



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESIS DOCTORAL:

**DISEÑO DE PUERTAS
MOLECULARES CONTROLADAS A
NIVEL NANOSCÓPICO**

Presentada por:

Rosa Casasús Lis

Dirigida por:

Dr. D. Ramón Martínez Máñez

Dra. Dña. M^a Dolores Marcos Martínez

Valencia 2009



INSTITUTO DE
RECONOCIMIENTO
MOLECULAR
Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO

ciber-66n
Centro Investigación Biomédica en Red
Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina



Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

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

Dña. M^a DOLORES MARCOS MARTÍNEZ, Titular de Universidad del Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta Rosa Casasús Lis en esta memoria, bajo el título **“Diseño de puertas moleculares controladas a nivel nanoscópico”** ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia”.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, expedimos la presente que firmamos en Valencia, a 2 de octubre de 2009.

Dr. Ramón Martínez Máñez

Dra. M^a Dolores Marcos Martínez

*Viejo axioma químico:
“Ensayemos y veamos”*

*A mos pares, a Samara
i a Xema.*

AGRAÏMENTS

Vull expressar la meua gratitud a totes aquelles persones que durant aquests anys de feina m'han ajudat i han estat al meu costat.

En primer lloc, agraiisc a Ramón Martínez Máñez i a M^a Dolores Marcos Martínez, els meus directors de tesi, el seu suport i la seua ajuda, sense els quals no hauria sigut possible la realització d'aquesta tesi. També he tingut la sort de disposar de l'ajuda inestimable de Juan Soto, que contagia la il·lusió amb què realitza el seu treball.

Als meus companys i amics del laboratori, especialment a Ana, Bea i Maria, amb qui he après el valor de la bona amistat. A Luis, per ajudar-me a resoldre molts dubtes i per eixamplar-me'n uns altres, i no només en qüestió de química.

També, per altres motius, però no sempre només per altres motius, a Ana Belén, Carmen, Elena, Fèlix, Hanoi, M^a Jesús, Merche, José Vicente i Pilar, amb els quals el treball diari del laboratori no sols ha contribuït al desenvolupament del grup, sinó que l'ambient amistós i distès ha suavitzat els moments menys bons. Per altra banda, a les noves generacions (Andrea, Cristina, Estela, Santi, Tati i ja em perd amb els noms, les dos Inmes, Yoli, i Maria) els desitge molt d'ànim per a la tesi.

A Alf gràcies per els bons moments que vam passar en el congrés NanoSpain-2006 (Pamplona), i també per la feina que vas fer passant-me algunes mostres per TEM.

Als altres membres del grup (Ángel, Arantxa, Teresa i Fina), gràcies per la vostra disposició. I, és clar, als electrònics (Eduardo, Luis i Javier), gràcies per l'acolliment al vostre laboratori en l'última etapa de la meua tesi: no oblidaré el cafè tan bo que hi preniem.

Als companys dels altres laboratoris, que de la meua època ja en queden pocs i als nous (Belén, Carmela, Carlos, Ester, Míriam, Nourdinne, Raül, Sergio, Roberto, Mikel, Mireia, Pavel), gràcies per compartir aquelles hores de cafè.

De la mateixa manera vull ampliar el meu agraïment als tècnics de la segona planta (Manolo, Loli, Pepe i Enrique) per resoldre els problemes tècnics sense perdre la paciència.

Tampoc no puc oblidar el grup de tast de vins, amb José Manuel com a cap i, com a alumnes, un grup disposat a aprendre entre copeta i copeta, format per Imma, Isabel, M^a José, Rosa, Sara, Xelo, Maria i jo. Així fèiem que fóra especial el dinar del dijous, almenys una vegada al mes.

A Bernabé Mari i Miquel Mollar, que sempre m'han estat espentant perquè llegira d'una vegada la tesi.

A les meues amigues i companyes de carrera, Montse, Carol i, especialment, Amparo, que durant aquests últims anys m'ha donat una lliçó de vida i m'ha servit d'exemple per a anar endavant un dia rere l'altre.

A Cristina, que sempre m'ha donat un colp de mà (i no per fer-me mal) en qüestió d'eixir i anar a prendre la fresca.

Al meu amic Rafa, que va veure les estrelles, per això és astronauta. Al meu amic Pablo perquè va ser el millor guia de Praga.

A Patti, Lluna, Canela, Dirti, Mut i Five, que també formen part del meu cercle.

A Rosa, Imma i Toni per les paraules de ànim que m'han donat.

A les meues ties (Rosita, Pepica, Conchin i Nina) que sé que me volen molt i a tots aquells que també me volen bé.

A les meues cosines Macu i Maite per ser les meues amigues i confidents.

Als meus menuts (Fernando, Josep, Salud, Samara, Pablo i Víctor), que per a mi són medicinals, un somriure d'ells cura molts maldecaps.

A tota la meua família, pel seu afecte i la seua confiança en mi, especialment a mos pares Paco i Tere i al meu germà Balta, per estar sempre al meu costat i donar-me suport en totes les decisions sense cap condició.

A Xema, perquè un dia ens vam encreuar pel camí i ja no ens vam separar mai.

Esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones científicas:

1. "Toward the development of ionically controlled nanoscopic molecular gates". Rosa Casasús, María Dolores Marcos, Ramón Martínez-Mañez, José V. Ros-Lis, Juan Soto, Luis A. Villaescusa, Pedro Amorós, Daniel Beltrán, Carmen Guillem, Julio Latorre. **J. Am. Chem. Soc.** **2004**, 126, 8612-8613.
2. "New methods for anion recognition and signaling using nanoscopic gate-like scaffolds". Rosa Casasús, Elena Aznar, M^a. Dolores Marcos, Ramón Martínez-Mañez, Félix Sancenón, Juan Soto, Pedro Amorós. **Angew. Chem. Int. Ed.** **2006**, 45, 6661 – 6664.
3. "Photochemical and chemical two-channel control of functional nanogated hybrid architecture". E. Aznar, R. Casasús, B. García-Acosta, M^a D Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, and P. Amorós. **Adv. Mater.** **2007**, 19, 2228 – 2231.
4. "Nanosopic hybrid systems with a polarity-controlled gate-like scaffolding for the colorimetric signalling of long-chain carboxylates". C. Coll, R. Casasús, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto and P. Amorós. **Chem. Commun**, **2007**, 1957 – 1959.
5. "Dual aperture control on pH- and anion-driven supramolecular nanoscopic hybrid gate-like ensembles". Rosa Casasús, Estela Climent, M^a. Dolores Marcos, Ramón Martínez-Mañez, Félix Sancenón, Juan Soto, Pedro Amorós, Joan Cano, Eliseo Ruiz. **J. Am. Chem. Soc.** **2008**, 130, 1903 – 1917.
6. "A mesoporous 3D hybrid material with dual functionality for Hg²⁺ detection and adsorption". José V. Ros-Lis, Rosa Casasús, María Comes, Carmen Coll, M^a. Dolores Marcos, Ramón Martínez-Mañez, Félix Sancenón, Juan Soto, Pedro Amorós, Jamal El Haskouri, Nuria Garró, Knut Rurack. **Chem. Eur. J.** **2008**, 14, 8267 – 8278.
7. "Chromo-fluorogenic sensing of pyrophosphate in aqueous media using silica functionalised with binding and reactive units". Estela Climent, Rosa Casasús, M^a. Dolores Marcos, Ramón Martínez-Mañez, Félix Sancenón, Juan Soto. **Chem. Commun.** **2008**, 6531 – 6533.

8. “*Colorimetric sensing of pyrophosphate in aqueous media using bis-functionalised silica surfaces*”. Estela Climent, Rosa Casasús, M^a. Dolores Marcos, Ramón Martínez-Mañez, Félix Sancenón, Juan Soto. ***Dalton Transactions***, **2009**, 4806–4814.

Resumen

La presente tesis se ha desarrollado en la frontera de diferentes disciplinas tales como la Química de Coordinación, la Química Supramolecular y la Ciencia de Materiales para poder alcanzar el objetivo de la misma que ha consistido en el diseño y construcción de puertas moleculares, entendiendo estas como mecanismos básicos que pudieran modular el acceso a determinados sitios y cuyo estado (abierto o cerrado) pudiera ser controlado a voluntad por ciertos estímulos externos tales como estímulos iónicos, electroquímicos, fotoquímicos, etc.

En concreto se planteó la Tesis Doctoral sobre la idea de desarrollar puertas moleculares basadas en sistemas híbridos orgánico-inorgánicos. Para ello, se ha trabajado con sólidos mesoporosos de la familia MCM-41 y UVM-7 que constan de cavidades preorganizadas de forma que el sistema de poros no sólo es homogéneo en tamaño sino también en forma y periodicidad. Además, al poseer elevada superficie específica (interna y externa) han resultado soportes idóneos para la obtención de sistemas altamente funcionalizados.

En primer lugar, se ha llevado a cabo el desarrollo y estudio de una puerta molecular controlada iónicamente. El mecanismo de apertura-cierre está idealmente relacionado con la interacción por enlaces de hidrógeno entre aminas (puerta abierta) y la repulsión entre grupos amonio (puerta cerrada). Cuando las aminas ancladas en la superficie externa al poro nanoscópico están protonadas adoptan una conformación rígida (debido a la repulsión entre grupos amonio cargados positivamente) que las empuja hacia la apertura del poro. Uno de los aspectos clave en relación con el desarrollo de puertas moleculares, ha sido probar que la función de “apertura y cierre” puede ser controlada a voluntad mediante estímulos externos. En este sentido, se ha utilizado dos aproximaciones diferentes para probar el funcionamiento de la puerta: a) detectar la entrada (controlada mediante estímulos externos) de especies en disolución hacia los nanoporos y b) estudiar la liberación de moléculas contenidas en los nanoporos hacia la disolución. La primera aproximación, que es más compleja de controlar, se ha llevado a cabo mediante reacciones acopladas que dieran una señal fácilmente observable como el cambio de color y que sólo pudieran ocurrir si la especie estudiada entrara en el interior de los poros nanométricos.

En segundo lugar se realizó un estudio completo del comportamiento de puertas nanoscópicas de base molecular controladas mediante la presencia de ciertos aniones y cambios de pH. Las puertas moleculares han sido obtenidas mediante el anclaje de poliaminas en la superficie externa de materiales mesoporosos tipo MCM-41. El estudio del control de la apertura y cierre de la puerta se ha realizado a través del seguimiento de la liberación del colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ que había sido previamente introducido en el interior de los poros. Se

ha ensayado la liberación a diferentes pHs y con diversos aniones tales como cloruro, sulfato, fosfato y ATP, observándose cambios significativos en el proceso de liberación tanto al modificar el pH como, fijando el pH, al modificar el anión presente en la disolución. Se han realizado también simulaciones de dinámica molecular como aproximación a la comprensión del mecanismo de apertura y cierre de las puertas, así como un estudio de las cinéticas de liberación mediante su ajuste matemático.

Además, se ha aplicado el concepto de puertas moleculares nanoscópicas como una nueva aproximación al diseño de procesos de reconocimiento óptico en disolución acuosa. La idea implica procesos de coordinación selectiva acoplados a un control del transporte de masa (colorante). El material diseñado implica la utilización de sólidos organizados tridimensionalmente a nivel nanoscópico (sólidos mesoporosos) que han sido funcionalizados en la superficie exterior con ciertos grupos coordinantes (aminas por ejemplo) y cuyos poros han sido cargados con un colorante adecuado. En ausencia de las especies a detectar este material tiene su puerta “abierta” y se produce la liberación del colorante de los poros a la disolución. Sin embargo, la presencia de la especie a detectar produce el “cerrado” de la puerta a través de procesos de complejación con los grupos orgánicos que forman la puerta, inhibiendo la liberación del colorante. Por tanto, mediante el adecuado diseño de los “grupos puerta” es posible obtener dispositivos de reconocimiento específico a través de la inhibición de la liberación del colorante. En este trabajo se ha comprobado el funcionamiento de esta aproximación utilizando un sólido funcionalizado en el exterior con poliaminas para el reconocimiento cromogénico específico del anión ATP.

Por último, también se ha diseñado un material que presenta doble funcionalidad: la detección y la adsorción simultáneas de mercurio(II) en disoluciones acuosas. El sólido mesoporoso se funcionalizó con grupos tiol que posteriormente se hicieron reaccionar con la escuaridina resultando en la formación de un derivado 2,4-bis(4-dialquilaminofenil)-3-hidroxi-4-alkilsulfanilciclobut-2-enona (PAS) anclado al soporte silícico inorgánico. Cuando la especie a detectar, el catión Hg^{2+} , está presente en la disolución tiene lugar la reacción entre dicho catión y el fragmento PAS anclado en el sólido, dando la liberación del colorante escuaridina a la disolución, que adquiere el color azul intenso del colorante y una elevada fluorescencia. Este proceso permite que la capacidad de extraer mercurio, que este tipo de materiales presenta, se complementa con la detección a “simple vista” del mercurio presente en la disolución.

Resum

La present tesi s'ha desenvolupat en la frontera de diferents disciplines tals com la Química de Coordinació, la Química Supramolecular i la Ciència de Materials per poder arribar a l'objectiu de la qual que ha consistit en el disseny i construcció de portes moleculars, entenent estes com mecanismes bàsics que pogueren modular l'accés a determinat llocs i el seu estat (obert o tancat) poguera ser controlat a voluntat per certs estímuls externs tals com estímuls iònics, electroquímics, fotoquímics, etc.

En concret es plantejà la Tesi Doctoral amb la idea de desenvolupar portes moleculars basades en sistemes híbrids orgànic-inorgànics. Per això, s'ha treballat amb sòlids mesoporosos de la família MCM-41 i UVM-7 que estan formats de cavitats preorganitzades de forma que el sistema de pors no és només homogeni en tamany sinó també en forma i periodicitat. A més, al posseir elevada superfície específica (interna i externa) han resultat suports idonis per l'obtenció de sistemes altament funcionalitzats.

En primer lloc, s'ha dut a terme el desenvolupament i estudi d'una porta molecular controlada iònicament. El mecanisme obert-tancat està idealment relacionat amb la interacció per enllaços de hidrogen entre amines (porta oberta) i la repulsió entre grups amoni (porta tancada). Quant les amines ancorades a la superfície externa del por nanoscòpic estan protonades adopten una conformació rígida (degut a la repulsió entre els grups amoni carregats positivament) que les espanten cap a la obertura del por. Un dels aspectes clau en relació amb el desenvolupament de portes moleculars, ha sigut provar que la funció de "obertura i tancament" pot ser controlada a voluntat mitjançant estímuls externs. En este sentit, s'han utilitzat dos aproximacions diferents per provar el funcionament de la porta: a) detectar l'entrada (controlada mitjançant estímuls externs) d'espècies en dissolució cap als nanopors i b) estudiar la alliberament de molècules emmagatzenades als nanopors cap a la dissolució.

La primera aproximació, que és més complexa de controlar, s'ha realitzat mitjançant reaccions acoblades que donaren una senyal fàcilment observable, com el canvi de color, i que només puga ocórrer si l'espècie estudiada entra a l'interior dels pors nanomètrics.

En segon lloc es realitzà un estudi complet del comportament de portes nanoscòpiques de base molecular controlades mitjançant la presència de certs anions i canvis de pH. Les portes moleculars han sigut obtingudes mitjançant l'ancorament de poliamines a la superfície externa dels materials mesoporosos tipus MCM-41. L'estudi del control de l'obertura i tancament de la porta s'ha dut a través del seguiment del alliberament del colorant $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ que havia sigut prèviament introduït a l'interior dels pors. S'ha assajat l'alliberament a diferents

pHs i amb diversos anions tals com clorur, sulfat, fosfat i ATP, observant-se canvis significatius en el procés d'alliberament tant al modificar el pH com, fixant el pH, al variar l'anió present en la dissolució. S'han realitzat també simulacions de dinàmica molecular com aproximació a la comprensió del mecanisme d'obertura i tancament de les portes, així com un estudi de les cinètiques d'alliberament mitjançant el seu ajust matemàtic.

A més, s'ha aplicat el concepte de portes moleculars nanoscòpiques com una nova aproximació al disseny de processos de reconeixement òptics en dissolució aquosa. La idea implica processos de coordinació selectiva acoblats a un control del transport de massa (colorant). El material dissenyat implica l'utilització de sòlids organitzats tridimensionalment a nivell nanoscòpic (sòlids mesoporosos) que han sigut funcionalitzats en la superfície exterior amb certs grups coordinants (per exemple amines) i els pors dels quals han sigut carregats amb un colorant adequat. En absència de les espècies a detectar aquest material té la seua "porta" oberta i es produeix la alliberament de colorant dels pors a la dissolució. No obstant, la presència de l'espècie a detectar produeix el "tancat" de la porta a través de processos de complexació amb els grups orgànics que formen la porta, inhibint l'alliberament del colorant. Per tant, per mitjà de l'adequat disseny dels "grups porta" és possible obtenir dispositius de reconeixement específic a través de la inhibició de l'alliberament del colorant. En este treball s'ha comprovat el funcionament d'esta aproximació utilitzant un sòlid funcionalitzat en l'exterior amb poliamines per al reconeixement cromogènic específic de l'anió ATP.

Finalment, també s'ha dissenyat un material que presenta doble funcionalitat: la detecció i l'adsorció simultànies de mercuri(II) en dissolucions aquoses. El sòlid mesoporós es funcionalitzà amb grups tiol que posteriorment es van fer reaccionar amb l'escuaridina resultant la formació d'un derivat 2,4-bis(4-dialquilaminofenil)-3-hidroxi-4-alquilsulfanilciclobut-2-enona (PAS) ancorat al suport silícic inorgànic. Quan l'espècie a detectar, el catió Hg^{2+} , està present en la dissolució té lloc la reacció entre el catió i el fragment PAS ancorat en el sòlid resultant l'alliberament del colorant escuaridina a la dissolució que adquireix el color blau intens del colorant i una elevada fluorescència. Este procés permet que la capacitat d'extraure mercuri, es complemente amb la detecció a "simple vista" del mercuri present en la dissolució.

Abstract

The present thesis has been developed between the frontiers of different disciplines such as Coordination and Supramolecular Chemistry and Material Science. The main objective has been the design and construction of nano-supramolecular gate-ensemble, which can be defined as a basis device that modulate the access to a certain site and whose state (opened or closed) can be controlled at will by certain external stimuli, for example ionically, electrochemically and photochemically.

One of the most important ideas of this thesis is the development of molecular gates using organic-inorganic hybrid systems. We have been working with a mesoporous siliceous matrix MCM-41 type and UVM-7 that possesses preorganized cavities, in that sense the porous system are homogeneous in size even in shape and periodicity. Furthermore, it has been possible to obtain systems highly functionalized due to its high specific surfaces areas (internal and external).

First of all, it has been studying the design of ionically-controlled nanoscópico molecular gates. The idealized open-closed mechanism would arise from simple interactions between amines (open-gate) and Coulombic repulsion between ammonium groups (closed-gate). When protonated the open-chain polyamines in the external surface would adopt a rigid-like conformation and would be pushed away towards the pore openings due to repulsion between ammonium groups charged positively. A fundamental aspect related to molecular gates was the demonstration of specific functions like “open-close” could be controlled wilfully by certain external stimuli. In this sense, we used two different approximations to prove how works the molecular machine: a) detect the access (controlled by external stimuli) to the pores of certain species in solution and b) study the release of some molecules entrapped from the pore voids into the bulk solution. The first approximation, the most difficult to control, has been carried out by using a coupled reaction that would give one observable and easy signal such as change of colour and even more the only way to occur was if the studied species came inside the nanometric porous.

In second place it was reported a complete study of the behaviour of a pH-driven and anion-controlled nano-supramolecular gate-like ensemble obtained by anchoring suitable polyamines on the pore outlets of mesoporous materials of the type MCM-41. The release of an entrapped dye ($\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$) from the pore voids into the bulk solution allows us to study the gating effect. This study was carried out by monitoring the dye released from the pore voids of the solid at a certain pH in the presence of a range of anions with different structural dimensions and charges, including chloride, sulphate, phosphate, and ATP. The choice of a certain anionic guest results in a different gate-like ensemble behaviour, ranging from

basically no action (chloride) to complete (ATP) or partial pore blockage, depending on the pH (sulphate and phosphate).Molecular dynamics simulations using force field methods have been carried out to explain the pH-driven open/close mechanism and selectivity patterns have been discussed in terms of kinetic rates of the liberation of the dye.

Furthermore, it has been applied the potential use of molecular gatelike systems as a new strategy for the chromogenic signalling of the target anions in aqueous solutions. The idea involves molecular-recognition events coupled with the control of dye transport. It entails the use of solids with nanoscopic 3D organized surfaces (mesoporous solids) that have been functionalized at the outer surface with certain binding moieties (for example amines) and additionally the pores have been loaded with a suitable dye. In absence of any species to detect there is an opened gatelike system that is able to deliver the enclosed dye to the solution. The addition of a target anionic guest capable of forming a suitable complex with the binding site might “close the gate” which would lead to recognition, thus signalling the target anion by the inhibition of the mass-delivery process. In this work we have confirmed the ATP recognition and signalling by inhibiting dye release with nanoscópico supramolecular gatelike systems on mesoporous MCM-41 supports.

Finally, a dual functional hybrid material was designed for the simultaneous chromo-fluorogenic detection and removal of Hg^{2+} in aqueous environment. The mesoporous solid is functionalized with thiol groups that have been further reacted with the squaraine dye, resulting in the formation of a 2,4-bis(4-dialkylaminophenyl)-3-hydroxy-4-alkylsulfanylcyclobut-2-enone (PAS) derivative being anchored to the inorganic silica matrix. When the species to detect, the Hg^{2+} cation, is present in the solution this reacts with the PAS fragment in the solid, releasing the squaraine dye to the solution that turned deep blue and highly fluorescent. This allows a straightforward “naked-eye” detection of Hg^{2+} employing an easy-to-use procedure.

