}_3$	Tricloruro de aluminio anhidro
$\text{Au/CeO}_2$	Nanopartículas de oro depositadas sobre óxido de cerio nanoparticulado
$\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$	Nanopartículas de oro depositadas sobre óxido de hierro (III)
$\text{Au/SiO}_2$	Nanopartículas de oro depositadas sobre dióxido de silicio

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

- Au/TiO<sub>2</sub>** Nanopartículas de oro depositadas sobre dióxido de titanio (P25)
- Au / C** Nanopartículas de oro depositadas sobre carbón activo (NORIT<sup>®</sup>)
- Au-npD** Nanopartículas de oro depositadas sobre nanopartículas de diamante
- Au/HO-npD** Nanopartículas de oro depositadas sobre nanopartículas de diamante funcionalizadas con grupos –OH
- Au/ZrO<sub>2</sub>** Nanopartículas de oro depositadas sobre dióxido de zirconio
- bpy** 2,2'-bipiridina
- Br-npD** Nanopartículas de diamante bromadas
- DCM / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** Diclorometano
- Cat** Catecol
- C<sub>n</sub>-npD** Nanopartículas de diamante funcionalizadas con grupos alquilo
- CT** Transferencia de carga
- DHB** Dihidroxibencenos
- DMF** Dimetil formamida
- [D<sub>6</sub>] DMSO** Dimetil sulfoxido deuterado
- DMSO** Dimetil sulfoxido
- D<sub>2</sub>O** Agua deuterada
- Δ D.O.** Variación de densidad óptica
- D.O.** Densidad óptica
- DPA** Difenilantraceno
- DSSCs** Celdas solares sensibilizadas mediante colorantes
- e<sup>-</sup>** Electrón
- e<sub>aq</sub><sup>-</sup>** Electrón solvatado en medio acuoso
- h<sup>+</sup>** Hueco positivo
- ED** Difracción de Electrones
- E<sub>ox</sub>** Potencial Normal de oxidación
- E<sub>red</sub>** Potencial Normal de reducción
- ESI** Ionización por Electrospray
- eV** Electrón-Voltio
- FT-Raman** Espectroscopía Raman por transformada de Fourier.
- FAB** Ionización por Bombardeo con átomos rápidos
- FT-IR** Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier
- h<sup>+</sup>** Hueco electrónico

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

<b>H<sup>+</sup></b>	Protón
<b><sup>1</sup>H</b>	Hidrógeno atómico
<b>HO-npD</b>	Nanopartículas de diamante funcionalizadas con grupos -OH
<b>HOMO</b>	Orbital molecular más alto ocupado
<b>HPLC</b>	Cromatografía Líquida de Alta Presión
<b>HQ</b>	Hidroquinona
<b>HREM</b>	Microscopía Electrónica de Alta Resolución
<b>HR-TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
<b>hν</b>	Energía de los fotones de frecuencia ν
<b>I</b>	Intensidad
<b>ICP-AES</b>	Espectroscopía de emisión atómica con excitación mediante plasma de acoplamiento inductivo
<b>I<sub>f</sub></b>	Intensidad de fluorescencia
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>ITO</b>	Óxido de estaño e indio
<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b>k</b>	Constante de velocidad de decaimiento
<b>k<sub>0</sub></b>	Constante de velocidad de desactivación intramolecular total
<b>k<sub>v</sub></b>	Constante de velocidad de reacción
<b>K<sub>q</sub></b>	Constante de desactivación o “quenching” (Stern-Volmer)
<b>L</b>	Ligando
<b>LDA</b>	diisopropil amiduro de Litio
<b>M-L</b>	Complejo metal-ligando
<b>LUMO</b>	Orbital molecular más bajo vacío
<b>[M]</b>	Concentración del compuesto M
<b>[M]<sub>0</sub></b>	Concentración inicial del compuesto M
<b>M</b>	Molécula en estado electrónico fundamental
<b>*M</b>	Molécula en estado electrónico excitado
<b>MALDI</b>	Ionización por Desorción con Laser Asistida por Matriz
<b>MB</b>	Azul de metileno
<b>MLCT</b>	Transferencia de carga metal-ligando
<b>MS</b>	Espectrometría de masas
<b>mV</b>	Milivoltio
<b>MV<sup>2+</sup></b>	Catión metilviológico
<b>MV<sup>*+</sup></b>	Catión radical del metilviológico