Índice

OBJETIVOS	I
Abreviaturas & Nomenclaturas empleadas.....	III
1. CAPÍTULO:I. Introducción. Química hetero-supramolecular.	9
1.1 Introducción	9
1.2 Puertas Nanoquímicas.	11
1.3 Cambio de Morfología.	22
1.4 Sensores químicos biomiméticos.	25
2. CAPÍTULO: II. Puertas moleculares controladas iónicamente a nivel nanoscópico.....	37
2.1 Introducción	37
2.2 Objetivos	42
2.3 Síntesis	42
2.3.1 Química de funcionalización.	48
2.3.1.1 <i>Estudio de la formación de la monocapa con poliaminas</i>	49
2.3.2 Cálculo del número de moléculas de poliamina ancladas	51
2.4 Materiales y caracterización.	58
2.5 Resultados y discusión.	67
2.5.1 Diseño de experimentos, procedimientos de medida y discusión.	67
2.6 Efecto 2D frente 3D.	74
2.7 Conclusiones.	81
3. CAPÍTULO: III. Puertas moleculares con doble control iónico: anión y pH.	85
3.1 Introducción	85
3.2 Objetivos	87

3.3 Síntesis y caracterización de los materiales	88
3.3.1 Diseño estratégico de la puerta molecular.	88
3.3.2 Montaje experimental diseñado para seguir la liberación de colorante.....	93
3.4 Caracterización de los materiales.	95
3.5 Estudios en disolución. Respuesta de los distintos sólidos.	99
3.5.1 Efecto del pH.	99
3.5.2 Efecto de la longitud del elemento activo.....	104
3.5.3 Efecto del tipo de anión.	105
3.5.4 “Puertas” vs “válvulas” moleculares.	116
3.6 Conclusiones.	121
4. CAPÍTULO: IV. Nuevos métodos de reconocimiento colorimétrico de aniones usando puertas moleculares nanoscópicas.....	125
4.1 Introducción	125
4.2 Objetivos	128
4.3 Síntesis.	129
4.4 Caracterización de los materiales.	130
4.5 Resultados y discusión.	135
4.5.1 Montaje experimental diseñado para el reconocimiento colorimétrico de aniones.	135
4.5.2 Respuesta del sólido frente a los diferentes aniones. Efecto del pH.	136
4.6 Conclusiones.	142
5. CAPÍTULO: V. Materiales híbridos mesoporosos 3D con doble funcionalidad detección y adsorción de mercurio (II).	145
5.1 Introducción	145
5.2 Objetivos	148
5.3 Diseño del material sensor.	149
5.3.1 Protocolo general.	149
5.3.2 Reacción indicadora.....	150

5.3.3	Combinación de propiedades: detección y adsorción.....	151
5.4	Síntesis de los materiales.	153
5.5	Caracterización de los materiales sensores.	155
5.6	Resultados e interpretación.	162
5.6.1	Detección de Hg ⁺²	162
5.6.2	Absorción de Hg ⁺²	165
5.6.3	Importancia de la estructura porosa en el proceso de sensing.	167
5.6.4	Importancia del sólido: UVM-7(SH2)-Sq en el proceso de adsorción.	169
5.6.5	Partículas UVM-7(SH2)-Sq nanoscópicas vs MCM-41(SH2)- Sq microscópicas.....	171
5.6.6	Reciclaje del material: UVM-7(SH2)-Sq.	172
5.7	Conclusiones	173
6.	CAPÍTULO: VI. Procedimiento experimental.	177
6.1	SÍNTESIS GENERAL MATERIALES MESOPOROSOS.	177
6.1.1	Síntesis por co-condensación.....	178
6.1.1.1	MCM-41 (Hexagonal ordenada).....	178
6.1.1.2	UVM-7.....	179
6.2	TIPOS DE ELIMINACIÓN DEL SURFACTANTE.	180
6.2.1	Calcinación en crisoles de alúmina.....	180
6.2.2	Extracción con medio HCl 1M en etanol.....	181
6.2.3	Intercambio iónico del surfactante.....	181
6.2.4	Sustitución directa del surfactante.	181
6.3	ACTIVACIÓN DEL MATERIAL	181
6.4	SÍNTESIS DE MATERIALES POR CAPÍTULO.	182
6.4.1	CAPÍTULO: 2. Puertas moleculares controladas iónicamente.	182
6.4.2	CAPÍTULO: 3. PUERTAS MOLECULARES CON DOBLE CONTROL IÓNICO	185

6.4.3	CAPÍTULO: 4. NUEVO MÉTODO DE RECONOCIMIENTO Y DETECCIÓN DE ANIONES.....	187
6.4.4	CAPÍTULO: 5. MATERIALES MESOPOROSOS 3D PARA LA DETECCIÓN DE Hg^{+2}	189
6.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	193
7.	CAPÍTULO: VII. Conclusiones generales y perspectivas.....	197
8.	CAPÍTULO: VIII. Anexo	202
	Modelo cinético de liberación de especies (pH ÁCIDO)	202

OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente tesis es el desarrollo de puertas moleculares controladas a nivel nanoscópico. Esto implica la síntesis, caracterización de los materiales, el diseño y estudio de los protocolos abierto-cerrado de las puertas moleculares, así como la elucidación de los mecanismos que los apoyan. Seguidamente se enumeran los principales apartados en los que se divide esta tesis:

1. El objetivo del *Capítulo I* es proporcionar una visión panorámica sobre la química nanométrica, describiendo las nuevas vías de investigación recientes llevadas a cabo y que han permitido la construcción de puertas nanoquímicas, cambios de morfología y señales biomiméticas.
2. El objetivo fundamental del *Capítulo II* es demostrar que mediante el simple anclaje de poliaminas en la superficie exterior de un sólido mesoporoso es posible controlar el acceso de determinadas moléculas al interior del poro mediante simples estímulos iónicos (pH y presencia de aniones). Así pues, antes de comenzar el estudio fue necesario establecer una serie de premisas con el fin de demostrar el funcionamiento correcto de la puerta molecular mediante:
 - i. Control fino de la funcionalización interior-exterior. Mediante el tipo de funcionalización seleccionado, el grupo alcóxido se localizará en diferentes zonas con mayor probabilidad:
 1. *Vía co-hidrólisis*: garantiza la funcionalización homogénea de los grupos tiol principalmente en el interior de los poros.
 2. *Anclaje de las poliaminas* sobre el sólido mesoporoso sin la extracción del surfactante: permite la funcionalización preferente en el exterior del sólido.
 - ii. Control de acceso al poro de determinadas sustancias a voluntad.
 - iii. Diseño de puerta molecular con poliaminas controlada mediante el pH y/o la presencia de determinados iones.

Para completar el estudio se sintetizará también una familia de sólidos funcionalizados con aminas y tioles soportados sobre humo de sílice para el estudio y posterior comparación con el sólido mesoporoso; con el fin de averiguar la influencia del material en la respuesta al variar la dimensionalidad (2D v 3D).
3. El objetivo del *Capítulo III* es estudiar de manera profunda y amplia los aspectos que controlan una “puerta molecular” controlada iónicamente

basada en un sistema híbrido tipo MCM-41 conteniendo poliaminas ancladas en la superficie exterior. Continuando con los estudios realizados en el capítulo anterior, se pretende:

- i. Sintetizar y caracterizar materiales tipo MCM-41 y anclar posteriormente poliaminas de diferentes tamaños en la superficie exterior de los poros o en la entrada de estos.
 - ii. Estudio de los aspectos que controlan la puerta molecular que serán seguidos a través de la liberación del colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ desde el interior de los poros al seno de la disolución.
 - iii. Determinación de las cinéticas de liberación del colorante en diversas condiciones, con el objetivo de evaluar los factores que abren y cierran la puerta.
 - iv. Estudio mediante cálculos de dinámica molecular de los factores que controlan los procesos de conmutación “abierto-cerrado” de la puerta molecular.
4. El objetivo del *Capítulo IV* es explorar las aplicaciones de las puertas moleculares nanoporosas al diseño de nuevos protocolos cromofluorogénicos para la de detección de aniones.
5. Finalmente, los objetivos que han dirigido el trabajo desarrollado en el *Capítulo V* son:
- i. Diseño de nuevos sistemas sensores para la detección cromofluorogénica de Hg^{+2} en disoluciones acuosas usando sólidos mesoporosos MCM-41.
 - ii. Síntesis de dosímetros químicos para el reconocimiento de Hg^{+2} en fase heterogénea.
 - iii. Mejorar el papel desempeñado por el soporte no sólo en cuestión de resultados colorimétricos sino en relación a la posibilidad del uso del sólido como material adsorbente que permita la eliminación de Hg^{+2} del medio: Materiales con doble funcionalidad.

Abreviaturas & Nomenclaturas empleadas

a) Reactivos químicos

<i>Sigla</i>	<i>Nombre</i>
ADP	<i>Adenosin difosfato</i>
APTS	<i>Aminopropiltriétoxilsilano</i>
ATP	<i>Adenosin trifosfato</i>
CHES	<i>Ácido N-ciclohexil-2-aminoetanosulfónico; pH(8.6-10)</i>
CTAB	<i>Bromuro de hexadeciltrimetilamonio</i>
EtOH	<i>Etanol</i>
GMP	<i>Guanosin monofosfato</i>
MPTS	<i>Mercaptopropiltriétoxilsilano</i>
N1	<i>Aminopropiltriétoxilsilano</i>
N3	<i>Dietiltriáminopropil-trimétoxilsilano</i>
Ru(bipi)₃Cl₂	<i>Cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio(II)</i>
SH	<i>Mercaptopropiltriétoxilsilano</i>
SQ	<i>Escuaridina</i>
TEA	<i>Trietanolamina</i>
TEOS	<i>Tetraetilortosilicato [Si(OEt)₄]</i>
TRIS	<i>Tris(hidroximetil)aminometano; pH(6.3-9.5)</i>

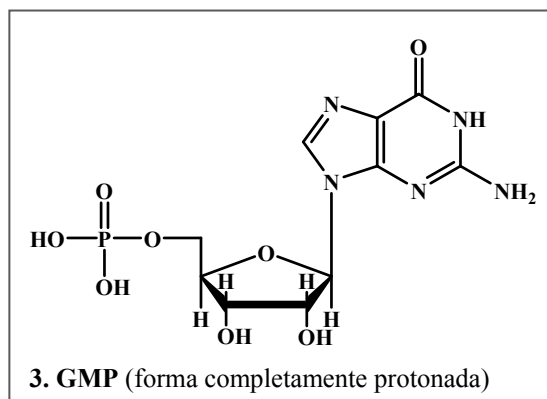
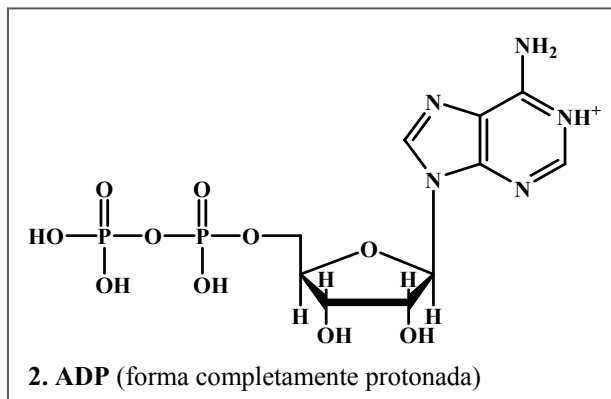
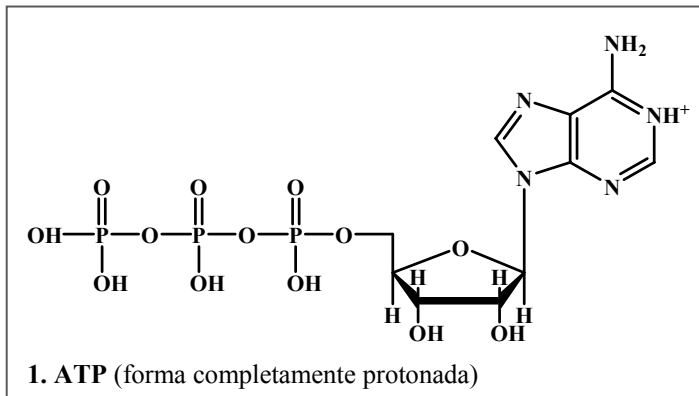
b) Técnicas instrumentales de medida

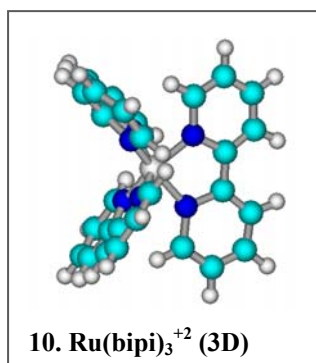
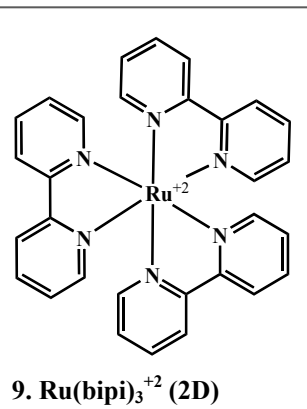
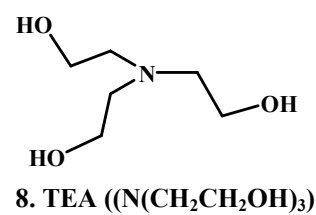
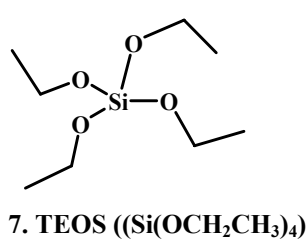
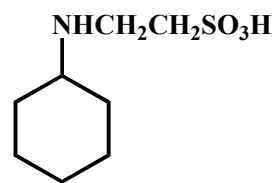
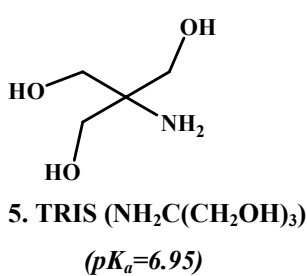
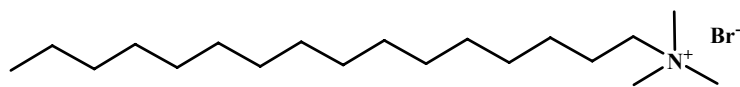
<i>Sigla</i>	<i>Nombre</i>
EDX	<i>Espectroscopia de fluorescencia de rayos X</i>
TEM	<i>Microscopía electrónica de transmisión</i>
RX	<i>Difracción de rayos X</i>
SEM	<i>Microscopía escáner electrónico</i>
UFF	<i>Campo de fuerzas universal (Universal Force Field)</i>
TG	<i>Análisis termogravimétrico</i>
IR	<i>Infrarrojos</i>

c) Otras Abreviaturas

<i>Sigla</i>	<i>Nombre</i>
TA	<i>Temperatura ambiente</i>
©	<i>Cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio(II)</i>

d) Estructuras Moleculares





CAPÍTULO: I.

Introducción

1. CAPÍTULO: I. Introducción. Química hetero-supramolecular.

1.1 Introducción

La *Química Molecular* es una disciplina que permite la construcción de estructuras moleculares cada vez más complejas mediante la formación o rotura de enlaces covalentes entre átomos de una manera controlada y precisa. En un eslabón por encima de esta química a nivel molecular encontramos la *Química Supramolecular*¹ cuyo objetivo es el control del enlace intermolecular. Las interacciones moleculares son la base de los procesos de reconocimiento químico, procesos de transporte y regulación, procesos que ocurren en sistemas biológicos, como la coordinación de un sustrato a un receptor, reacciones enzimáticas, procesos de ensamblaje y muchos otros.

Este campo se ha desarrollado extensivamente durante las últimas décadas, sin embargo los progresos obtenidos se han limitado fundamentalmente a la síntesis de ligandos y receptores moleculares y al estudio de su interacción con cationes, aniones y otras especies huéspedes. Por otra parte, los intentos en los últimos años de avanzar hacia sistemas más complejos han llevado al estudio de procesos como la translocación (cambio posicional de moléculas y/o iones de forma controlada) o de procesos de auto-ensamblaje en donde unidades estructurales simples desarrollan agregados moleculares que alcanzan en ocasiones los niveles nanométricos. Sin embargo todas estas aproximaciones tienen al mundo molecular como base de estudio y aplicación.

Desde una perspectiva novedosa algunos autores han puesto de manifiesto que las bases de esta “química de la molécula” pueden utilizarse y combinarse de manera precisa para diseñar sistemas químicos mucho más complejos alcanzando en muchos casos un control claramente nanométrico. Estos estudios de procesos químicos no están ceñidos a un nivel molecular, sino a una escala nanométrica (por ejemplo; movimiento de masa controlado, puertas moleculares, procesos de auto-ensamblaje, etc.); y parten del uso de sistemas moleculares o nanométricos pero

¹ *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, Vols. 1, 2* (Ed.: J.L. Atwood, J.W Steed), Taylor & Francis Group, LLC, New York, **2004, 2005**. A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5924.

alcanzando una funcionalidad avanzada como resultado de la suma básica de las operaciones de sus componentes.

Sin embargo la mayoría de sistemas descritos operan en disolución o como mucho utilizando entidades moleculares ancladas a superficies 2D tales como sílice, o nanopartículas de distinta naturaleza. Una cuestión que se puede plantear es: ¿cómo ir más allá de estos sistemas ya descritos?, ¿cómo es posible organizar las moléculas como receptores en superficies nanométricas de tal forma que en conjunto muestren una mayor complejidad funcional? La clave está relacionada con la dimensionalidad. Si las entidades moleculares no están ancladas a superficies planas (2D) sino a espacios estructurales tridimensionales (3D), se pueden explorar nuevos conceptos supramoleculares. Aunque estamos en los inicios de la química nanométrica, ya existen algunos ejemplos importantes que abren nuevas vías de investigación hacia la construcción de puertas nanoquímicas, cambios de morfología y señales biomiméticas.

La presente tesis está íntimamente relacionada con estas ideas, pues pretende desarrollar sistemas nanoscópicos multi-funcionales mediante el anclaje de moléculas simples en sólidos organizados en tres dimensiones.

1.2 Puertas Nanoquímicas.

Recientemente se han publicado algunas investigaciones sobre determinadas arquitecturas nanoscópicas supramoleculares que incorporan diversas entidades químicas las cuales pueden actuar como puertas moleculares en el sentido de que permiten el control de acceso a determinados sitios a voluntad. Una representación gráfica del modus operandi de una puerta molecular se muestra en la Figura.I.1.

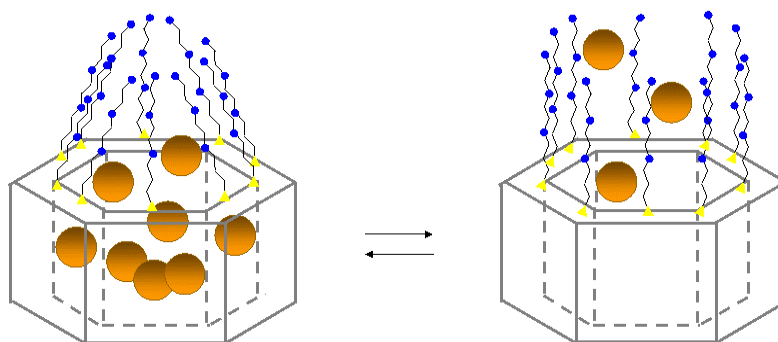


Figura.I.1. Representación esquemática de una puerta molecular nanoscópica en la superficie exterior de un material mesoporoso.

La superficie externa de materiales mesoporosos tipo MCM-41 es funcionalizada con moléculas apropiadas y se encapsulan en el interior del poro diferentes especies químicas. Sobre esta base, un determinado estímulo externo puede hacer que la puerta se abra y el material híbrido o bien libere las especies confinadas en los mesoporos (ver Figura.I.1) o bien permita la entrada de especies moleculares que haya en disolución al interior de los mesoporos (no mostrado). Hasta la fecha se han descrito varios híbridos mesoporosos con puertas moleculares controladas fotoquímica, electroquímica e/o iónicamente. Estos descubrimientos recientes podrían permitir el desarrollo de máquinas nanométricas o sistemas complejos de liberación controlada con futuras aplicaciones en distintos campos de la nanotecnología.

En febrero de 2003 se publicó en Nature el primer artículo donde se desarrolla la primera puerta controlada a nivel nanoscópico en sólidos híbridos

mesoporosos por Fujiwara² y colaboradores. El sistema consiste en derivados fotosensibles de la cumarina que son anclados en la superficie exterior de los sólidos mesoporos tipo MCM-41 con un diámetro de poro de 2.5 nm y un área superficial específica de 850 m²g⁻¹. La puerta molecular (Figura.I.2) es controlada fotoquímicamente mediante la radiación a una longitud de onda mayor de 310 nm, resultando una fotodimerización del núcleo de cumarina, que cierra los poros mediante la formación de un dímero estable de ciclobutano.

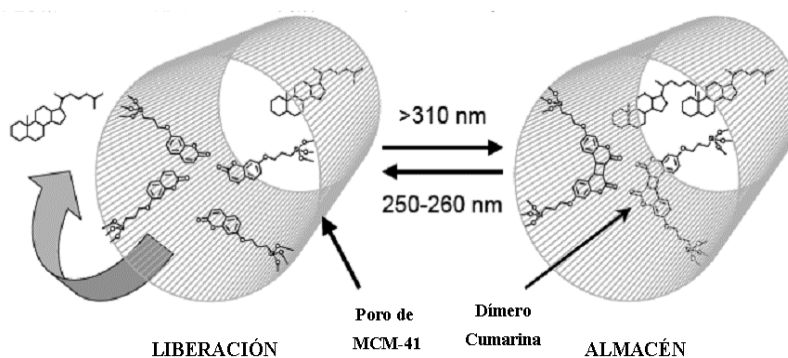


Figura.I.2. Mecanismo de apertura-cierre de puerta molecular funcionalizada con derivados de la cumarina controlada fotoquímicamente.