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

<b>NBS</b>	N-bromosuccinimida
<b>NEt<sub>3</sub></b>	Trietilamina
<b>NIR</b>	Región infrarroja cercana
<b>npD</b>	Nanopartículas de diamante
<b>•OH</b>	Radical hidroxilo
<b><sup>1</sup>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno singlete
<b>O<sub>2</sub><sup>•-</sup></b>	Anión radical superóxido
<b>OM</b>	Orbital molecular
<b>OPO</b>	Laser de longitud de onda sintonizable
<b>PBN</b>	( <i>N-tert</i> -butil-fenil) nitrona
<b>Pt / C</b>	Nanopartículas de platino depositadas sobre carbón activo (NORIT <sup>®</sup> )
<b>Pt/HO-npD</b>	Nanopartículas de platino depositadas sobre nanopartículas de diamante funcionalizadas con grupos -OH
<b>RBM</b>	Modo normal de vibración / respiración radial del SWCNT
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono
<b>Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup></b>	Complejo Rutenio tris(bipiridilo)
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>STEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido
<b>SWCNT</b>	Nanotubos de carbono de pared simple
<b>T</b>	Temperatura
<b>TH</b>	Tionina
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>TOF</b>	Analizador de masas de tiempo de vuelo
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-visible
<b>FDL</b>	Fotólisis de Destello Láser
<b>HiP<sub>co</sub></b>	Método de síntesis de nanotubos de carbono mediante alta presión de monóxido de carbono
<b>HPLC</b>	Cromatografía líquida de alta resolución
<b>K<sub>q</sub></b>	Constante de desactivación
<b>V<sub>0</sub> [M]</b>	Velocidad inicial de reacción de degradación de la especie M

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

**V-npD** Nanopartículas de diamante funcionalizadas con unidades viológeno

**XPS** Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

**XRD** Difracción de rayos X





## PUBLICACIONES

1.- Aprile, Carmela; Martin, Roberto; Alvaro, Mercedes; Scaiano, Juan C.; Garcia, Hermenegildo. "Functional macromolecules from single-walled carbon nanotubes: synthesis and photophysical properties of short single-walled carbon nanotubes functionalized with 9,10-diphenylanthracene"

**Chemistry: A European Journal** (2008), 14(16), 5030-5038.

2.- Martin, Roberto; Teruel, Laura; Aprile, Carmela; Cabeza, Jose F.; Alvaro, Mercedes; Garcia, Hermenegildo. "Imidazolium ionic liquids in OLEDs: synthesis and improved electroluminescence of an 'ionophilic' diphenylanthracene"

**Tetrahedron** (2008), 64(27), 6270-6274.

3.- Aprile, Carmela; Martin, Roberto; Alvaro, Mercedes; Garcia, Hermenegildo; Scaiano, J. C. "Covalent Functionalization of Short, Single-Wall Carbon Nanotubes: Photophysics of 2,4,6-Triphenylpyrylium Attached to the Nanotube Walls"

**Chemistry of Materials** (2009), 21(5), 884-890.

4.- Juarez, Raquel; Martin, Roberto; Alvaro, Mercedes; Garcia, Hermenegildo.

"(Perfluoro)sulfonic acids having an imidazolium tag as homogeneous and reusable ionophilic Brønsted acid catalysts for carboxylic acid esterification"

**Applied Catalysis, A: General** (2009), 369(1-2), 133-137.

5.- Martin, Roberto; Jimenez, Liliana B.; Alvaro, Mercedes; Scaiano, J. C.; Garcia, Hermenegildo. "Photoinduced Formation and Characterization of Electron-Hole Pairs in Azaxanthylum-Derivatized Short Single-Walled Carbon Nanotubes"

**Chemistry: A European Journal** (2009), 15(35), 8751-8759, S8751/1-S8751/10.

6.- Aprile, Carmela; Martin, Roberto; Alvaro, Mercedes; Scaiano, Juan C.; Garcia, Hermenegildo. "Near-Infrared Emission Quantum Yield of Soluble Short Single-Walled Carbon Nanotubes"