La reversibilidad de la puerta es controlada irradiando con luz ultravioleta a 250 nm para volver a generar el monómero mediante la fotoruptura del dímero. Este es un ejemplo elegante que muestra como el uso de un simple proceso como es la fotodimerización en combinación con sólidos con geometría tridimensional (sólidos mesoporosos) permite regular una función supramolecular como es la liberación de especies químicas de una forma controlada. Recientemente, se ha dado a conocer una modificación adicional de este sistema de puerta molecular controlada fotoquímicamente que consiste en la introducción de otro grupo funcional fotoactivo en el interior de los mesoporos que actuará como un “agitador molecular³”. Se trata concretamente de moléculas de azobencenos, que se caracterizan por dar procesos de fotoisomerización rápidos, estables y reversibles mediante un mecanismo de rotación-inversión. Dichos movimientos acelerarán la liberación de las moléculas huésped de los mesoporos al exterior.

² N.K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature.*, **2003**, 421, 350. N.K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3385.

³ Y. Zhu, M. Fujiwara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2241.

Otro dispositivo desarrollado con control electroquímico fue diseñado mediante el uso de pseudorotaxanos⁴. Éstos consisten en derivados de 1,5 dioxinaftaleno (DON) y ciclobis-(paraquat-p-fenileno) (CBP), donde los grupos CBP reconocen los grupos DON vía interacciones no covalentes. El material inorgánico que actúa como soporte son capas delgadas silíceas mesoestructuradas con poros cilíndricos de 2 nm de diámetro (ver Figura.I.3). La utilización de un agente reductor externo permite romper la supermolécula de pseudorotaxano; después de la reducción del grupo DON, se produce el desenhebramiento espontáneo del anillo de CBP seguido de la liberación de moléculas huésped del interior de los poros. El efecto puerta de éste sistema está relacionado mediante la eliminación electroquímica de una “tapadera”.

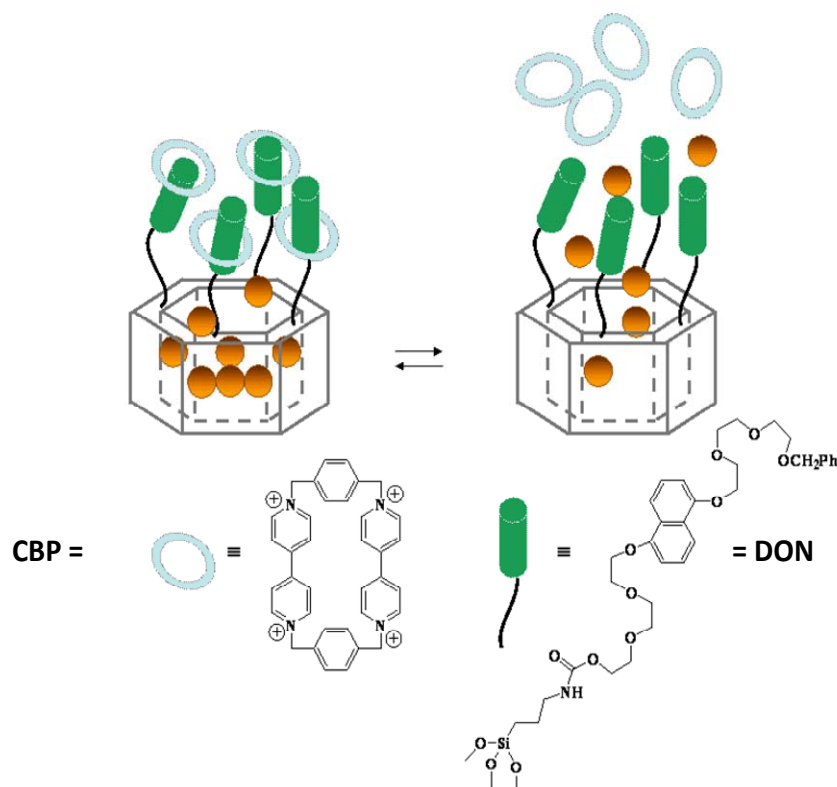


Figura.I.3. Puerta molecular controlada electroquímicamente mediante el uso de pseudorotaxanos, formados por: 1,5 dioxinaftaleno (DON) actuando como postes y ciclobis-(paraquat-p-fenileno) (CBP) como “cerrojos moleculares”.

⁴ R. Hernandez, H.-R. Tseng, J.W. Wong, J.F. Stoddart, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3370.

En una elaboración más avanzada del sistema anterior, los mismos autores unieron un segundo dispositivo redox activo a una determinada distancia del final del grupo DON.⁵ La arquitectura de dicho dispositivo es la siguiente: un oligoetilenglicol-benzil-3-(trioxisil)propilcarbamato fue unido covalentemente a la unidad DON que posteriormente se ancló a la superficie exterior del poro. Un espaciador bis(oligoetilenglicol)terfenil entonces enlaza y conecta los dos sitios redox activos, los grupos DON y TTF (tetratiafulvaleno). Finalmente, un grupo voluminoso como 4,4'-((4-etilfenil)(fenil)metileno)bistert-butilbenzeno actúa como bloqueador de la puerta. En el estado más estable, el tetracatión CBP (ciclobis-(paraquat-p-fenileno)) que actuará como tapa, prefiere unirse al grupo TTF en forma tipo rotaxano (posición abierta). El cierre de los poros se puede realizar por la oxidación de la unidad TTF con dos electrones. El catión resultante TTF²⁺ desestabiliza su interacción con el CBP y debido a la repulsión culómbica con el tetracatión, este se traslada sobre la unidad DON (“estado cerrado”). La reducción de TTF²⁺ a TTF conlleva la vuelta del catión macrocíclico CBP al estado TTF. Los nanoporos de las partículas esféricas de MCM-41 se probaron como posibles almacenes de diversos componentes neutros y catiónicos, Ir(ppi)₃ y rodamina B, y otros compuestos orgánicos. Empleando estos huéspedes fluorescentes, Stoddart y Zink siguieron la operación de conmutación abierto-cerrado de las válvulas anteriormente descritas, mediante el aumento de la emisión del colorante después de su liberación y directamente midiendo la luminiscencia del grupo DON. Por lo que se refiere a este último, el anillo de CBP desactiva la fluorescencia de la unidad DON cuando la válvula está cerrada. Después de la reducción de la unidad TTF y el subsiguiente movimiento de vuelta a la posición de inicio, la intensidad de la emisión del naftaleno aumenta. En estas experiencias de liberación se observa una cinética similar para colorantes neutros y catiónicos, lo que sugiere que las moléculas cargadas no parecen impedir la operación de la nanoválvula. Los autores sugieren que este ejemplo de movimiento reversible en sistemas híbridos nanoscópicos controlados mediante una química redox es un principio novedoso que puede derivar en la aplicación en un futuro de dispositivos nanomecánicos capaces de llevar a cabo de funciones complejas.

Recientemente siguiendo su línea de investigación, el grupo de Stoddart, Zink y otros colaboradores han publicado varios artículos encaminados al control de las nanoválvulas, tanto a nivel electroquímico como iónico.

⁵ T. D. Nguyen, H.R. Tseng, P.C. Celestre, A.H. Flood, Y. Liu, J.F. Stoddart, J.I. Zink, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **2005**, *102*, 10029; T. D. Nguyen, Y. Liu, S. Saha, K. C.-F. Leung, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 626; T. D. Nguyen, K. C.-F. Leung, M. Liang, C. D. Pentecost, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Organic Letter.*, **2006**, *8*, 3363.

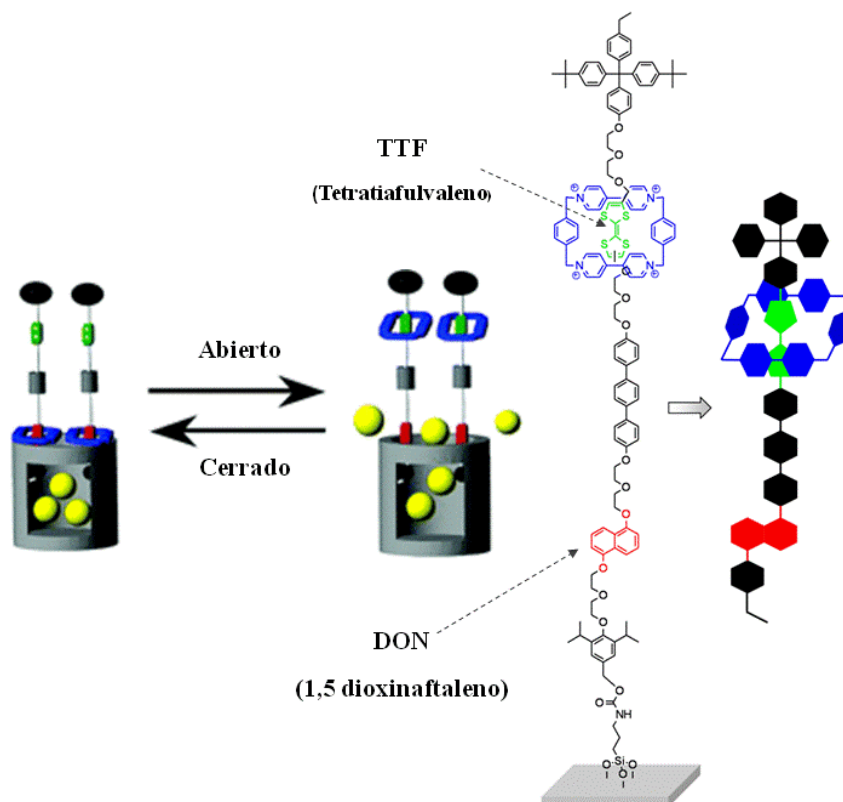


Figura.I.4. Rotaxano bi-estable anclado en la superficie de partículas de sílice mesoporosas. En la parte izquierda de la figura se muestra el proceso de apertura-cierre de la puerta molecular.

Otro tipo de sistema de puertas a nivel nanoscópico puede consistir en el formado por la eliminación química de “tapones” (ver Figura.I.5 para una representación gráfica). Este tipo de sistema podría compararse con el mecanismo sencillo de apertura y cierre que tiene lugar en una botella y un tapón. La botella, es un recipiente inerte que nos permite almacenar determinadas sustancias en su interior. Muchas veces a la hora de trasportarla se necesita sellarla con tapones para evitar que su líquido se derrame. Y una vez se encuentra en el lugar deseado, y con la ayuda de un sacacorchos se abre para sacar y verter el líquido. Un ejemplo semejante a este símil macroscópico ha sido descrito recientemente por Lin y colaboradores. En este caso concreto⁶, el material utilizado consiste en nanoesferas de sílices mesoporosas con un tamaño medio de partícula de 200 nm y un diámetro

⁶ C.-Y. Lai, B.G. Trewyn, D.M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija, V.S.-Y. Lin, *J. Am. Chem. So.*, **2003**, *125*, 4451.

de poro alrededor de 2-3 nm. El material poroso permitiría almacenar u hospedar determinadas moléculas, al mismo tiempo que será químicamente inerte a dichos componentes. Como tapones los autores usaron partículas nanocristalinas de CdS de 2 nm de diámetro que actúan bloqueando la salida de los compuestos previamente situados en el interior de los poros. En este caso concreto, la eliminación de las partículas de CdS se desencadena mediante la ruptura del enlace débil puente disulfuro que ancla las nanopartículas de CdS a la red de sílice usando diferentes agentes reductores específicos, como son el ditioneitol (DTT) y el mercaptoetanol (ME). Siguiendo el ejemplo sencillo de la botella-tapón, la presencia de agentes reductores representaría el típico sacacorchos, utilizado para abrir las botellas. En este caso, los mesoporos fueron cargados con varios compuestos farmacéuticos y neurotransmisores como la vancomicina y el ATP.

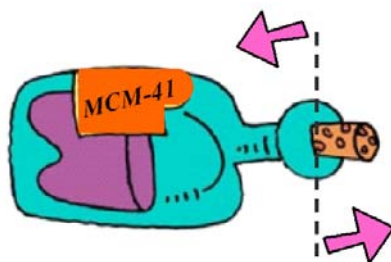


Figura.I.5. Símil: cargado, almacenamiento y sellado de un material mesoporoso.

En dos recientes publicaciones, el grupo de Lin ha demostrado la versatilidad del concepto de tapar los poros de nanoesferas de sílice mesoporosas con determinados objetos nanoscópicos. En analogía con las nanopartículas bloqueadoras de CdS, también usaron en otro de sus experimentos dendrímeros de poliamidoamina⁷ (PAMAM) y establecieron de nuevo un mecanismo de puertas con puentes disulfuro en uno de sus trabajos. Como una nueva aplicación de liberación controlada, estudiaron la liberación de ATP de dentro de los poros de las nanoesferas al exterior mediante una técnica de imagen ATP-quimioluminiscente inducida en tiempo real. La liberación de ATP se encontró que ocurría en regímenes de tiempo de sub-segundos y fue localizado con un microscopio equipado con ICCD por debajo de 10^{-8} M. Mientras que en el caso de los bloqueadores inorgánicos como el CdS, sólo el 57% de los poros se cerraban, los tapones dendríticos sellan prácticamente el 100 % de los poros.

⁷ J.A. Gruenhagen, C.Y. Lai, D.R. Radu, V.S.-Y. Lin, E.S. Yeung, *Appl. Spectrosc.*, **2005**, 59, 424.

El grupo de Lin continuando el estudio de puertas moleculares mesoporosas controladas mediante estímulos externos, empleó nanopartículas magnéticas⁸ no sólo con el fin de bloquear los poros como hasta ahora se habían utilizado sino además, mediante la aplicación de campos magnéticos a las partículas o la unión partícula-MCM-41, éstas eran dirigidas hacia determinados lugares. Por lo tanto no sólo controlaban la apertura o cierre de las puertas a voluntad, sino que además se podía elegir el lugar determinado donde se quería que tuviera lugar la liberación. En este estudio se usó como soporte inorgánico tridimensional nanopartículas de sílice mesoporosas (SMNs) con un diámetro de poro de 3.0 nm (ver Figura.I.6). El sistema de SMNs funcionalizado con el ácido 3-(propildisulfanyl)propiónico permite el almacén de moléculas fluoresceína en su interior por simple absorción en agua. Mediante la adición de las nanopartículas de óxido de hierro funcionalizadas con grupos 3-aminopropiltriétoxisilil (APTS-Fe₃O₄) con un diámetro medio de 10 nm y produciéndose la reacción de amidación con los grupos ácido cerca de las aperturas de poro, se consigue el efecto deseado de encapsulamiento impidiendo que se escapen moléculas de fluoresceína al exterior. Finalmente, como los enlaces disulfuro entre SMNs y las nanopartículas de Fe₃O₄ son químicamente lábiles, estos se pueden atacar con moléculas tales como: ácido dihidrolipoico (antioxidantes) y ditiotreitolo (agentes reductores).

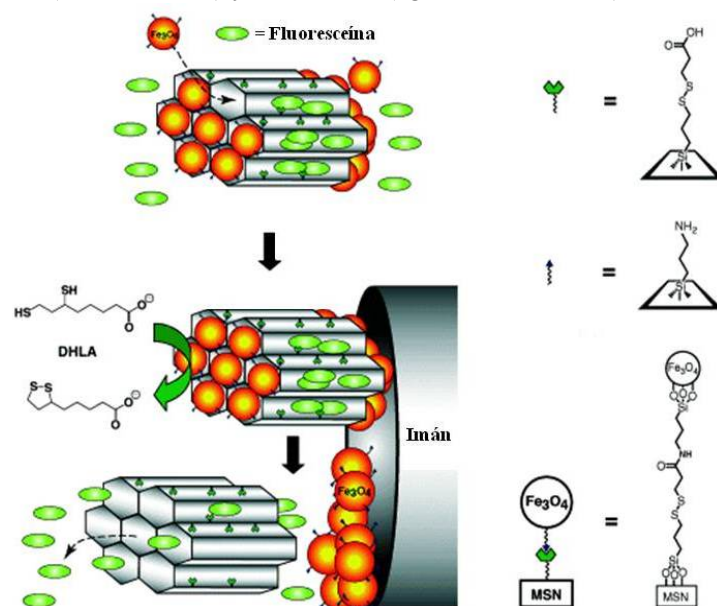


Figura.I.6. Sistema de liberación basado en sílices mesoporosas encapsuladas con nanopartículas super-paramagnéticas de óxido de hierro. El mecanismo de liberación se basa en la reducción de los puentes disulfuro.

⁸ S. Giri, B.G. Trewyn, M.P. Stellmaker, V.S.-Y. Lin, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 5166; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5038.

La principal característica de este material es que la partícula magnética Fe_3O_4 -SMNs cargada con fluoresceína puede en primer lugar desplazarse magnéticamente a un determinado sitio de interés y luego a continuación liberar la carga que contiene. La demostración del funcionamiento de este sistema se realizó del siguiente modo:

En dos cubetas se depositaron unos miligramos del material magnético cargado con el colorante, entonces se aplicó un campo magnético externo. Se observó claramente que las partículas transportadoras se desplazaban hacia el lado de la cubeta donde se había aplicado el campo. Entonces, una cubeta fue incubada con un agente reductor tipo disulfuro y la otra no. Considerando que la cubeta que contiene las nanopartículas magnéticas cargadas con fluoresceína en ausencia de agente reductor permanece inalterada debido a la desactivación de emisión de la fluoresceína por las nanopartículas de Fe_3O_4 , la otra solución mostró un aumento rápido de la fluorescencia después de la liberación de colorante. Estos resultados muestran que el control de la liberación, así como el lugar donde queremos que tenga lugar ésta, se pueden conseguir con estructuras no demasiado sofisticadas y no muy difíciles de preparar.

Otro dispositivo desarrollado con control de *puertas redox* se realizó recientemente mediante el uso de grupos tiol anclados a la superficie externa de los poros⁹. El objetivo de este estudio era controlar una reacción de catálisis ácida mediante un sistema de puertas moleculares, donde la reacción catalítica puede ocurrir en el interior del poro. Para demostrar este efecto Fujiwara y colaboradores usaron la reacción de dimerización del α -metilestireno (AMS), la cual transcurre fácilmente en medios muy ácidos que se sitúan en el interior de los poros. La síntesis del material mesoporoso (MS) tipo M41S¹⁰ se llevó a cabo mediante un tratamiento hidrotermal con la ayuda del agente director estructural (bromuro de hexadeciltrimetilamonio). Tras el proceso de calcinación el material (MS) se cargó con $\text{Al}(\text{acac})_3$ para ser transformado en un material dopado con aluminio (aproximadamente un 6%) (Al-MS). Es bien conocido que los materiales Al-MCM-41 son activos catalizadores ácidos de la reacción de dimerización del α -metilestireno (AMS). Fujiwara y colaboradores fueron los pioneros en el campo de las puertas moleculares, con el estudio de la fotodimerización de la cumarina como ya hemos comentado anteriormente. Por ello pusieron de manifiesto que la densidad del derivado de la cumarina anclado en la superficie exterior o en las entradas de poro era un factor crucial para el buen funcionamiento de la puerta. Como resultado de estos estudios y en un intento de mejora y perfeccionamiento de la construcción del sistema de puertas redox, decidieron anclar directamente el

⁹ M. Fujiwara, S. Terashima, Y. Endo, K. Shiokawa, H. Ohue, *Chem. Commun.*, **2006**, 4635.

¹⁰ J.Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 56.

compuesto disulfuro-disilano, es decir, la forma cerrada de la puerta ya anclada en el sólido. La síntesis de este compuesto se llevó a cabo mediante la reacción del 6-hidroxi-2-naftil disulfuro y el isocianato 3-propil(trietoxisilano). La longitud de la molécula formada por el puente disulfuro tiene una longitud aproximada de 2.8 nm de diámetro, la cual es demasiado grande para penetrar profundamente en el interior del poro ya que éste consta de un diámetro de 2.5 nm. Por tanto, todos los grupos disulfuro-disilano se anclarán preferentemente en la superficie exterior o en las entradas de los poros del **Al-MS** formando una monocapa funcional que impide el acceso del **AMS** hacia los sitios catalíticos, es decir, al interior de los poros. Los materiales síliceos mesoporosos (**Si-MS**) no presentaron actividad catalítica debido a la ausencia de centros fuertemente ácidos. Por otro lado, el dímero **B** formado en la reacción intramolecular de Friedel-Crafts se obtiene cuantitativamente en presencia del sólido **Al-MS** a 120°C durante 2h. En los experimentos llevados a cabo con el sólido **SS-Al-MS** (puerta cerrada por puentes disulfuro) la reacción de dimerización del AMS no tuvo lugar. Para proceder a la rotura del puente ditiol, se usa un reductor clásico como es el ditiotreitol (DTT), obteniendo así el material con las puertas abiertas **SH-Al-MS** y dispuesto a catalizar la reacción. Se llega a comprobar que efectivamente la reacción de dimerización con este material se procesa con un rendimiento superior al 97 % (ver Figura.I.7).