**ChemPhysChem** (2009), 10(8), 1305-1310.

7.- Martin, Roberto; Heydorn, Patricia Concepcion; Alvaro, Mercedes; Garcia, Hermenegildo. "General Strategy for High-Density Covalent Functionalization of Diamond Nanoparticles Using Fenton Chemistry"

**Chemistry of Materials** (2009), 21(19), 4505-4514.

## PUBLICACIONES

8.- Martin, Roberto; Alvaro, Mercedes; Herance, Jose Raul; Garcia, Hermenegildo. "Fenton-Treated Functionalized Diamond Nanoparticles as Gene Delivery System"  
**ACS Nano** (2010), 4(1), 65-74.

9.- Martin, Roberto; Jimenez, Liliana; Alvaro, Mercedes; Scaiano, Juan C.; Garcia, Hermenegildo. "Two-Photon Chemistry in Ruthenium 2,2'-Bipyridyl-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes"  
**Chemistry: A European Journal** (2010), 16(24), 7282-7292.

10.- Martin, Roberto; Menchon, Cristina; Apostolova, Nadezda; Victor, Victor M.; Alvaro, Mercedes; Herance, Jose Raul; Garcia, Hermenegildo. "Nano-Jewels in Biology. Gold and Platinum on Diamond Nanoparticles as Antioxidant Systems Against Cellular Oxidative Stress"  
**ACS Nano** (2010), 4(11), 6957-6965.

11.- Navalon, Sergio; Martin, Roberto; Alvaro, Mercedes; Garcia, Hermenegildo. "Gold on Diamond Nanoparticles as a Highly Efficient Fenton Catalyst"  
**Angewandte Chemie, International Edition** (2010), 49(45), 8403-8407, S8403/1-S8403/7.

12.- Navalon, Sergio; de Miguel, Maykel; Martin, Roberto; Alvaro, Mercedes; Garcia, Hermenegildo. "Enhancement of the Catalytic Activity of Supported Gold Nanoparticles for the Fenton Reaction by Light"  
**Journal of the American Chemical Society** (2011), 133(7), 2218-2226.

13.- Martin, Roberto; Navalon, Sergio; Alvaro, Mercedes; Garcia, Hermenegildo. "Optimized water treatment by combining catalytic Fenton reaction using diamond supported gold and biological degradation"  
**Applied Catalysis B: Environmental** (2011), 103(1-2), 246-252.

14.- Martin, Roberto; Alvaro, Mercedes; Garcia, Hermenegildo. "Photoresponsive Covalently-Functionalized Short Single Wall Carbon Nanotubes"  
**Current Organic Chemistry** (2011), 15, 1106-1120

## PUBLICACIONES

15.- Sergio Navalon; Roberto Martín; Mercedes Alvaro; Hermenegildo Garcia. "Solar light assisted Fenton reaction catalyzed by gold supported on diamond nanoparticles as pretreatment for biological degradation of aqueous phenol solutions"

**ChemSusChem** (En imprenta)

16.- Roberto Martín; Sergio Navalon; Juan Jose Delgado; Jose J. Calvino; Mercedes Alvaro; Hermenegildo Garcia

"Influence of the preparation procedure on the catalytic activity of gold supported on diamond nanoparticles for phenol peroxidation"

**Chemistry: A European Journal** (Aceptado)

17.- Santiago Rojas; Juan D. Gispert; Roberto Martín; Sergio Abad; Cristina Menchón; Deborah Pareto; V.M. Víctor; Mercedes Álvaro; Hermenegildo García; J. Raúl Herance. "Biodistribution of amino-functionalized diamond nanoparticles. In vivo studies based on <sup>18</sup>F radionuclide emission"

**ACS Nano** (Enviado)

18.- Roberto Martín; Cristina Menchón; Nadezda Apostolova; Victor M. Victor; Mercedes Álvaro; José Raúl Herance; Hermenegildo García. "Ceria supported gold nanoparticles as powerful agent against intracellular oxidative stress"

**Chemistry: A European Journal** (Enviado)



## CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

1.- AUTORES: Roberto Martín, Liliana Jimenez, Juan C. Scaiano, Hermenegildo García.  
TÍTULO: Synthesis and photophysical properties of functional macromolecules from short Single Walled Carbon Nanotubes (sSWNT), (4,4'-diphenylvinyl)-sSWNT and (alkyl-azaxanthone)-sSWNT.