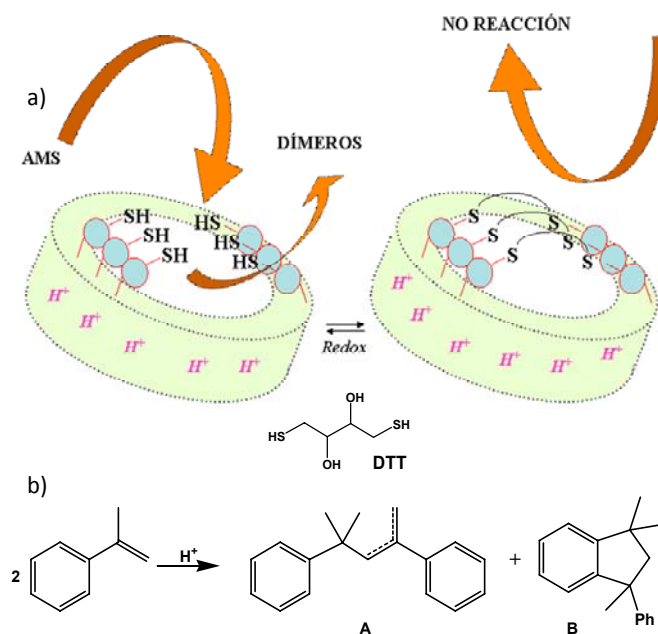


Figura.I.7. a) Diseño de puerta molecular mediante un control redox. b) Reacción de dimerización.

Recientemente Martínez-Máñez y colaboradores¹¹, han presentado un sistema híbrido nanoscópico capaz de modular el transporte de masa mediante el anclaje de grupos fotoactivos y la presencia de dendrímeros G1.5 PAMAM como tapones moleculares (ver Figura.I.8). Este conjunto de puerta molecular está controlado químicamente mediante el pH y fotoquímicamente mediante la luz visible en disoluciones acuosas. El uso de grupos fotocromáticos como los espiropiranos, permite la modulación reversible entre dos estados mediante la aplicación de una fuente de energía externa.

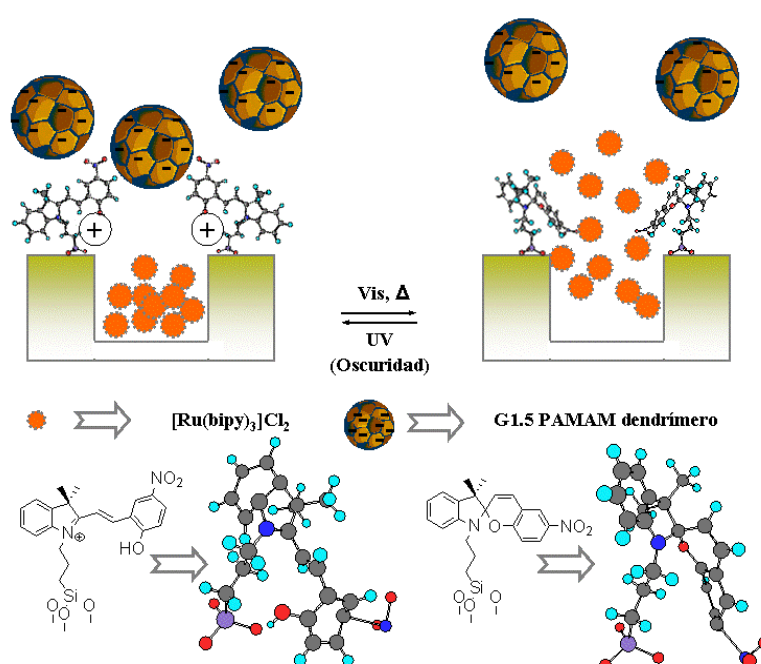


Figura.I.8. Representación esquemática del protocolo de funcionamiento de una puerta molecular controlada fotoquímica y químicamente.

La conmutación óptica de estos compuestos ha sido ampliamente estudiada en disolución. Así se conoce que en su estado “natural” el anillo que contiene al oxígeno está cerrado. Por exposición de los espiropiranos a radiación ultravioleta (UV) el anillo se rompe (por ruptura del enlace pirano C-O) para producir el isómero abierto altamente coloreado, la merocianina que está cargada positivamente a pH neutro o es un zwitterión a pH elevado. Esta forma de la

¹¹ E. Aznar, R. Casasús, B. García-Acosta, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2228.

merocianina por luz puede ser revertida a la forma cerrada del espiropirano irradiando con luz visible¹² o mediante calentamiento.

En este sistema de puertas moleculares como soporte se utilizó un sólido mesoporoso tipo MCM-41 donde los grupos fotosensibles de espiropirano se anclaron en la superficie externa del sólido. Para comprobar el funcionamiento de la puerta se cargó el sólido con un colorante adecuado. El efecto de la puerta molecular se consigue mediante la introducción en el sistema de un componente adicional que actúe como bloqueador nanoscópico; para ello se utilizaron dendrímeros tipo G1.5 PAMAM. El mecanismo de cierre de la puerta nanoscópica es inducido fotoquímica y químicamente mediante las interacciones electrostáticas entre los dendrímeros cargados negativamente y las especies de merocianina cargadas positivamente que están en la superficie externa. Estas interacciones, detienen la salida de las moléculas de colorante que están almacenadas en el interior del sólido. Por otra parte, la apertura de los poros se produce cuando la merocianina se transforma en la forma del espiropirano neutro, que no tendrá afinidad por los dendrímeros permitiendo así la liberación de las moléculas de colorante atrapadas en los poros hacia el exterior.

Los ejemplos mencionados anteriormente tienen en común el uso de estructuras silíceas porosas 3D a nivel nanoscópico, por cuyos conductos o canales la accesibilidad es controlada mediante la existencia una puerta molecular en las aperturas de poro. Los materiales mesoporosos han sido escogidos porque poseen una química de funcionalización conocida y unas propiedades superficiales bien definidas; además de presentar unas características a nivel estructural muy estables, con grandes áreas superficiales, modulación del tamaño de poro a nivel nanoscópico y una distribución estrecha del mismo.

Sin embargo, también se han estado usando otras estructuras tridimensionales para el diseño de puertas. Un ejemplo representativo fue realizado por Bachas y Hinds; los cuales emplearon membranas funcionales de poliestireno con nanotubos multicapa de carbono (MWNTs) de c.a. 7.5 nm. Este sistema reúne las cualidades necesarias para simular o imitar canales¹³ iónicos moleculares tipo ligando-puerta molecular. Las entradas de los nanotubos de carbono primero fueron funcionalizadas con ácidos carboxílicos, los cuales en un segundo paso se hicieron reaccionar con un derivado de destiobiotina que muestra una unión reversible con la estreptavidina. El empleo de MWNTs de diámetro de poro grande supone que moléculas pequeñas como cumarinas, poliaminas, o pseudorotaxanos no sean lo suficientemente grandes para cerrar los poros. De este modo los autores tuvieron que recurrir al uso de biomoléculas grandes como la biotina. El proceso de

¹² A. Doron, E. Katz, G. Tao, I. Willner, *Langmuir.*, **1997**, *13*, 1783.

¹³ P. Nednoor, N. Chopra, V. Gavalas, L.G. Bachas, B.J. Hinds, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 3595.

apertura y cierre era el siguiente: para cerrar los poros se recurre a la interacción entre la estreptavidina y la membrana conteniendo a los nanotubos de carbono funcionalizados. El proceso de apertura era conseguido mediante la adición de una disolución acuosa de biotina, ya que la afinidad de la estreptavidina hacia la biotina era mucho mayor que por la destiobiotina. El proceso de abrir y cerrar los poros fue monitorizado mediante el transporte de metil-viologeno y $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ a través de las membranas de MWNTs, el cual fue veinte veces más lento después de añadir la estreptavidina.

1.3 Cambio de Morfología.

En uno de los primeros ejemplos, Brinker¹⁴ y colaboradores, en su afán de buscar materiales con grupos funcionales novedosos y que ofrecieran propiedades que pudieran ser controladas por estímulos externos, sintetizaron nanomateriales fotosensibles mediante la incorporación de azobencenos-organosilanos a la red de sílice inorgánica de materiales tipo MCM-41. Las propiedades espectroscópicas de los azobencenos son bien conocidas: mientras que la radiación ultravioleta transforma los isómeros de la forma *trans* en *cis*, la eliminación de ésta, la calefacción o la radiación a longitudes de onda mas largas, revierten el sistema hacia la forma *trans*. Así pues, la incorporación de moléculas foto-isomerizables como el azobenceno en el interior de materiales mesoporosos MCM-41, supone la creación de materiales con un foto-control externo en el tamaño de poro, en el área superficial e incluso en las propiedades de adsorción. En este tipo de nanomateriales sinérgicos, la organización tridimensional de estos grupos activos permite la transducción de energía (fotoquímica, química o térmica) en una respuesta mecánica útil. En este caso concreto, cuando aplicamos luz, la foto-isomerización reversible de los ligandos *cis-trans* supone un cambio en el tamaño de poro aproximadamente de 6.8 Å, ya que los ligandos de azobenceno están radialmente orientados (ver Figura.I.9). Esta simple operación puede servir para cerrar y abrir el nanoporo o cambiar el límite de transporte de determinadas moléculas a través del poro como un tipo de válvulas a nivel molecular. Asociado con el cambio de isomerización *cis-trans* existe un cambio de momento dipolar importante (0-3D), el cual también puede influenciar el transporte iónico considerablemente. En experimentos posteriores, el grupo de Brinker usó ferrocenodimetanol y ferrocenodimetanol dietilenglicol como pruebas redox para

¹⁴ N. Liu, Z. Chen, D.R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R.A. Assink, C.J. Brinker, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 1773. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1731.

examinar el comportamiento de dicho transporte¹⁵. Para estos estudios, los autores depositaron membranas nanoporosas fotosensibles sobre un electrodo de trabajo, y monitorizaron la corriente oxidativa a potencial constante para las reacciones que tuvieron lugar en los electrodos. A potencial constante, el aumento o la disminución de la señal hasta alcanzar condiciones estacionarias es una medida que nos permite determinar el transporte de sustancias redox activas conteniendo ferroceno a través de los poros. Cambiando la longitud de onda entre 360 nm y 435 nm, Brinker y colaboradores pudieron controlar reversiblemente el proceso de transporte a través de los poros

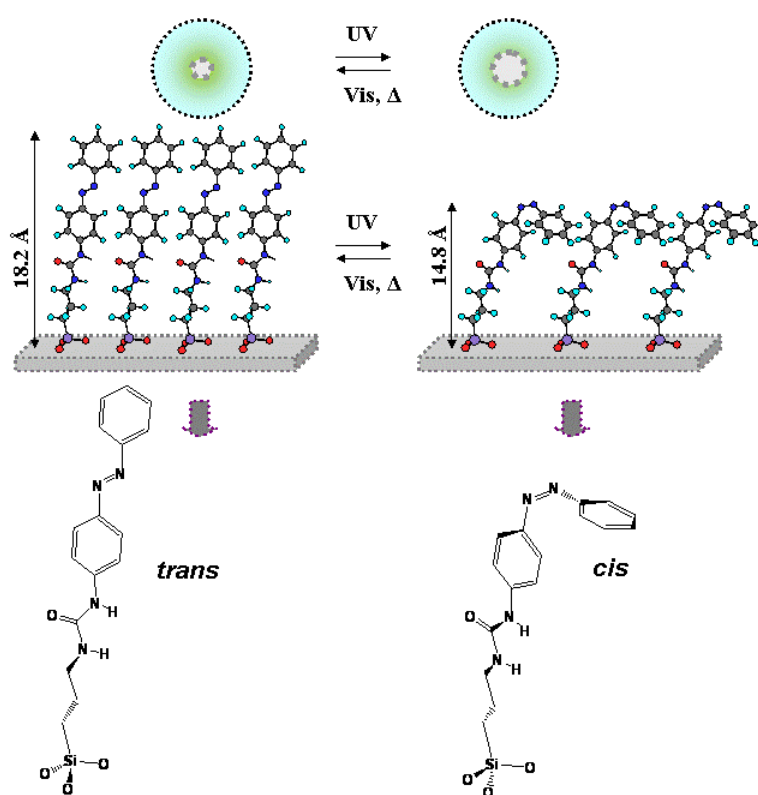


Figura.I.9. Modulación efectiva del tamaño de poro mediante la fotoisomerización reversible cis-trans de las moléculas de azobenceno.

¹⁵ N. G. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. Lopez, T. J. Boyle, C. J. Brinker, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 551–554.

En un segundo ejemplo, Fu¹⁶ y colaboradores prepararon partículas mesoporosas esféricas monodispersas de 10 micras de diámetro mediante una ruta sol-gel. Sobre estas partículas los autores utilizaron un procedimiento especial de polimerización, que permite anclar polímeros exclusivamente a superficies y evita la formación del polímero en las cavidades o en la estructura de canales de poros, para anclar ramificaciones de polímero de N-isopropilacrilamida (**IPAA**) sobre la superficie (interna y externa) de las partículas. **IPAA** es un polímero que responde a determinados estímulos: a bajas temperaturas, 25° C el polímero se encuentra hidratado y extendido, inhibiendo cualquier posible transporte. Sin embargo, a temperaturas más elevadas > 50° C, el **IPAA** es hidrofóbico, se encuentra deshidratado y colapsa sobre la estructura del soporte, permitiendo así el transporte de determinados compuestos. Empleando la fluoresceína como marcador y como método de detección un flujo citométrico, los investigadores mostraron cómo controlar el transporte de fluoresceína mediante la variación de temperatura.

El grupo de investigación de Zhong¹⁷ y sus colaboradores combinaron los principios básicos de las redes de agregados con la idea de las puertas biomiméticas. Desarrollaron una serie de nanopartículas de oro funcionalizadas con grupos tiolatos y alcanotiolatos; estos últimos terminados con grupos carboxílicos que podían formar redes mediante puentes de hidrógeno, a través de diferentes vías de reacción, ya sean de intercambio, “cross-linking” y/o de precipitación. En comparación con las cavidades de los sólidos mesoporosos, dichas redes son estructuras abiertas en las cuales el espacio vacío aparece en forma de canal. El tamaño nanométrico de núcleos y ordenamiento geométrico define el tamaño y la forma de la red, mientras que la envoltura de la estructura muestra la especificidad química. La red esta formada por medio de múltiples enlaces de hidrógeno entre los grupos terminales de los ácidos carboxílicos, y por lo tanto puede estar reversiblemente abierta (pH alto, forma: carboxilato) o cerrada (pH bajo, forma: ácido carboxílico). Películas (finas) de capas delgadas de redes de agregados fueron probados sobre distintos tipos de soportes como metales, vidrio, vidrios de carbono con el fin de poder estudiar sus propiedades mediante técnicas electroquímicas y de espectroscopia de reflectancia IR. Las propiedades de las puertas biomiméticas fueron demostradas midiendo la respuesta de la variación del pH de la red frente a dos sondas redox, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$, en ambos estados. Los estudios de Zhong y colaboradores mostraron que la respuesta es una función del grado de protonación/desprotonación de los grupos ácidos de la unión

¹⁶ Q. Fu, G. V. R. Rao, L. K. Ista, Y. Wu, B. P. Andrzejewski, L. A. Sklar, T. L. Ward, G. P. López, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1262.

¹⁷ W. X. Zheng, M. M. Maye, F. L. Leibowitz, C. J. Zhong, *Analyst.*, **2000**, *125*, 17; W. X. Zheng, M. M. Maye, F. L. Leibowitz, C. J. Zhong, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2190.

entre partículas, los tamaños de los núcleos de oro de AuNPs (fueron usados NPs con diámetros de 2 y 5 nm) y las cargas de las sondas redox. A pH bajo, cuando estamos en el modo cerrado, ni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ni $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ pueden entrar a la red. A valores altos de pH, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ es todavía bloqueado, por efectos electrostáticos, pero la sonda cargada positivamente, es rápidamente absorbida. Las partículas pequeñas de oro muestran generalmente, mejor funcionamiento frente al bloqueo como a la admisión de pequeños analitos. Estos resultados demuestran claramente que los mecanismos alternativos para mimetizar reconocimientos moleculares esconden infinidad de posibilidades a escala nanométrica.

1.4 Sensores químicos biomiméticos.

Una tercera área que queremos resaltar en el campo de la nanoquímica se centra en el empleo de sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos como sólidos multifuncionales para el diseño de nuevos protocolos de reconocimiento a escala molecular y nanoscópica. Así pues, combinando las propiedades de reconocimiento de moléculas orgánicas discretas (centros selectivos predefinidos) junto con las propiedades físicas de los sólidos preorganizados, podría conseguirse un control de la hidrofilia cerca de los centros de reconocimiento, modificando las propiedades hidrófilo/hidrófobas de la superficie de los poros, etc. La motivación es crear de la forma más sencilla posible un conjunto de sensores híbridos, que puedan responder la presencia de determinados analitos. En muchas ocasiones cuando se trabaja en disolución (fase homogénea), el reconocimiento de ciertos analitos o especies de interés se ve dificultado por diversos factores como pueden ser: · la unidad coordinante del sensor no se encuentra accesible; · el ligando no es soluble en disoluciones acuosas, siendo necesario para funcionar el empleo de disolventes orgánicos puros o mezclas acuosas; · además hay que realizar un gran esfuerzo en la síntesis de desarrollo de receptores con un elevado coste de tiempo, etc. Como alternativa para solucionar este tipo de problemas, se trata entonces de utilizar mesoestructuras híbridas que simulen a los sistemas naturales, pues estos disponen de muchas soluciones inteligentes para superar este tipo de obstáculos. Por ejemplo, el éxito de muchas proteínas en el proceso de coordinación de determinados sustratos utilizando enlaces de hidrógeno radica en que el sitio activo está en un entorno hidrofóbico. Las regiones activas de las proteínas están generalmente embebidas en una superestructura flexible en donde la entrada del sustrato induce una reorientación de los sitios coordinantes. Con esta reorganización se produce el cierre de la cavidad hidrofóbica y la “eliminación” del agua a fin de favorecer la estabilidad del complejo formado por enlaces de hidrógeno. Esta acción concertada y autónoma a nivel molecular no es alcanzable

hoy en día utilizando sistemas químicos sintéticos¹⁸. De entre ciertas arquitecturas que imitan comportamientos simples de estructuras biológicas complejas, son especialmente atractivas las estructuras sólidas con distribuciones de tamaños de poro estrechas y controladas, como por ejemplo materiales mesoporoso del tipo MCM-41. Finalmente, los investigadores mediante el uso de diferentes estrategias de síntesis, han intentado aunar esfuerzos para mimetizar lo máximo posible el comportamiento de los sistemas biológicos.

Los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que se desarrollarán estarán constituidos por tres unidades básicas:

1. El *receptor*, fragmento orgánico capaz de dar interacciones con cationes (por ejemplo ligandos conteniendo grupos N, O, o S dadores) o aniones (sales de guanidinio, poliaminas, ureas o complejos metálicos).
2. El *grupo generador* de señal: sistemas fluorescentes, colorantes o grupos electro activos.
3. El *soporte sólido*: matriz inorgánica sobre la que se anclan los dos fragmentos anteriores. Se utilizan mayoritariamente materiales mesoporosos de la familia M41S; aprovechando así sus características estructurales y morfológicas: gran área superficial (interna y externa), forma y tamaño de sus poros muy homogéneos, facilidad de funcionalización, etc.

El funcionamiento de los sistemas moleculares que se van a estudiar se basa en la coordinación o reacción selectiva de la especie a detectar al receptor. Este proceso induce un cambio en el grupo generador de señal que da lugar a un cambio macroscópico. La señal macroscópica obtenida dependerá de la actividad concreta que presente el grupo de señal escogido: cambio de fluorescencia, cambio de color o cambio del potencial de oxidación. De todas estas señales, las que representan una mayor utilidad son las relacionadas con cambios de color, puesto que el examen a simple vista del material híbrido nos puede proporcionar la información buscada. La selectividad del sistema molecular “receptor-generador de señal” hacia un determinado substrato puede ser realzada mediante el anclaje de dicho sistema molecular sobre una matriz inorgánica. En este sentido el sólido soporte juega papel activo en el proceso de reconocimiento. Además, el anclaje sobre el sólido puede proporcionar mayor estabilidad al sensor molecular, mayor sensibilidad y selectividad hacia la especie a detectar y mayor comodidad al trabajar en estado heterogéneo.

¹⁸ Vogel, V. *Mater. Res. Bull.*, **2002**, 27, 972.

En ocasiones, una vez obtenemos el sólido 3D poli-funcionalizado, es necesario un siguiente paso de refuncionalización del sólido para eliminar los grupos silanoles (-OH) residuales con reactivos adecuados para crear una cavidad hidrofóbica en el interior de los poros. Esta estrategia conduce a la obtención de sistemas híbridos biomiméticos en donde la respuesta final obtenida es una combinación de los comportamientos de los componentes individuales: la sonda anclada y las propiedades de los poros.

En uno de los primeros ejemplos Víctor Lin y colaboradores¹⁹ funcionalizaron la superficie interna de los poros de un material tipo MCM-41 con un grupo hemitioacetal *o*-ftálico (**OPTA**) sensible a aminas (Figura.I.10). El **OPTA** reacciona con aminas primarias para dar lugar a un derivado muy fluorescente de isoindol. Los autores observaron que sólo moléculas pequeñas con grupos amino pueden difundir hacia el interior y reaccionar; por tanto el propio sistema de poros actúa como tamiz molecular. Además de la primera criba por exclusión de tamaño entre distintas moléculas, y en un intento de aumentar la selectividad del sistema, el sólido fue re-funcionalizado con diferentes grupos tales como propil-, fenil-, y pentafluorofenil-. Con esta segunda funcionalización proporcionamos al sistema diferentes interacciones secundarias no covalentes que permiten modular la accesibilidad de los sustratos al interior de los poros en función de hidrofobidad e interacciones π - π , creando así diferentes microambientes en el interior de los poros de diferentes sólidos. En el proceso de reconocimiento de moléculas biogénicas algunos sólidos fueron capaces de discriminar entre la dopamina y la glucosamina, a pesar de que para ambas moléculas la reacción con la **OPTA** en disolución (fase homogénea) es instantánea. Tales diferencias son atribuidas por ejemplo, a la fuerte interacción dipolar entre los numerosos grupos hidróxido de la glucosamina con la superficie del sólido, resultando en un proceso de difusión lento dentro de los poros. De manera muy interesante, esta selectividad no se observó cuando se funcionalizaron diversas sílices amorfas (sistemas 2D) con los mismos grupos orgánicos.