TIPO DE PRESENTACIÓN: POSTER

CONGRESO: 34th Meeting of the American Society for Photobiology (APS) in Burlingame. USA. June 20-25, 2008.

LUGAR: BURLINGAME, CALIFORNIA, USA.

AÑO: 2008

2.- AUTORES: Roberto Martín, Mercedes Álvaro y Hermenegildo García.

TÍTULO: Síntesis y aplicaciones de derivados ionofílicos.

TIPO DE PRESENTACIÓN: COMUNICACIÓN ORAL

CONGRESO: XV Jornadas Hispano-Francesas de Química Orgánica.

LUGAR: BOUSSENS,(FRNACE), 15-20 June 2008.

AÑO: 2008

3.- AUTORES: Claudia G. Silva, Roberto Martín, Jianfu Ding, Hermenegildo García.

TÍTULO: Hydrogen production using hybrid organic polymer / semiconductor photovoltaic devices.

TIPO DE PRESENTACIÓN: COMUNICACIÓN ORAL

CONGRESO: XXIV International Conference on Photochemistry. ICP 2009, UCLM, 19-24 July, 2009,

LUGAR: TOLEDO, (SPAIN).

AÑO: 2009

4.- AUTORES: Sergio Navalón, Roberto Martín, Mercedes Álvaro, Hermenegildo García.

TÍTULO: EVALUACIÓN CONTINUA FORMATIVA DURANTE LA REALIZACIÓN DE UN PROYECTO FINAL DE CARRERA EN INGENIERÍA QUÍMICA

TIPO DE PRESENTACIÓN: POSTER

CONGRESO: III JORNADA DE INNOVACIÓN DOCENTE JIDINF'10, 04/10/10.

LUGAR: VALENCIA (SPAIN).

AÑO: 2010

## CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

5.- AUTORES: Sergio Navalón, Roberto Martín, Maykel de Miguel, Mercedes Álvaro, Belén Ferrer, Hermenegildo García.

TÍTULO: GOLD ON DIAMOND NANOPARTICLES AS HIGHLY EFFICIENT VISIBLE LIGHT PHOTO-FENTON CATALYST.

TIPO DE PRESENTACIÓN: POSTER

CONGRESO: XXIII IUPAC SYMPOSIUM IN PHOTOCHEMISTRY 2010.

LUGAR: FERRARA (ITALY)

AÑO: 2010

6.- AUTORES: Sergio Navalón, Roberto Martín, Mercedes Álvaro and Hermenegildo García.

TÍTULO: Nano-jewels as catalyst: Gold on diamond nanoparticles as a highly efficient Fenton catalyst.

TIPO DE PRESENTACIÓN: POSTER

CONGRESO: VII Simposio investigadores jóvenes RSEQ-SIGMA ALDRICH. 10-12/11/2010

LUGAR: VALENCIA, (SPAIN)

AÑO: 2010

7.- AUTORES: Sergio Navalón, Roberto Martín, Mercedes Álvaro and Hermenegildo García.

TÍTULO: Combined Fenton treatment using diamond supported gold as catalyst and biological degradation for optimized water treatment.

TIPO DE PRESENTACIÓN: POSTER

CONGRESO: 2<sup>nd</sup> China-Spain Bilateral Symposium on Catalysis. 22-24 November 2010.

LUGAR: TARRAGONA (SPAIN).

AÑO: 2010

8.- AUTORES: Roberto Martín , Sergio Navalón, Maykel de Miguel, Mercedes Álvaro and Hermenegildo García.

TÍTULO: Photoenhancement of the catalytic activity of supported gold nanoparticles.

TIPO DE PRESENTACIÓN: COMUNICACIÓN ORAL

CONGRESO: 10<sup>th</sup> National meeting on Photochemistry. Universidade do Porto.

LUGAR: PORTO, (PORTUGAL)

**CONTRIBUCIONES A CONGRESOS**

AÑO:2010