¹⁹ V.S.-Y. Lin, C.-Y. Lai, J. Huang, S-A Song, S. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11510.

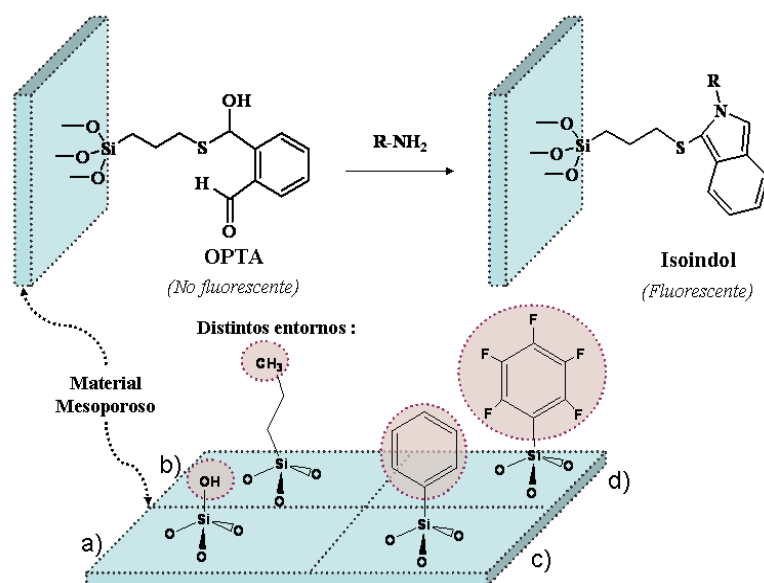
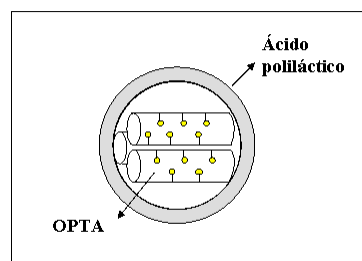


Figura.I.10. Representación esquemática del material: a) MCM-41 con un grupo hemitioacetal *o*-ftálico (OPTA) sensible a aminas.

Figura.I.11. Representación esquemática del material: MCM-41 con ácido poliláctico en el exterior (APL), mientras que el interior es funcionalizado con OPTA. Sensor selectivo de dopamina frente a ácido glutámico o tirosina.



Unos años más tarde el grupo de Lin presentó otro modo alternativo para la detección de aminoácidos, seleccionando la funcionalización interior-exterior de materiales tipo MCM-41 con moléculas orgánicas diferentes permitiendo un control preciso y selectivo de la penetración de moléculas en los nanoporos en función de sus tamaños y propiedades químicas (Figura.I.11). Para ello los autores recubrieron la superficie exterior de unas nanoesferas de MCM-41 con ácido poliláctico, mientras que el interior es funcionalizado con *o*-ftálico (OPTA). Siendo el mismo proceso de detección fluorescente que en el ejemplo anterior, se observan grandes diferencias en las velocidades de difusión de neurotransmisores; la dopamina presenta una cinética más rápida que la tirosina y el ácido glutámico.

Esta discriminación tan acentuada de unos aminoácidos frente a otros es debida principalmente a las diferentes interacciones electrostáticas, dipolares y por puentes de hidrógeno entre estos neurotransmisores y la monocapa exterior de ácido poliláctico que actúa como “portero” a pH neutro. Los puntos isoeléctricos de la dopamina, la tirosina, el ácido glutámico y el poliláctico son 9.7, 5.7, 3.2 y 2, respectivamente. A pH 7.4 la dopamina es el único aminoácido que presenta carga positiva y atravesará fácilmente la capa de ácido poliláctico; sin embargo el glutámico y la tirosina al presentar cargas negativas serán repelidos por la barrera de **APL** que actuará propiamente como un portero, impidiendo el paso de éstos.

En otro ejemplo reciente, realizado en colaboración por Rurack y Martínez-Mañez y colaboradores, muestra un material mesoporoso tipo MCM-41 poli-funcionalizado (Figura.I.12). La primera funcionalización que se lleva a cabo es el anclaje de una sonda cromo-fluorogénica de aniones formado por un derivado de la urea como unidad coordinante y una fenoxacinona como unidad indicadora. La segunda funcionalización consiste en el anclaje de grupos hidrofóbicos con fin de obtener un entorno no hidrofílico cerca del sitio de coordinación. El sistema muestra una respuesta selectiva a los ácidos grasos (carboxilato de cadena larga) en agua; mientras que frente a carboxilatos de cadena corta, cationes inorgánicos, aniones y especies biológicas como triglicéridos, colesterol, ácidos biliares u organofosfatos no dan respuesta alguna. Por lo que se puede observar en los experimentos, sólo los sustratos amfifílicos que contiene una parte apolar, una cadena alquílica suficientemente hidrofóbica, y una parte polar iónica, son capaces de difundir hacia el interior de los poros y unirse con la urea, emitiéndose la correspondiente señal de fluorescencia. En el caso de los glicerofosfolípidos, estos difunden fácilmente por el interior del material pero son incapaces de generar señal alguna. Si comparamos el material bi-funcionalizado, aquel que contiene la sonda urea-fenoxacinona y los grupos hidrófobos, con el que sólo tiene anclado la sonda y no está hidrofobado, se ve que no existe respuesta alguna para ningún sustrato de los probados anteriormente en agua. Además este sólido mono-funcionalizado responde a cualquier tipo de carboxilato y a H_2PO_4^- en disolventes orgánicos polares. El comportamiento de las propiedades hidrofóbicas de los sólidos sugiere que una vez llevado a cabo el proceso de extracción de los carboxilatos de cadena larga, el contenido de agua en el interior del sólido es excluido. En el interior del sólido se forma una monocapa hidrofóbica que favorece la unión de los carboxilatos por puentes de hidrógeno al grupo urea.

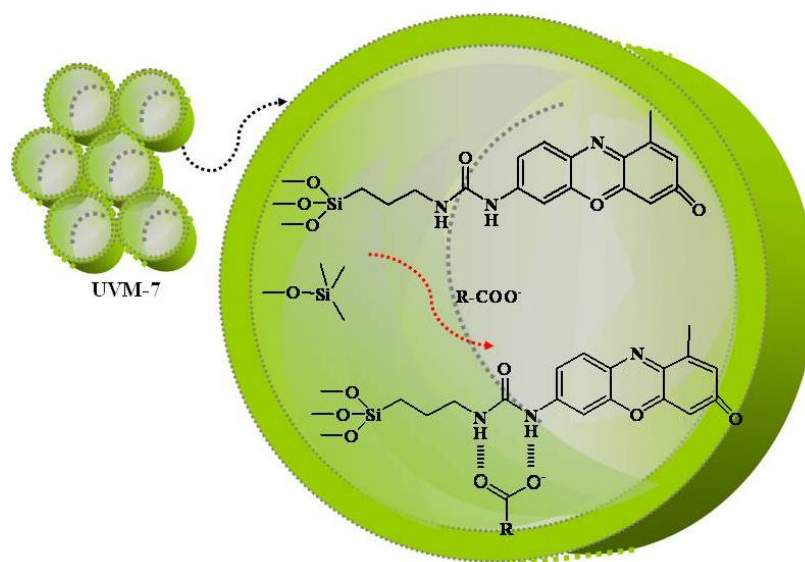


Figura.I.12. Sólido mesoporoso funcionalizado con derivados de fenoxacina para la detección de carboxilatos (ácidos grasos).

Un enfoque muy parecido al anterior ha sido presentado recientemente²⁰ por Comes y colaboradores para la discriminación de aminas similares. Consiste en la preparación de sólidos mesoporosos tipo MCM-41 funcionalizados con colorantes orgánicos tipo pirilio sensible a aminas. Además con el fin de mimetizar algunos “sitios activos” encontrados en receptores biológicos se hidrofobaron las cavidades para aumentar la respuesta selectiva a determinados huéspedes. En este material híbrido se aprecia un cambio de color selectivo de *magenta* a *amarillo* para aminas de cadena “media” tales como *n*-heptilamina, *n*-octilamina y *n*-nonilamina, mientras que no hay cambio de color significativo para aminas alifáticas de cadena más corta o más larga. Sólo aminas lo suficientemente hidrofóbicas, pero no demasiado grandes lo hacen entrar en el interior de los poros y reaccionan con la sal de pirilio (magenta) anclada para dar sales de piridinio (amarillas) como se observa en la Figura.I.13.

²⁰ M. Comes, M.D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L.A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1783.

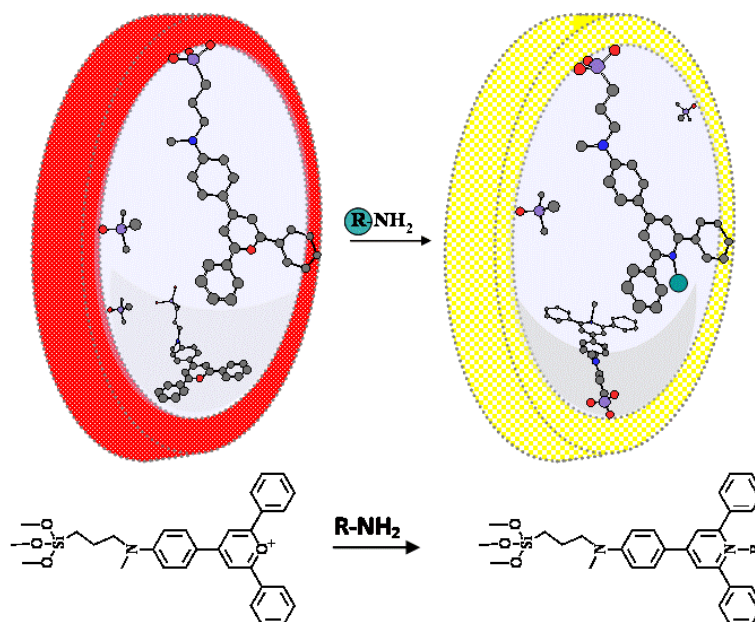


Figura.I.13. Sílice mesoporosa funcionalizada con grupos hidrofóbicos y unidades coordinantes para el reconocimiento de amina.

La posibilidad de obtener una nueva generación de sistemas sensores a medida, construidos con un control fino de las propiedades del receptor molecular y el sólido, abre nuevos horizontes para el reconocimiento molecular selectivo; evitando así basarse únicamente en la síntesis de receptores cada vez más compleja. En este sentido, Inumaru y colaboradores presentaron unos resultados interesantes a cerca del comportamiento adsorbente por parte de materiales mesoporosos tipo MCM-41²¹ sobre determinadas moléculas como son los alquilfenoles y las alquilanilinas. Prepararon una serie de sólidos, algunos de ellos dopados con diferentes concentraciones de iones Al^{+3} , funcionalizados con varias cadenas alquílicas. Los autores observaron que las moléculas lipofílicas eran preferiblemente adsorbidas conforme la longitud del grupo funcional iba en aumento. Es más, a parte de la hidrofobicidad, también se encontró una cierta discriminación de las moléculas huésped basada en la parte hidrófila de su grupo correspondiente. Por ejemplo, las alquilanilinas fueron mejor adsorbidas que los

²¹ K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, S. Yamanaka, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 1110.
K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, S. Yamanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 3133.

alquilfenoles por ser un grupo más hidrofílico; esto es debido a las fuertes interacciones por puentes de hidrógeno con la pared inorgánica.

Otro tipo de sensor químico biomimético consiste en la síntesis de cavidades activas artificiales con receptores en sólidos mesoporosos para realizar ensayos de desplazamiento (ver Figura.I.14). La estrategia de síntesis es la siguiente: · Se funcionaliza el material mesoporoso con el grupo coordinante adecuado; · Seguidamente cargamos el sólido con colorante que se coordina a los receptores anclados anteriormente. La aproximación del “desplazamiento” involucra el uso de unidades de coordinación y unidades señalizadoras que no están covalentemente unidas sino formando un “complejo molecular”. · El tercer y último paso consiste la adición de un huésped adecuado al sistema anterior que forme complejos más fuertes que el colorante con los sitios de unión, produciéndose una reacción de desplazamiento²². Se detectará la presencia del huésped colorimétrica o fluorimétricamente según sea el caso correspondiente. El sistema presentado por Comes y colaboradores, fue probado con sólidos mesoporosos tipo MCM-41 con grupos guanidinio como unidades coordinantes y azul de metiltimol como colorante. Se encontró una respuesta selectiva al citrato (coordinación favorable), de este modo se indicaba que las cavidades artificiales eran capaces de reconocer este anión frente a otros carboxilatos. Es interesante señalar que también fue funcionalizada un humo de sílice (2D) con las mismas unidades coordinantes, con la diferencia que al no presentar estructura porosa, éste material presentó una respuesta muy pobre al citrato.

Siguiendo el mismo protocolo de síntesis, se sintetizó un sólido funcionalizado con manosa como unidad coordinante y ácido borónico como molécula colorante indicadora para el reconocimiento de borato en agua. Este método presenta varias ventajas, pero también algunas limitaciones. Así por ejemplo una limitación es que las características espectroscópicas del indicador en el “complejo molecular” tienen que ser diferentes a sus propiedades cuando está en su forma no coordinada. Otra desventaja es que en algunas ocasiones la síntesis de las cavidades coordinantes puede resultar compleja.

²² M. Comes, G. Rodríguez-López, M.D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, L.A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 2978; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2918.

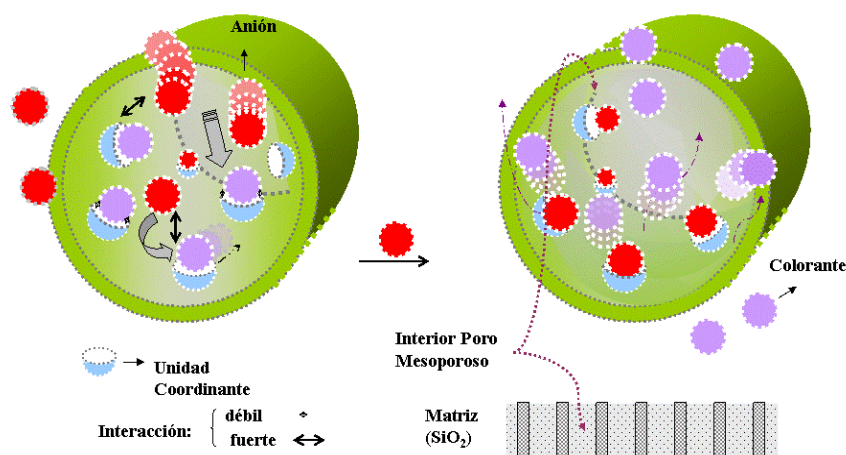


Figura.I.14. Esquema representativo de ensayos de desplazamientos colorimétricos con sólidos mesoporosos funcionalizados.

Para finalizar este capítulo, en este último ejemplo se muestra el uso de sistemas nanoscópicos conteniendo puertas-moleculares como nuevos sistemas que pueden actuar como sondas cromo-fluorogénicas para la detección de analitos de interés (ver Figura.I.15). Este trabajo descrito por Martínez-Mañez y colaboradores²³, describe la síntesis y la actuación de las puertas moleculares que combinan el control por polaridad y tamaño (“lipo-hidrofílicas”). Los autores utilizan como soporte material silíceo MCM-41 calcinado, con un tamaño de poro de 2.5 nm, cuyos poros son cargados con el colorante [Ru(bip)₃]²⁺. El siguiente paso consiste en la funcionalización de la superficie externa del sólido con una adecuada unidad coordinante, que en este caso es un derivado del imidazol (**MS-Im**). Sin embargo, el grupo imidazolio no es muy voluminoso no es capaz de “cerrar” los poros con lo que la puerta permanecerá abierta y se produce la liberación del colorante del interior de los poros hacia el exterior. La puerta se completa con la adición de ciertas especies que puedan interaccionar de forma efectiva con el grupo coordinante, como por ejemplo especies anfílicas tipo carboxilato de cadena larga que actuarían como la “llave” que cerraría la puerta. El protocolo de reconocimiento cromo-fluorogénico está basado por tanto en la inhibición de la liberación del colorante en presencia de especies huésped que

²³ C. Coll, R. Casasús, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós. *Chem. Commun.*, **2007**, 1957.

puedan “cerrar la puerta”. La capacidad del sólido **MS-Im** para liberar $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ en presencia de diferentes carboxilatos ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, $n = 0, 2, 4, 6, 8$ y 10) ha sido examinada en soluciones acuosas.

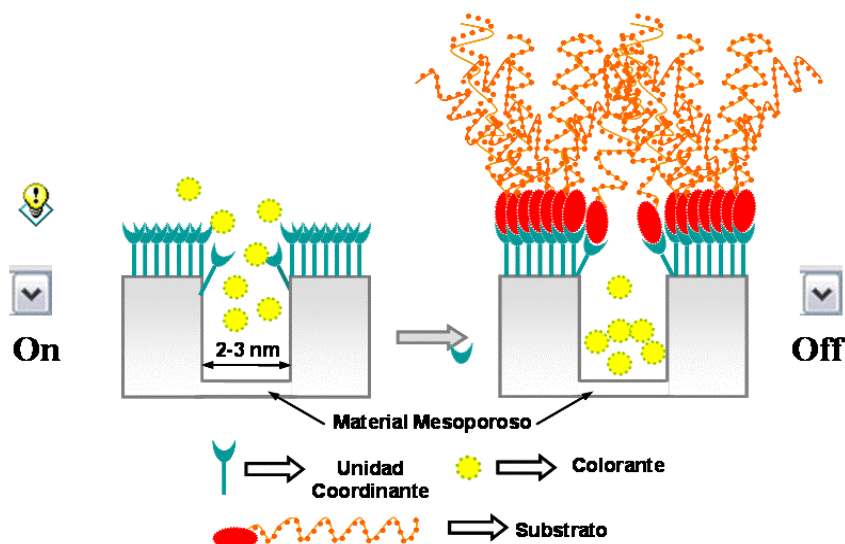


Figura.I.15. Protocolo de reconocimiento cromo-fluorogénico mediante la inhibición de la liberación de un colorante-indicador utilizando el concepto de puertas nanoscópicas.

Las diferencias de longitud de los carboxilatos ensayados se traducen en diferente capacidad para “cerrar” la puerta molecular construida. Mientras que carboxilatos de cadena corta no son capaces de cerrar la puerta, los de cadena larga como el decanoato y el dodecanoato inhiben por completo la liberación del colorante; gracias a la actuación de fuerzas tipo electrostáticas o bien interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos imidazolio anclados al sólido (carga positiva) y grupos carboxilato (carga negativa) en disolución). La respuesta cromogénica es debida a la formación de los complejos entre los grupos imidazol con carga positiva y los carboxilatos con negativa. Cabe destacar que no existe un bloqueo gradual conforme aumentamos el número de carbonos, más bien se trata de un comportamiento “on”-“off”.

A pesar de que las múltiples herramientas que la química supramolecular “clásica” ha ido desarrollando y las diferentes estrategias de modulación en su construcción, los dispositivos nanomecánicos y las estrategias de nanofabricación de éstos están todavía en sus primeras fases de desarrollo. En este capítulo hemos introducido varios conceptos para la construcción de materiales híbridos. Además es de esperar futuros avances que involucrarán la conexión de funciones complejas de reconocimiento-transformación-translocación en sistemas multifuncionales.

CAPÍTULO: II.

**Puertas moleculares controladas
iónicamente a nivel nanoscópico.**

2. CAPÍTULO: II. Puertas moleculares controladas iónicamente a nivel nanoscópico.

2.1 Introducción

Aunque la química de coordinación y la química supramolecular se han expandido durante las últimas décadas, su progreso se ha visto generalmente limitado a la síntesis de receptores moleculares y al estudio de su interacción con determinados huéspedes. En contraste con estos avances y tal y como se ha comentado en la introducción, han surgido recientemente nuevos conceptos relacionados con el diseño de dispositivos a escala nanométrica controlados molecularmente y que son capaces de desarrollar funciones específicas.

Algunos controles moleculares típicos que han sido descritos son del tipo: fotoquímico, electroquímico o iónico. Relacionado en cierto sentido con estas ideas, una estructura supramolecular básica es el concepto de puerta molecular. Ésta puede ser definida como un dispositivo básico que modula el acceso a determinado sitio y cuyo estado (abierto o cerrado) puede ser controlado a voluntad por ciertos estímulos externos. Las puertas moleculares podrían ser elementos elementales para la construcción en un futuro no muy lejano de dispositivos²⁴ y máquinas nanométricas más complejas.

Un avance preliminar en este campo, lo mostramos en este capítulo; donde presentamos los resultados obtenidos en el diseño de puertas moleculares controladas a nivel nanoscópico que se han desarrollado en esta tesis, usando materiales híbridos mesoporosos.

Aunque se han dedicado numerosos planteamientos y se han conseguido avances significativos en el campo de la funcionalización²⁵ de sílices tipo MCM-

²⁴ (a) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature.*, **2003**, *421*, 350. (b) Ch-Y. Lai, B. G. Trewyn, D. M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija, V. S.-Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4451. (c) M. Zhao, H. Tokuhisa, R. M. Crooks, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2596. (d) N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.- B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1731. (e) R. Hernandez, H.-R. Tseng, J. W. Wong, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3370.

²⁵ A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden. *Adv. Mater.*, **2000**, 1403.

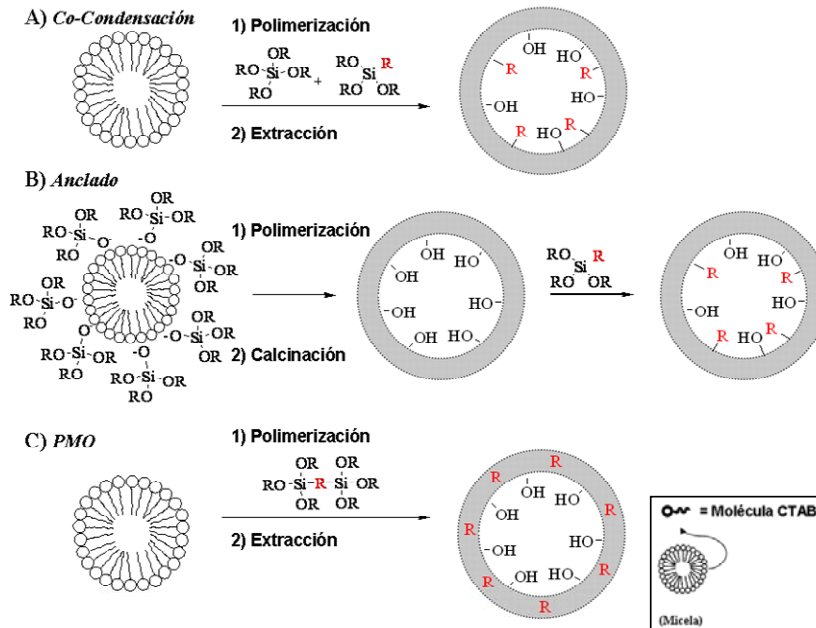
41, los métodos más recientes como la funcionalización vía post-síntesis²⁶ o vía co-condensación organosilano/siloxano necesitan todavía ser mejorados y optimizados para controlar la densidad, distribución y la localización de los grupos funcionales incorporados. Existen tres métodos principales para integrar componentes orgánicos unidos mediante enlaces covalentes a la superficie de materiales mesoporosos y que además permitan un control parcial en su síntesis. La funcionalización “post-síntesis” o “anclado” (ver Esquema.I.1.B) implica la reacción de un grupo organo-alcoxisilano con los silanoles de la pared de sílice del sólido mesoporoso previamente preparado. Por regla general, este método sencillo es un proceso que recubre la superficie del material de forma no uniforme, porque las moléculas orgánicas ancladas se congregan cerca de las entradas de los canales mesoporosos y en el exterior de la superficie.²⁷ El proceso de condensación está cinéticamente más favorecido cerca de las entradas del poro que dentro de los canales. Con este procedimiento se obtienen grados particularmente bajos de funcionalización cuando el grupo funcional es bastante voluminoso, pues le cuesta más difundir y distribuirse. Este método de síntesis puede llevarse a cabo en uno o varios pasos, como veremos a continuación. La síntesis vía “co-condensación” asistida mediante un director estructural tipo CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio), es de sobra conocido por solventar los tipos de problemas anteriormente comentados (ver Esquema.II.1.A). Consiste en la condensación y la polimerización del TEOS y el organosilano correspondiente en presencia del surfactante, en un solo proceso de síntesis. Como la incorporación de los grupos orgánicos tiene lugar en un solo paso de reacción, esto conlleva determinadas ventajas como la distribución homogénea de los grupos funcionales dentro de la estructura y tiempos cortos de preparación. Los organosilanos tienen que ser escogidos teniendo en cuenta las condiciones experimentales del proceso de síntesis, los tratamientos hidrotermales y el proceso de extracción del disolvente. Sin embargo, el límite de anclaje del grupo funcional está alrededor de un 20-25 % del número de silicios incorporados en la red, siempre y cuando se necesite mantener íntegra la estructura y la periodicidad a largo alcance. El grado de funcionalización y la morfología de las partículas en la mayoría de casos de síntesis por co-condensación²⁸ son dictadas por la concentración, el tamaño molecular y la hidrofilia/hidrofobia de los precursores organosilanos. Aquellos organosilanos con grupos funcionales hidrofóbicos permiten grados de funcionalización mayores que los grupos funcionales hidrofílicos. Este resultado observado parece indicar que los organosilanos hidrófilos podían orientarse mejor alrededor de la interfase

²⁶ J. Liu, Y. Shin, Z. Nie, J. H. Chang, L-Q. Wang, G. E. Fryxell, W. D. Samuels, G. J. Exarhos. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 8328.

²⁷ M. H. Lim, A. Stein. *Chem. Mater*, **1999**, *11*, 3285.

²⁸ S. Huh, J. W. Wiench, J-C.Yoo, M. Pruski, V. S-Y. Lin. *Chem. Mater*, **2003**, *15*, 4247.

agua/micela e intercalar estos grupos hacia las regiones hidrofóbicas de las micelas de CTAB durante las reacciones de condensación.



Esquema II.1. Diferentes etapas de formación de materiales mesoporosos. Tipos de síntesis: a) Co-condensación. b) Anclado; c) PMO.

El tercer método está basado en la incorporación de grupos orgánicos directamente en la pared en el proceso de formación del sólido. Estos precursores incorporan un grupo orgánico puente entre dos alcoxisilanos, $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si-R-Si}(\text{R}'\text{O})_3$. Estos materiales son conocidos como organosílices mesoporosos periódicos (“PMOs”, “Periodic Mesoporous Organosilicas”) ya que constan de grupos orgánicos distribuidos regularmente dentro de los poros de la red inorgánica. En los dos primeros casos se lleva a cabo una disminución del tamaño y volumen de poro con respecto a los materiales silíceos puros; sin embargo en este último no hay disminución.

En nuestro caso hemos estudiado principalmente los dos primeros métodos de incorporación de grupos orgánicos: *co-condensación* y *anclado*. Estos métodos van a permitir una selección y control de la funcionalización, ya sea *Interna* (grupos orgánicos están en el interior de los poros), o bien *Externa* (grupos orgánicos están en el exterior y apertura de los poros). Un ejemplo muy relevante

de funcionalización vía co-condensación fue el llevado a cabo por Andreas Stein²⁹ y colaboradores en 1998, donde demostraron la formación de una monocapa orgánica de grupos mercaptopropil dentro de los mesoporos de la MCM-41. Normalmente el máximo de funcionalización permitida sin el desmoronamiento de esta estructura era de un 20 %. Este material presentaba unas propiedades excelentes para eliminar metales pesados de aguas contaminadas como Hg y otros menos usuales como Pb y Ag; además de poseer útiles aplicaciones para catálisis heterogénea.

El proceso de anclado puede tener lugar en una o varias etapas de síntesis, según las propiedades deseadas para el sólido final. Este proceso acoplado a la elección del anclaje intraporo o extraporo conduce a la construcción de sólidos con funciones más sofisticadas. Las distintas opciones dependen del sólido de partida. El proceso de anclado no sólo se refiere la modificación de un sólido mesoporoso previamente sintetizado mediante el anclaje de moléculas orgánicas a la superficie de este, normalmente después de eliminar el surfactante (calcinación o extracción) sino que existen más opciones como veremos a continuación descritas en la bibliografía.

Shephard³⁰ y colaboradores, asumieron que en las reacciones de anclaje, cuando partían de un sólido previamente calcinado, la superficie externa de éste era cinéticamente más fácilmente accesible y por lo tanto se funcionalizaba predominantemente sobre la superficie externa de los mesoporos. Una MCM-41 calcinada fue modificada primero con Ph_2SiCl_2 para pasivar la superficie externa y luego con APMS ($(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), que actuará como punto de unión para un cluster redox-activo de rutenio (ver Esquema.II.2.A)). Este cluster actuará como marcador en microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) mediante el cual los autores concluyen que los grupos amino estaban anclados mayoritariamente en la superficie interna de la MCM-41. Estos autores publicaron la primera técnica donde se determinan directamente la posición de los grupos funcionales (exterior/interior) mediante imágenes de TEM. De Juan y Ruíz-Hitzky³¹ propusieron otra alternativa. El primer proceso de anclaje se llevó a cabo con el sólido mesoestructurado, donde los poros estaban todavía llenos de surfactante. Utilizando como agente sililante el cloro trimetilsilil y como soporte el sólido mesoporoso, los autores aseguran que el proceso de anclaje se lleva a cabo principalmente en el exterior de los poros debido a las propias restricciones estéricas que el surfactante presenta cuando esta ocupando los poros. Una vez se

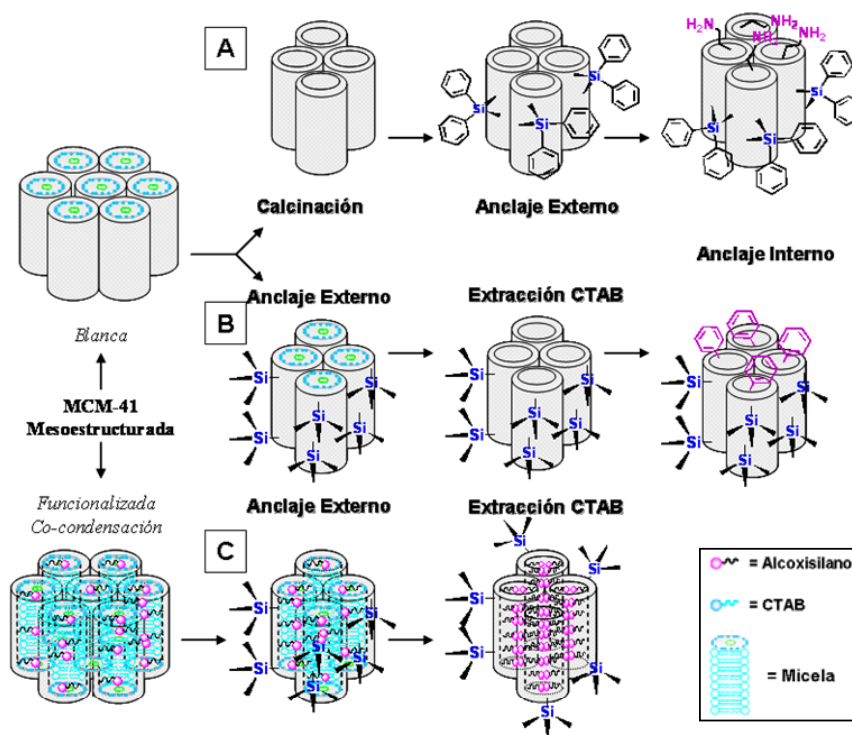
²⁹ M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein. *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 467.

³⁰ D. S. Shephard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J. M. Matters, C. L. Roper, S. Parsons, B.F. G. Johnson, M. J. Duer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2719.

³¹ F. de Juan, E. Ruiz-Hitzky. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 430.

elimina el surfactante, el interior de los poros ya está listo para la siguiente funcionalización con fenilpropildimetilclorosilano (ver Esquema.II.2.B)).

Finalmente, la estrategia a través de la cual se obtuvo una localización totalmente controlada de los grupos funcionales (interior/exterior) fue la llevada a cabo por Lin³² y su grupo de investigación (ver ejemplo tipo del Esquema.II.2.C)). En el primer paso los autores sintetizan mediante co-condensación un sólido funcionalizado con tioles. Antes de eliminar el surfactante se realiza un anclaje selectivo en la superficie externa con grupos epoxihexil. Finalmente se obtiene un sólido poli-funcionalizado donde la parte exterior del mesoporoso hay anclado un ácido poliláctico y el interior está funcionalizado con grupos tioles que luego se derivatizan para dar un grupo fluorescente.



Esquema II.2. Diferentes estrategias de selección de funcionalización mediante el anclaje en la superficie exterior/interior de grupos alcoxilanos en materiales mesoporosos. Ejemplos: A) funcionalización exterior y luego interior; B) funcionalización exterior sobre sólido mesoestructurado, extracción del CTAB y luego interior; C) funcionalización por co-condensación, seguido de una funcionalización exterior por anclaje y finalmente extracción del surfactante.

³² D. Radu, C-Y Lai, J. W. Wiench, M. Pruski, V. Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1640.

2.2 Objetivos

El objetivo fundamental de este capítulo es demostrar que mediante el simple anclaje de poliaminas en la superficie exterior de un sólido mesoporoso es posible controlar el acceso de determinadas moléculas al interior del poro mediante simples estímulos iónicos (pH y presencia de aniones). Así pues, antes de comenzar el estudio fue necesario establecer una serie de premisas con el fin de demostrar el funcionamiento correcto de la puerta molecular mediante:

1. Control fino de la funcionalización interior-exterior. Mediante el tipo de funcionalización seleccionado, el grupo alcoxisilano se localizará en diferentes zonas con mayor probabilidad:
 - *Via co-hidrólisis*: garantiza la funcionalización homogénea de los grupos tiol principalmente en el interior de los poros.
 - *Via post-síntesis: Anclaje de las poliaminas* sobre el sólido mesoporoso sin la extracción del surfactante: permite la funcionalización preferente en el exterior del sólido.
2. Control de acceso al poro de determinadas sustancias a voluntad.
3. Diseño de puerta molecular con poliaminas controlada mediante el pH y/o la presencia de determinados iones.

Para completar el estudio se sintetizará también una familia de sólidos funcionalizados con aminas y tioles soportados sobre humo de sílice (2D) para la comprobación del funcionamiento de la puerta molecular.

2.3 Síntesis

En este apartado se trabajó con el sólido mesoporoso UVM-7, un sólido de la familia MCM-41, que permite un amplio abanico de posibilidades. Estos sólidos constan de cavidades preorganizadas de forma que el sistema de poros no sólo es homogéneo en tamaño sino también en forma y periodicidad. Además al poseer elevada superficie específica (interna y externa) resultan soportes idóneos para la obtención de sistemas altamente funcionalizados. Se escogieron como soportes los materiales mesoporosos tipo MCM-41³³ por dos propiedades específicas:

³³ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz,; W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature.*, **1992**, 359, 710.

- Presentar una química de funcionalización³⁴ conocida.
- Presentar un tamaño de poro controlable a escala nanométrica.

Además, usando materiales tipo UVM-7³⁵, es posible obtener mayor accesibilidad a la superficie interior del poro, ya que el material se caracteriza por presentar un tamaño nanométrico de partícula y un sistema bimodal de poros.

Uno de nuestros principales objetivos es demostrar que se puede crear una puerta molecular usando materiales mesoporosos funcionalizados con grupos aminos sensibles a los pH, anclados en las entradas de poros. Para ello se ha preparado un sólido mesoporoso funcionalizado en la superficie exterior y/o en las entradas de los poros con poliaminas. La demostración de que la puerta puede abrirse o cerrarse a voluntad mediante estímulos externos, se ha diseñado mediante la monitorización de la entrada hacia el interior del poro de un colorante presente en la disolución (un derivado escuaridina). Para realizar dicha monitorización se aprovechó la reactividad que presentan las escuaridinas con tioles para dar especies no coloreadas. Para ello, el sólido mesoporoso se ha funcionalizado también en su superficie interior con grupos tiol. La decoloración de la disolución de escuaridina indicaría que ésta ha accedido al interior de los poros (puerta abierta), mientras que la permanencia del color indicará que el acceso a los poros está inhibido (puerta cerrada). Es también de destacar que al comienzo de esta investigación no había descrito en la literatura ningún ejemplo de puerta molecular controlada en sólidos mesoporosos.

Para la preparación de los distintos sólidos se necesita una selección y un control estricto y localizado de la funcionalización para conseguir materiales con diferentes grupos orgánicos anclados de forma precisa y no al azar en las distintas partes del sólido.

La estrategia de funcionalización se ha diseñado en dos pasos:

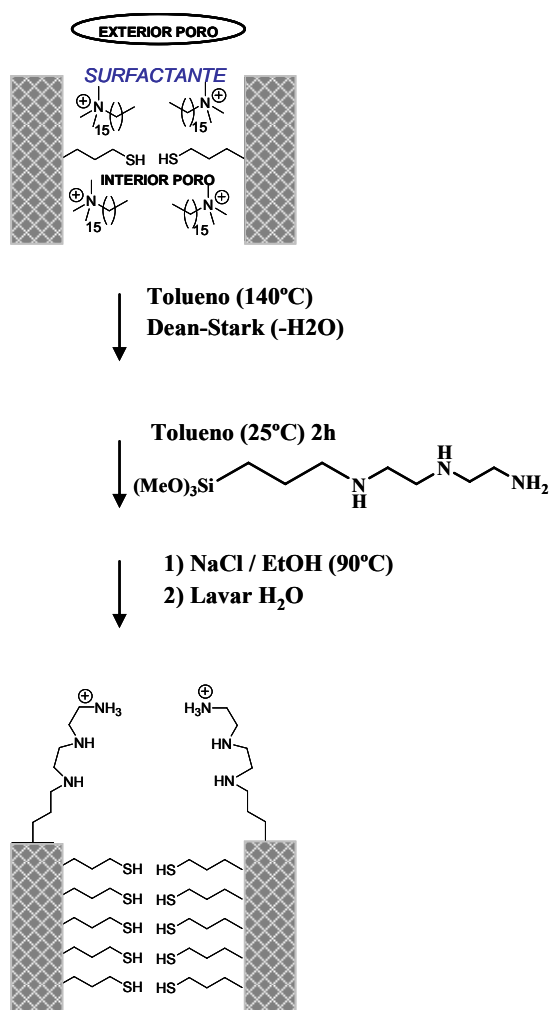
- Funcionalización interna. La síntesis del mesoporoso vía co-hidrólisis o co-condensación del TEOS y el organosilano en cuestión, permite la funcionalización homogénea principalmente en la superficie interna del sistema de poros.
- Funcionalización externa. Para conseguir la unión al sólido de un grupo diferente al que hemos anclado en el interior de los poros se eligió el procedimiento denominado como “*anclaje*” que se realiza sobre el

³⁴ A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schoden, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1403.

³⁵ J. El Haskouri, D. Ortiz de Zárate, C. Guillem, J. Latorre, M. Caldés, A. Beltrán, D. Beltrán, A. B. Descalzo, G. Rodríguez-López, R. Martínez-Mañez, M. D. Marcos, P. Amorós, *Chem. Commun.*, **2002**, 330.

sólido antes de la extracción del surfactante y permite el anclaje del nuevo grupo funcional fundamentalmente sobre la superficie externa del sólido y en las entradas del poro sin que difunda hacia el interior de los poros.

En el Esquema.II.3 se muestra el *control fino de la funcionalización* para la obtención del material poli-funcionalizado UVM-7(SH₁₅)-N3:



Esquema.II.3 Procedimiento general de síntesis del material híbrido funcionalizado con grupos mercaptopropil en el interior de los poros y en la superficie exterior grupos propildietiltriamina.

La síntesis del sólido **UVM-7(SH15)-N3** fue llevada a cabo en dos etapas. En el primer paso, $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (MPTS) fue añadido durante el proceso de formación del mesoporoso por co-hidrólisis, para la obtención del material **UVM-7(SH15)**, tal y como se describe en el *Capítulo Experimental*. Este método nos permite obtener una distribución uniforme del grupo funcional dentro de los poros; evita la ruptura del enlace Si-C durante la reacción sol-gel y el proceso de extracción del surfactante. La única desventaja es que no permite relaciones molares MPTS/TEOS mayores al 20 %, que conducirían a un aumento en el desorden de la mesoestructura, llegando incluso al colapso de esta. La siguiente etapa es la reacción con $(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (**N3**), que se llevó a cabo con el material mesoestructurado, cuyos poros todavía estaban llenos de surfactante. La exposición del sólido **UVM-7(SH15)** a una disolución de dicho grupo poliamino dará como resultado principalmente la funcionalización de la superficie externa debido a las restricciones estéricas del surfactante que se encuentra ocupando los mesocanales. El motivo de este *modus operandi* es obtener un anclaje de grupos amino preferentemente en la superficie externa del poro mientras que los grupos mercaptopropil permanecen dentro de los mesoporos³⁶. Seguidamente el sólido resultante se mantiene en extracción con Soxhlet en acetonitrilo durante 24 horas con el fin de eliminar el exceso de alcoxisilano que pueda haber quedado adsorbido sobre la superficie de la sílice. A continuación procedemos a la hidrólisis de los grupos metóxidos, para ello suspendemos el sólido en una mezcla $\text{CH}_3\text{CN:H}_2\text{O}$ (95:5). Se vuelve a repetir el proceso de anclaje de $(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, con el fin de aumentar el número de moléculas de poliamina ancladas en la superficie externa del sólido. Como paso final, tan sólo queda la extracción del surfactante, que en este caso se llevó a cabo mediante un intercambio iónico con NaCl en etanol aunque también se realizaron algunas experiencias de extracción con HCl. Así pues, una vez eliminado el surfactante obtenemos un sólido bis-funcionalizado de forma selectiva; en el interior de los poros mayoritariamente tendremos los grupos mercaptopropil y en la superficie exterior y las entradas de poro los grupos amino; dando lugar al sólido denominado **UVM-7(SH15)-N3**. Para comparar, a modo de blanco, se sintetizó otro sólido adicional, funcionalizado únicamente con aminas **UVM-7-N1**. (*Ver detalles de síntesis en el Capítulo Experimental*).

³⁶ (a) D. R. Radu, C.-Y. Lai, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *J Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1640. (b) D. S. Shephard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J. M. Matters, C. L. Roper, S. Parsons, B. F. G. Johnson, M. J Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2719. (c) M. H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3285. (d) X. Feng, G. E. Fryxell, L-Q Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science.*, **1997**, *276*, 923.

El proceso de caracterización del sólido **UVM-7(SH₁₅)-N3** se llevó a cabo de forma minuciosa y detallada, para extraer la máxima información posible en cada apartado. La interpretación de los datos obtenidos por análisis termogravimétrico y análisis elemental para la determinación del contenido en grupos orgánicos de los materiales híbridos en el material **UVM-7(SH₁₅)-N3** es bastante compleja. En la Tabla.II.1 se incluyen los valores en número de moles de N, S, SiO₂ de los materiales **UVM-7(SH₁₅)-N3**, **UVM-7-N1** y **UVM-7(SH₁₅)**, así como de otros intermedios preparados en la síntesis de **UVM-7(SH₁₅)-N3**.

Tabla.II.1. Análisis del número de moles de N, S, Si para los diferentes materiales.

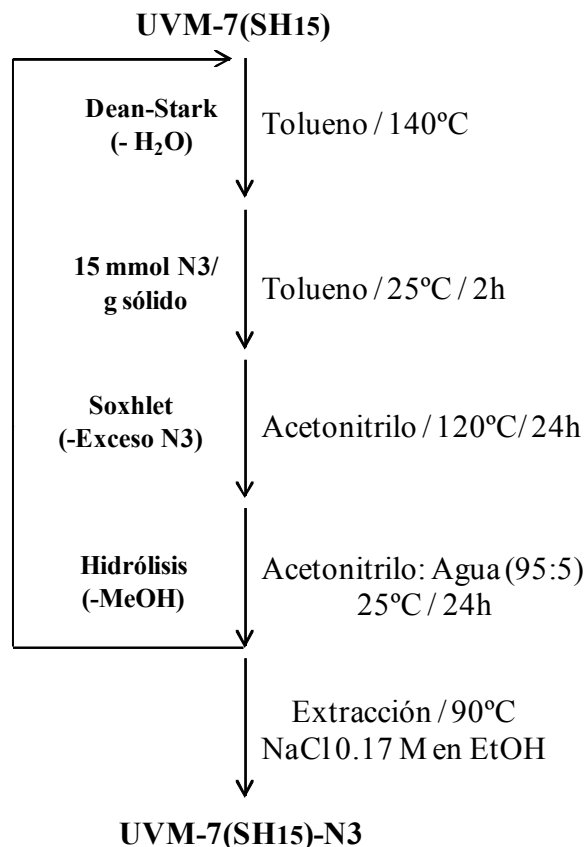
	100 g sólido		
	<i>N (mol)</i>	<i>S (mol)</i>	<i>SiO₂ (mol)</i>
UVM-7(SH₁₅-CTAB)	0.09	0.15	1.00
UVM-7(SH₁₅)			
<i>Extracción con HCl^{a*}</i>	0.02	0.14	1.24
<i>Extracción con NaCl^b</i>	0.02	0.18	1.18
UVM-7(SH₁₅)-N3			
<i>1^o ETAPA</i>			
<i>UVM-7(SH₁₅-CTAB)</i>	0.09	0.15	1.00
<i>1^o Reacción</i>	0.20	0.13	0.96
<i>1^{er} Soxhlet</i>	0.19	0.14	0.98
<i>1^o Hidrólisis ACN:H₂O</i>	0.18	0.14	1.01
<i>2^o ETAPA</i>			
<i>2^o Hidrólisis ACN:H₂O</i>	0.26	0.13	1.03
EXTRACCIÓN			
<i>NaCl^{b*}</i>	0.24	0.15	1.13
UVM-7-N1*	0.30		1.28

^a Extracción con HCl 1 M en EtOH.

^b Extracción con NaCl 0.17 M en EtOH.

* Sólido final usado en los experimentos.

Siguiendo el esquema de preparación del sólido **UVM-7(SH15)-N3** (Ver Esquema.II.4) y teniendo en cuenta los distintos sólidos que han sido caracterizados en ambas etapas, por análisis termogravimétrico y análisis elemental, a continuación comentaremos los resultados obtenidos.



Esquema.II.4. Esquema de preparación del sólido **UVM-7(SH15)-N3**.

En la mayoría de procesos de anclaje los derivados alcoxisilanos³⁷ son añadidos en condiciones anhidras para evitar la hidrólisis y condensación lejos de la pared de los poros del mesoporoso o la polimerización incontrolada del mismo reactivo dentro de los canales. Por ello el primer paso del esquema de preparación del sólido **UVM-7(SH15)-N3** es crucial para la síntesis, pues nos permite eliminar el agua del sólido para llevar a cabo la reacción de funcionalización externa correctamente. Además cabe destacar que la estructura y composición del sólido no

³⁷ N. Bellocq.; S. Abramson.; M. Laspéras.; D. Brunel y P. Moreau.; *Tetrahedron Asymmetry*, **1999**, *10*, 3229.

sufren modificación alguna, es decir, ni tan si quiera se eliminan moléculas de CTAB que forman parte de las micelas. Esto se puede ver reflejado en número de moles de N, S, SiO₂ en la Tabla.II.1 y en la Figura.II.2. El bromuro de cetiltrimetilamonio es insoluble en tolueno incluso a ebullición, por lo tanto no hay problemas con la posible extracción del surfactante de dentro de las micelas. Otro factor importante del uso del tolueno como disolvente fue la gran solubilidad del silano **N3** en este. Hay un aumento en el contenido de materia orgánica tras las sucesivas etapas de anclaje del grupo (MeO)₃Si-CH₂CH₂CH₂(NHCH₂CH₂)₂NH₂ (**N3**), como se puede apreciar claramente en el número de moles de nitrógeno, mientras que el número de moles de azufre permanece constante, como era de esperar.

2.3.1 Química de funcionalización.

Como es bien conocido, la densidad de grupos silanoles (OH) está relacionada con la densidad de moléculas ancladas sobre la superficie de las sílices, ya sean mesoporosas o planas. Entonces una forma sencilla de cuantificar y valorar el número de silanoles accesibles de la superficie silicea de forma indirecta es determinar el grado de funcionalización de la superficie con varios reactivos. Este método muy conocido y extendido ha sido duramente criticado ya que algunos silanoles pueden no encontrarse accesibles, especialmente cuando el agente sililante es una molécula voluminosa. Sin embargo, el método de funcionalización vía anclaje, proporciona valores bastante exactos de la densidad de silanoles cuando la densidad a medir de estos es baja. En los casos donde la densidad de silanoles es baja lo que se suele hacer es aplicar un proceso de hidrólisis a la superficie de la sílice mediante el cual se produce la ruptura de los puentes siloxano para dar grupos silanoles suplementarios. Este proceso es conocido como *activación de la sílice*. Este procedimiento se suele realizar en materiales tipo: humo de sílice para aumentar el número de silanoles (ya que su densidad es baja) o en materiales mesoporosos calcinados, para favorecer el grado de funcionalización posterior. Otro factor importante a tener en cuenta es la funcionalidad del silano, entendida como el número de grupos reactivos presentes en el átomo de silicio del silano. Existen diferentes problemas con el uso de agentes sililantes trifuncionales³⁸ (tri-metoxisilano, tri-etoxisilano, o tri-clorosilano) a la hora de reaccionar con la superficie de grupos hidroxilo por medio de sus tres grupos reactivos. La reacción normalmente se lleva a cabo de forma incompleta, la mayoría de veces se produce debido a que no es posible unir los tres oxígenos del mismo átomo de silicio con posiciones fijas de la superficie, manteniendo la longitud de los enlaces y los ángulos cerca de valores razonables.

³⁸ C. P. Tripp, M. L. Hair., *Langmuir.*; **1995**, *11*, 149.

Además, la hidrólisis de los silanos tiene lugar frecuentemente por el secado incompleto de la superficie de la sílice, produciendo una poli-condensación incontrolada de los silanos y condensación con los silanoles de la superficie dando lugar una poli-condensación mal definida creciendo a partir de la superficie y resultando una capa final de organosilanos gruesa e irregular.

Los tipos de silanoles que encontramos en la superficie son Si-OH libres o formando puentes de hidrógeno con silanoles vecinales (a una distancia menor de 3Å) o con moléculas de agua. Mediante diferentes técnicas de caracterización se determinó el número de silanoles para un humo de sílice³⁹ de 200 m²/g, resultando ser de entre unos 3.5 μmol/m² aproximadamente cuando se sometía a dicha sílice a un tratamiento térmico de 0 a 450 °C. Otros autores⁴⁰ hablan de rangos diferentes de densidad de silanoles en humo de sílice, aunque los valores aceptados están alrededor de 6-8 μmol/m². Estas reacciones de anclaje se realizaron en presencia de un largo exceso de silano, así la presencia de trazas de agua no presentaba ningún problema. Generalmente, “La superficie de los materiales mesoporosos está repleta de grupos silanoles”. Los grupos hidroxilo (OH) actúan como sitios activos en las reacciones de funcionalización con organosilanos. El número de silanoles está controlado por el tratamiento térmico al que ha sido sometida previamente la muestra.

2.3.1.1 Estudio de la formación de la monocapa con poliaminas.

La química de los organosilanos y sus reacciones con sustratos inorgánicos ha sido estudiada repetidamente. Una de las reacciones más conocida y estudiada durante mucho tiempo es la modificación de la sílice con aminopropiltrióxido (H₂NCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₃, APTS). Esta se usa habitualmente en campos diversos como cromatografía⁴¹, inmovilización de proteínas⁴², etc.

Las interacciones fisisorción y quimisorción que figuran en el Esquema.II.5 jugarán un papel importantísimo y fundamental en la formación de sólidos funcionalizados. Las moléculas de (EtO)₃SiCH₂CH₂CH₂(NHCH₂CH₂)_xNH₂ (x = 0,1,2) tienen dos posibles tipos de interacción con los silanoles de la superficie de los materiales silíceos, debido a su carácter bi-funcional. La reacción de “fisisorción” puede tener lugar por la formación de puentes de hidrógeno entre el

³⁹ V.Dugas, Y.Chevalier, *J.Colloid Interface Science.*, **2003**, 264, 354.

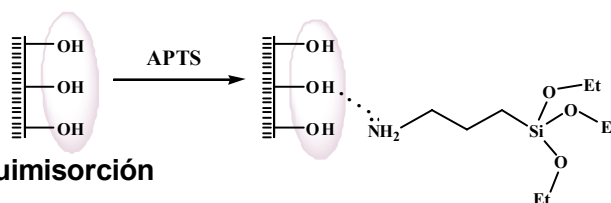
⁴⁰ L.T. Zhuravlev, *Colloids Surf. A.*, **2000**, 173, 1.

⁴¹ D.Mislovicova, I.Novak, M. Pasteka., *J Chromatogr.*, **1991**, 543, 9.

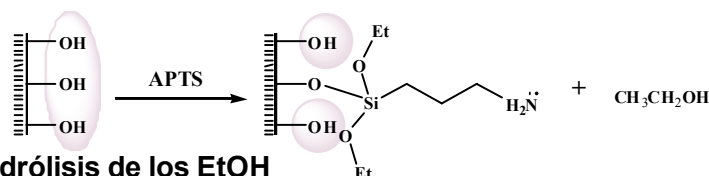
⁴² E. T. Vandenberg, H. Elwing, Al Askendal, I. Lundstrom, *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, 143, 327.

grupo amino y el grupo hidroxilo de la superficie. Y la reacción de “*quimisorción*” o condensación de $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$ ($x = 0,1,2$) con los silanoles de la superficie de SiO_2 , en condiciones anhidras, supone la formación de enlaces *siloxanos* y la liberación de etanol. Al mismo tiempo hay que evitar la presencia de agua, porque produciría la hidrólisis de los grupos *Etoxi* de $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$ ($x = 0, 1, 2$) con la correspondiente formación de los silanoles del alcoxisilano. Esta es una reacción no deseada ya que éstos silanoles son más reactivos que los grupos alcoxi iniciales. En definitiva, la presencia de agua en el medio de reacción puede conducir a la polimerización incontrolable de las moléculas del silano, por lo tanto habrá que trabajar en condiciones totalmente anhidras (disolventes anhidros y recién destilados; deshidratación del sólido y secado de material en estufa), con el fin de aumentar la reproducibilidad de la funcionalización para la obtención de la monocapa óptima. Es por eso que en nuestro modo de trabajar se le da mucha importancia al agua, ya que no es un reactivo inofensivo. Por lo tanto los silanoles van a jugar un papel decisivo en la formación de la monocapa de poliaminas.

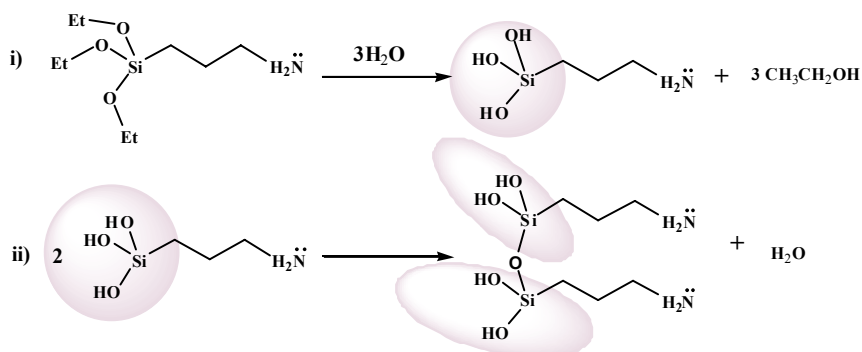
1. Fisorción



2. Quimisorción



3. Hidrólisis de los EtOH



Esquema.II.5 Reacciones presentes en la formación de la monocapa con APTS.

En 1993 se realizaron los primeros estudios donde se comprobó que la reacción de condensación del APTS tenía lugar dentro del primer minuto⁴³ de la adición del silano a la mezcla de reacción. Esta elevada velocidad de reacción fue atribuida a la presencia del grupo amino, el cual forma enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice. Al no aumentar el grado de funcionalización del sólido, se consideraba que se había llegado a una situación de equilibrio.

La reacción de anclaje del grupo poliamino utilizado para el diseño de la puerta molecular **N3** fue llevada a cabo en tiempos relativamente cortos, 120 minutos a temperatura ambiente. Como nuestras condiciones experimentales de la reacción son “*condiciones completamente anhidras*” (uso de disolventes recién destilados y anhidros, uso del Dean-Stark, sólidos mesoporosos deshidratados en estufa a 80 °C durante 12 h) no existe probabilidad alguna de polimerización por parte del silano. Por lo tanto, se concluyó que la situación de estado de equilibrio reflejaba la formación de la monocapa en la superficie de la sílice.

Una monocapa esta formada por la rápida adsorción de moléculas de silano en la superficie, independientemente de la concentración inicial de **N3**, dentro de un cierto rango que viene determinado por el número de silanoles que hay en la superficie. La formación de la monocapa también supone una distribución de moléculas de silano en la superficie sin tener en cuenta la cantidad de hidroxilos presentes. La capacidad de la monocapa es así de ese modo dependiente del área superficial del material silíceo usado.

2.3.2 Cálculo del número de moléculas de poliamina ancladas

Para calcular el número de moléculas de poliamina ancladas en la superficie externa y en las entradas de los poros del sólido **UVM-7(SH₁₅)-N3** procedemos a la realización de una serie de cálculos importantes y muy útiles.

En primer lugar se puede realizar un estudio del % de funcionalización⁴⁴ de los sólidos obtenidos a partir de la información obtenida de los análisis elementales y termogravimétricos (ver Tabla.II.1). Un valor representativo del grado de funcionalización de los sólidos preparados es “ α_A ”. De acuerdo con el contenido elemental de los agentes sililantes (C/N/S), el porcentaje de funcionalización de

⁴³ K. C. Vrancken, E. Casteleyn, K. Possemiers, P. Van Der Voort, E. F. Vansant. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89(12), 2037.

⁴⁴ Y-H Liu, H-P Lin, C-Y Mou, *Langmuir.*, **2004**, 20, 3231.

grupos anclados (α_A) para los materiales sintetizados fue calculado en unidades de milimoles por gramo de sílice pura (mmol/g SiO₂), según la ecuación.II.1:

$$\alpha_A = \frac{\Delta W_i \% \times 1000}{\Delta W_{SiO_2} \% \times n M_i} \text{ mmol/g SiO}_2 \quad (\text{II.1})$$

donde ΔW_{SiO_2} (%) representa el contenido en porcentaje en peso de sílice obtenido por análisis termogravimétrico e ΔW_i (%) (i=C, N, S) es el porcentaje en masa de carbono, nitrógeno y azufre; M_i es el peso atómico del elemento que estamos considerando y “n” es el número de átomos de este elemento en el grupo orgánico del silano utilizado. Los alcoxisilanos que disponen de heteroátomos como: aminas y/o tioles permiten el cálculo de la funcionalización de forma sencilla y muy próxima al valor real, mientras que si se realiza el cálculo con respecto al número de átomos de carbono podemos llegar a resultados variables y no fiables. Para el cómputo total del tanto por ciento de funcionalización, los grupos RO no hidrolizados introducirán una fuente de interferencias en el contenido de átomos de carbono y por consiguiente, el porcentaje de funcionalización basado en el número de átomos de carbono no será preciso.

También puede expresarse el *grado de funcionalización de un sólido en milimoles de grupo orgánico por gramos de sólido* (mmol grupo/g sólido), tan sólo multiplicando por el factor correspondiente en cada caso. Por ello podemos encontrar diferentes formas de expresar los resultados obtenidos según nos sea más útil como se puede ver en la Tabla.II.2.

Tabla.II.2. Diferentes formas de expresión de los % funcionalización de los sólidos: UVM-7(SH15) extraído, UVM-7(SH15-CTAB), UVM-7(SH15)-N3 y UVM-7-N1.

	100 g sólido			mmol “R”/ g SiO ₂		
	N(%)	S(%)	Si(%)	α (N3)	α (SH)	α (N1)
UVM-7(SH15)	0.23	4.54	74.69	–	1.90	–
UVM-7(SH15-CTAB)	1.25	4.66	59.80	–	2.43	–
UVM-7(SH15)-N3	3.31	4.73	67.92	1.16	2.18	–
UVM-7-N1	4.23		77.10	–	–	3.92

Aplicando la ec.II.1 para obtener la funcionalización de tioles del sólido UVM-7(SH15) es la siguiente:

$$\alpha_{\text{UVM-7(SH15)HCl}} = \frac{4.54 \times 1000}{74.69 \times 32} = 1.9 \text{ mmol}^{\text{S}} / \text{g SiO}_2$$

Una vez obtenido dicho porcentaje de funcionalización, la tarea de expresarlo en otras unidades necesita de cierta atención a la hora de realizar pequeños cálculos.

Otro dato interesante para el estudio y comprensión de este tipo de materiales es la *densidad superficial* (β_A) de grupos funcionales incorporados a la matriz inorgánica (moléculas ancladas por nm^2).

Para calcular la densidad de aminas ancladas a la superficie externa del sólido **UVM-7(SH15)-N3** necesitaríamos saber:

- el número de moléculas de amina que se han anclado sobre la superficie del sólido **UVM-7(SH15-CTAB)**.
- la cantidad de superficie externa disponible en donde se han anclado las aminas.

Para el cálculo de las moléculas de amina que se han enlazado a la superficie de sólido **UVM-7(SH15-CTAB)**, disponemos del % de N correspondiente a la funcionalización del sólido **UVM-7(SH15)-N3**. Sin embargo esta funcionalización la tenemos que referir *al residuo de sílice del sólido previo a la reacción de anclaje*, es decir, en este caso en concreto al sólido: **UVM-7(SH15-CTAB)** pues el grafting ha tenido lugar sobre este soporte cuya fuente de silicio es conocida y presenta una superficie específica externa de $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Por otra parte, los procesos de medida de superficie externa sólo son posibles cuando los mesoporos están bloqueados, como es el caso del sólido **UVM-7(SH15-CTAB)**, antes de extraer el CTAB. Sin embargo, no es posible realizar medidas de adsorción de N_2 sobre el sólido **UVM-7(SH15-CTAB)** cuando contiene al surfactante (por problemas experimentales) debido a los disolventes presentes en la muestra. Por lo tanto, tomaremos una aproximación en relación a este punto, asumiremos que la superficie externa del sólido **UVM-7(SH15-CTAB)** podría ser aproximadamente la misma que se midió para unos sólidos similares tipo UVM-7⁴⁵, cuyos poros habían sido bloqueados completamente mediante la funcionalización con grupos antraceno y obteniéndose así una superficie específica alrededor de $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

⁴⁵ A. B Descalzo, D Jimenez, M.D Marcos, R. Martínez-Mañez, J. Soto, J. El Haskouri, C. Guillem, D. Beltrán, P. Amorós; M B. Borrachero, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 966.

Este caso en concreto es complejo y difícil de explicar porque la reacción que convierte el sólido **UVM-7(SH15-CTAB)** en **UVM-7(SH15)-N3**, no sólo añade el grupo orgánico adecuado (la poliamina) sino que también aumenta el contenido de sílice, ya que la adición se realiza mediante un alcoxisilano.

El número de poliaminas que contiene el sólido **UVM-7(SH15)-N3** se obtiene directamente de la Tabla.II.3, resultando ser el siguiente valor:

$$\frac{0.24 \text{ mol N}}{100 \text{ g}_{\text{UVM-7(SH15)-N3}}} = \frac{0.08 \text{ mol N}_3}{100 \text{ g}_{\text{UVM-7(SH15)-N3}}} = \frac{0.8 \text{ mmol N}_3}{\text{g}_{\text{UVM-7(SH15)-N3}}}$$

A la hora de calcular el contenido de silicio existente en el sólido previo **UVM-7(SH15-CTAB)**, únicamente hay que realizar la diferencia entre los milimoles de sílice por gramo de sólido existentes en el sólido final **UVM-7(SH15)-N3** y los milimoles de poliamina por gramo de sólido obtenidos en **UVM-7(SH15)-N3**, que están en relación 1:1 (N₃:Si) en la molécula de alcoxisilano. Así se obtienen los mmol SiO₂ expresados por gramo de sólido funcionalizado previos a la reacción con el organosilano, $\Gamma_{(\text{Si})\text{Corr}}$ como se muestra a continuación:

$$\Gamma_{(\text{Si})\text{Corr}} = \frac{11.3 \text{ mmol SiO}_2}{\text{g}_{\text{UVM-7(SH15)-N3}}} - \frac{0.8 \text{ mmol N}_3}{\text{g}_{\text{UVM-7(SH15)-N3}}} = \frac{10.5 \text{ mmol SiO}_2}{\text{g}_{\text{UVM-7(SH15)-N3}}}$$

Por tanto, para obtener el número de moléculas de poliamina por nm² (β_R) para el sólido **UVM-7(SH15)-N3**, se puede realizar el siguiente cálculo:

$$\begin{aligned} \beta_R &= \frac{0.8 \text{ mmol N}_3}{\text{g}_{\text{UVM7(SH15)N3}}} \times \frac{\text{g}_{\text{UVM7(SH15)N3}}}{10.5 \text{ mmol SiO}_2} \times \frac{10 \text{ mmol SiO}_2}{\text{g}_{\text{UVM7(SH15 - CTAB)}}} \times \frac{\text{g}_{\text{UVM7(SH15 - CTAB)}}}{220 \text{ m}^2} = \\ &= \frac{3.46 \text{ E}^{-3} \text{ mmol N}_3}{\text{m}^2} \times \frac{10^{-3} \text{ mol}}{\text{mmol}} \times \frac{N_A \text{ moléculas}}{\text{mol}} \times \frac{\text{m}^2}{10^{18} \text{ nm}^2} = \frac{2.09 \text{ moléculas N}_3}{\text{nm}^2} \end{aligned}$$

donde N_A se define como el número de Avogadro. Para facilitar los cálculos es mejor reorganizar los términos de la fórmula anterior y expresarlos a modo de ecuación. No obstante, siempre habrá que considerar a la hora de calcular las moléculas ancladas por nm² qué tipo de anclaje se ha realizado en cada momento y el sólido en el que se ha realizado dicho anclaje (sólido previo).

Generalizando la expresión anterior, podemos obtener una ecuación sencilla para calcular la *densidad superficial* (β_A) de grupos funcionales incorporados a la matriz inorgánica donde: Γ_R es el grado de funcionalización expresado en mmoles de grupo funcional por gramo de sólido; $\Gamma_{(Si)p}$ expresa el número de mmoles de sílice por gramo de sólido previo; $\Gamma_{(Si)Corr}$ expresa el número de mmoles de SiO_2 por gramo de sólido funcionalizado; y S_{BET} es la superficie específica del sólido previo correspondiente definida en m^2/g . El término $\Gamma_{(Si)Corr}$ hay que calcularlo, siempre que el grupo orgánico a anclar aumente el contenido de sílice, teniendo en cuenta la sílice añadida en el anclaje, como es en el caso de los sólidos **UVM-7(SH15)-N3** y **UVM-7-N1**.

La ecuación II.2 resultante quedaría expresada de la siguiente manera:

$$\beta_R = \frac{\text{mmol R}}{\text{g s func}} \times \frac{\text{g s func}}{\text{mmoSiO}_2} \times \frac{\text{mmol SiO}_2}{\text{g s p/b}} \times \frac{\text{g s p/b}}{S_{BET} \text{ m}^2} \times 602.3 \frac{\text{moléc / nm}^2}{\text{mmol / m}^2} =$$

$$= \Gamma_R \times \frac{\Gamma_{(Si)p}}{\Gamma_{Si(Corr) s func}} \times \frac{602.3}{S_{BET}} \quad (\text{moléculas / nm}^2) \quad (\text{II.2})$$

donde “*s func*” significa sólido funcionalizado y “*s p*” significa sólido previo, que será blanco o funcionalizado según sea el tipo de síntesis considerada. En la Tabla.II.3 se muestran los valores de los términos de $\Gamma_{(Si)p}$ y $\Gamma_{(Si)Corr}$ y en la Tabla.II.4 el resultado del cálculo al sustituir directamente en la ecuación II.2.

Tabla.II.3. Análisis del número de mmoles de N3, N1, S, Si por gramo de sólido y Γ_{SiO_2} corregida para cada uno de los sólidos según sea el grupo funcional estudiado en cada caso.

Sólido	Γ_R (mmol “R”/g sólido)				
	Γ_{N3}	Γ_{N1}	Γ_{SH}	Γ_{Si}	Γ_{Si} (Con Corrección)
UVM-7(SH15)	–	–	1.4	12.4	–
UVM-7(SH15-CTAB)	–	–	1.5	10.0	–
UVM-7(SH15)-N3	0.8	–	1.5	11.3	10.5
UVM-7-N1	–	3.0	–	12.9	9.9
UVM-7*	–	–	–	15.9	–

*UVM-7: sólido calcinado blanco. Contiene un 96% de SiO_2 obtenido con TGA.

En el caso del sólido **UVM-7-N1**, se considera como sólido previo la UVM-7 Blanca que presenta una superficie específica de $1200 \text{ m}^2/g$ y los valores de

$\Gamma_{(Si)Corr}$ del sólido funcionalizado y $\Gamma_{(Si)p}$ del sólido previo son 9.9 y 15.9 mmol SiO₂/g sólido respectivamente.

Sustituyendo en la ecuación II.2 obtenemos:

$$\beta_R = 3.0 \times \frac{15.9}{9.9} \times \frac{602.3}{1200} = 2.42 \quad (\text{moléculas N1/nm}^2)$$

De forma análoga se realizó el cálculo para los sólidos que contienen el grupo mercaptopropil, que ha sido incorporado a la red inorgánica mediante el método de co-condensación. Entonces teniendo en cuenta el procedimiento de síntesis a la hora de aplicar la ecuación II.2 para el sólido **UVM-7(SH15)**, se ha considerado Γ_R : 1.4 mmol SH/g sólido funcionalizado, $\Gamma_{(Si)p}$: 15.98 mmol Si/ g sólido blanco (tomando como sólido previo el residuo de sílice de una UVM-7 calcinada), $\Gamma_{(Si)Corr}$ = 12.4 mmol Si/g sólido funcionalizado y finalmente S_{BET} es 1200 m²/g, ya que hemos considerado a la UVM-7 calcinada como sólido previo. El valor obtenido al sustituir en la ecuación II.2 los datos anteriores es 0.90 moléculas de tiol por nm², como se puede observar en la Tabla.II.4.

A partir de la densidad superficial (β), podemos extraer otro dato interesante como es la distancia entre moléculas (Å), que nos será muy útil a la hora de interpretar datos. Como se puede ver en la Tabla.II.4, la distancia entre dos grupos dietilentriamina situados en la superficie exterior del sólido **UVM-7(SH15)-N3** es aproximadamente de 6.6 Å, la de los grupos aminopropil es de 6.4 Å y la distancia entre grupos tiol localizados en el interior de los poros si obtenemos la media entre los tres sólidos aproximadamente es de 9.7 Å.

Tabla.II.4. Densidad superficial y distancias intermoleculares para los materiales sintetizados.

Sólido	Molécula "R" a estudiar:	Área (m ² /g)	β_R (moléculas /nm ²)	Distancia entre moléculas (Å)
UVM-7(SH15)	Tiol (SH)	1200	0.90	10.5
UVM-7(SH15-CTAB)	Tiol (SH)	1200	1.20	9.1
UVM-7(SH15)-N3	Tiol (SH)	1200	1.06	9.7
UVM-7(SH15)-N3	Poliamina (N3)	200	2.29	6.6
UVM-7-N1	Amina (N1)	1200	2.42	6.4
UVM-7*	—	1200	—	—

En el caso del sólido **UVM-7(SH15)-N3**, todavía podemos afinar más en el cálculo de la cantidad de moléculas de amina para poder así después discutir el comportamiento de la puerta molecular. Si suponemos una distancia media entre los poros del material mesoporoso de 4.2 nm a partir del valor del pico principal del difractograma de RX d_{100} , entonces la fracción de superficie externa asignable a cada poro puede ser calculada como:

$$\begin{aligned} \text{Fracción superficie externa asignable al poro} &= \\ &= \pi \times r^2 = \pi \times (2.1)^2 = 13.85 \text{ nm}^2/\text{poro} \end{aligned}$$

Finalmente, el número de moléculas de aminas relacionadas con cada poro puede ser calculado como:

$$2.1 \text{ N3 moléculas/nm}^2 \times 13.85 \text{ nm}^2/\text{poro} = 29.08 \text{ N3 moléculas/ poro}$$

Si tenemos en cuenta ahora el diámetro de poro, que corresponde a 3 nm, la sección de poro se puede calcular:

$$\text{Sección de poro} = \pi \times (1.5)^2 = 7.07 \text{ nm}^2/\text{poro}$$

Restando de la “Superficie exterior asignable a un poro” la propia sección del poro, tenemos una aproximación a la sección de la pared disponible en el exterior:

$$13.85 - 7.07 = 6.78 \text{ nm}^2 \text{ pared exterior /poro}$$

Por lo que finalmente,

$$\frac{29.08 \text{ N3 moléculas / poro}}{6.78 \text{ nm}^2 \text{ de pared exterior / poro}} = 4.28 \text{ moléculas / nm}^2 \text{ de pared exterior}$$

y haciendo cálculos tenemos una ocupación 23 \AA^2 por poliamina.

$$\frac{1 \text{ nm}^2 \text{ de pared exterior}}{4.3 \text{ molécula}} \times \frac{100 \text{ \AA}^2}{1 \text{ nm}^2} = 23 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$$

2.4 Materiales y caracterización.

Una vez estudiado el grado de funcionalización de los materiales obtenidos hemos realizado el estudio de la matriz inorgánica y el efecto que la presencia de los grupos orgánicos produce sobre este. Así, en la Figura.II.1, se muestran los diferentes difractogramas de rayos X de polvo de los sólidos **UVM-7(SH15)-N3**, **UVM-7-N1**, **UVM-7(SH15)** y el de la matriz sin funcionalización (**UVM-7**) por calcinación. Un difractograma típico de una sílice mesoporosa UVM-7 “blanca” (sin funcionalizar) presenta a bajos ángulos dos picos de DRX. Una señal de difracción principal muy intensa, correspondiente a la reflexión d_{100} y junto a esta un hombro de baja intensidad, el cual puede estar asociado a la superposición de las reflexiones d_{110} y d_{200} de una celda hexagonal tipo MCM-41. El solapamiento de estas dos reflexiones típicas de la MCM-41 es debido a la naturaleza nanoparticulada del material y a la pérdida de orden. Este difractograma es característico de un material mesoporoso desordenado y únicamente nos proporciona información acerca de la existencia de un sistema mesoporoso de tamaño homogéneo de intra-nanopartículas (poros pequeños). El sistema de poros debido a la soldadura de las nanopartículas como es un sistema con una distribución de tamaños muy ancha y centrada en un valor bastante grande, no produce ningún tipo de señal observable mediante esta técnica.

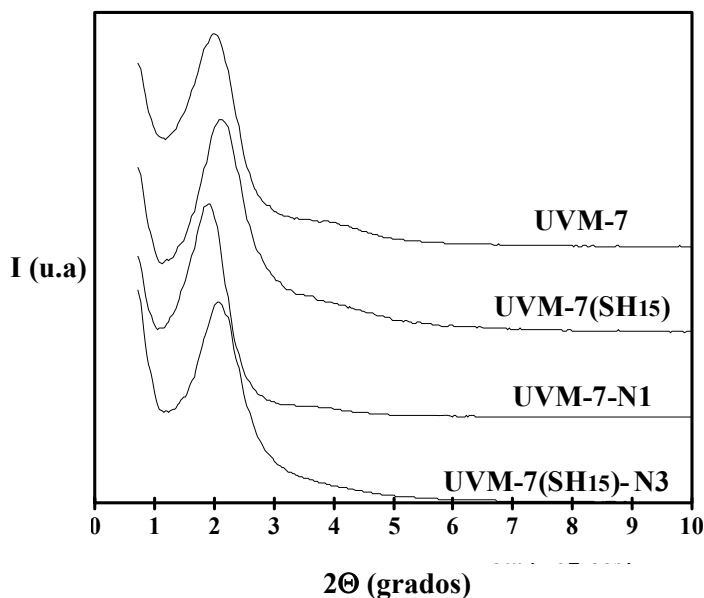


Figura.II.1. Difracción de rayos X de polvo para: UVM-7(SH15)-N3, UVM-7-N1, UVM-7(SH15) y UVM-7.

Comparando los diferentes difractogramas de los materiales sintetizados **UVM-7(SH15)-N3**, **UVM-7-N1**, **UVM-7(SH15)** frente al de la **UVM-7** podemos observar que todos los sólidos presentan las características típicas de una fase desordenada MCM-41, con el pico intenso que aparece alrededor 2θ igual a 2° . Esto nos indica que el orden estructural de los canales no ha sido alterado después del proceso de funcionalización llevado a cabo para la obtención de estos materiales.

En la Figura.II.2 se muestran las curvas de análisis termogravimétrico (TG) para los sólidos **UVM-7(SH15)-N3**, **UVM-7-N1** y **UVM-7(SH15)**. Las diferencias más importantes que se observan entre ellos son debidas a los diferentes grupos orgánicos con los que se han funcionalizado. A partir del análisis de las curvas se encontraron los siguientes regímenes de pérdidas de peso. Para el sólido **UVM-7(SH15)-N3** se registró una pérdida de peso del 3 % correspondiente a los disolventes ($T < 150^\circ\text{C}$) y otra pérdida de peso mayor, aproximadamente del 28 % debida a la descomposición de los grupos orgánicos ($150^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$). Para el sólido **UVM-7-N1** se observó una pérdida de peso correspondiente a los disolventes de un 2.7 % y otra del 19.4 % debida a la descomposición de los grupos orgánicos. Finalmente, el análisis de TG para el sólido **UVM-7(SH15)** resultó dar una curva de descomposición correspondiente a un 2.9 % de para la pérdida en peso de los disolventes y un 21 % para la pérdida de los compuestos orgánicos ($150^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$).

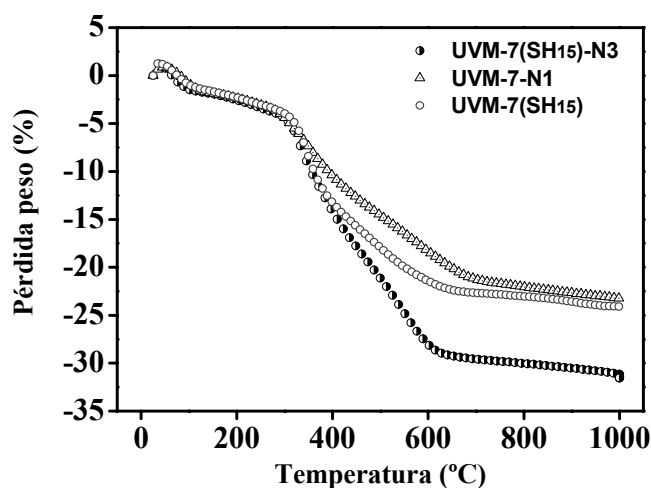


Figura.II.2. Curvas de análisis termogravimétrico para los sólidos **UVM-7(SH15)-N3**, **UVM-7-N1** y **UVM-7(SH15)**.

El doble sistema de poros de los materiales **UVM-7(SH15)-N3**, **UVM-7-N1** y **UVM-7(SH15)** se puede estudiar mediante el análisis de las isothermas de adsorción-desorción de N₂. Dicha técnica nos permite obtener a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) el área superficial, el tamaño y el volumen de poro. En la isoterma de la Figura.II.3 para el sólido **UVM-7(SH15)-N3** se observan dos saltos bien definidos característicos de la sílice porosa UVM-7. El primer salto, a una presión intermedia ($0.2 < P/P_0 < 0.4$), es debido a la condensación de nitrógeno por capilaridad dentro de los mesoporos. La ausencia de ciclo de histéresis en este paso y la forma de la curva indica que existen mesoporos uniformes y cilíndricos. Para este sólido se obtienen valores de diámetro de poro de 2.60 nm, con un volumen de $0.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. El segundo salto (diferenciador de los materiales UVM-7) en la zona de presiones altas, corresponde al llenado de los mesoporos grandes o macroporos, que se generan por contacto entre las partículas nanométricas primarias. A partir de las presiones registradas en este tramo, se obtiene un valor de $0.74 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para el volumen de poro y un diámetro de 47.2 nm. Mientras que en el primer salto la curva era estrecha y muy bien definida, en esta zona la curva muestra algo de histéresis y una distribución de poro relativamente ancha, indicando la existencia de un entramado de poros más irregular e intrincado en este rango de tamaños. Esta diferencia entre los dos sistemas de poro es debido a que, mientras los mesoporos pequeños responden a las dimensiones y formas de los agregados de surfactante que actúan como “templates”, los poros grandes se generan sin ayuda directa de agente director alguno, durante el proceso de nucleación y crecimiento de las partículas primarias en las condiciones de trabajo empleadas. El resultado de esta original arquitectura es un entramado muy abierto que, en consecuencia presenta volúmenes de poro muy elevados.

Los tamaños de poro se han estimado con el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH)^{46,47}. Para materiales tipo MCM-41, el modelo BJH no es muy preciso pero es uno de los más usados en la bibliografía, por lo que es posible comparar nuestros resultados con otras investigaciones llevadas a cabo. Por otra parte, la superficie específica ha sido determinada mediante el método Brunauer-Emmett-Teller⁴⁸ (BET), resultando un valor para la superficie total de $633 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

⁴⁶ E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.

⁴⁷ M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3169.

⁴⁸ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.

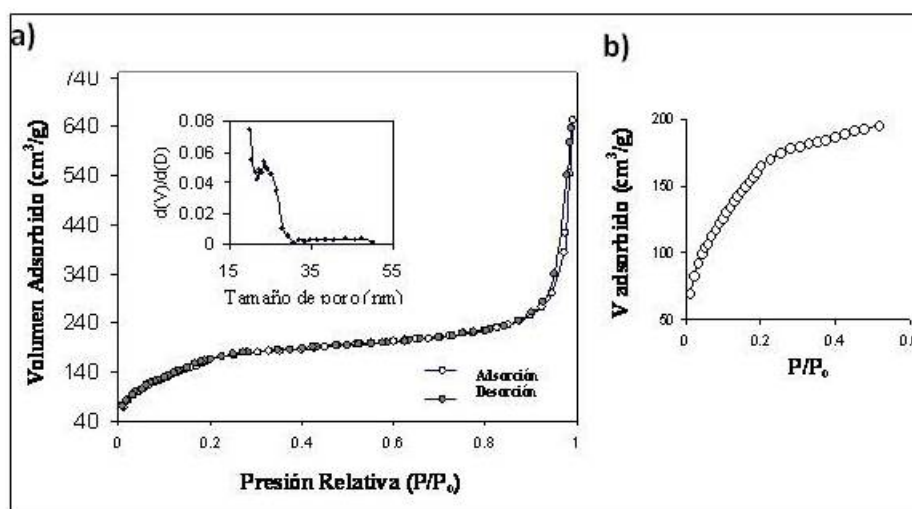


Figura.II.3. a) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro (figura interior) para el sólido UVM-7(SH15)-N3. b) Curva detallada de la adsorción con los ejes expandidos.

La naturaleza del sistema de poros más grandes en los materiales tipo UVM-7 puede ser entendida y explicada mediante imágenes de TEM. Los sólidos del tipo MCM-41 están constituidos por partículas micrométricas o sub-micrométricas mesoporosas, mientras que los del tipo UVM-7 constan de una especial organización a partir de nanopartículas conectadas entre si a través de enlaces covalentes Si-O-Si, que definen un sistema de poros grandes desordenados. Estos aspectos se muestran claramente en las imágenes de TEM de la Figura.II.4. Así pues, el sólido UVM-7 al estar formado por partículas nanométricas, los poros que forman parte de cada partícula serán mucho más cortos que en la MCM-41, del orden de los nanómetros, lo que confiere mayor accesibilidad al interior de los poros en este tipo de material. Esta característica será importante cuando tengamos en cuenta las reacciones que van a tener lugar entre el colorante y los grupos tiol con los que hemos funcionalizado el sólido UVM-7(SH15). Así pues, las dimensiones de las nanopartículas de UVM-7 de sílice pura son bastante pequeñas del orden de 12-17 nm, en comparación con las partículas de MCM-41 que son más grandes.

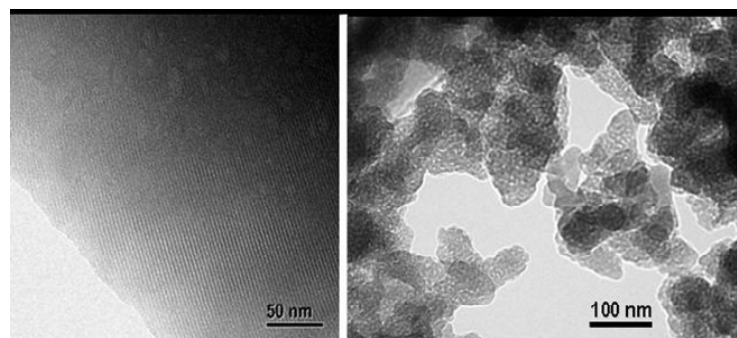


Figura II.4. Imagen de TEM de un material tipo **MCM-41** (izquierda) y **b) UVM-7** (derecha).

La Figura.II.5 muestra una imagen representativa de SEM de los sólidos **UVM-7(SH15)** y **UVM-7(SH15)-N3**, donde se puede observar la particular topografía de los materiales tipo UVM-7: partículas nanométricas unidas en pequeños conglomerados dando lugar a su porosidad textural característica. El sólido **UVM-7-N1** también muestra el mismo tipo de microestructura.

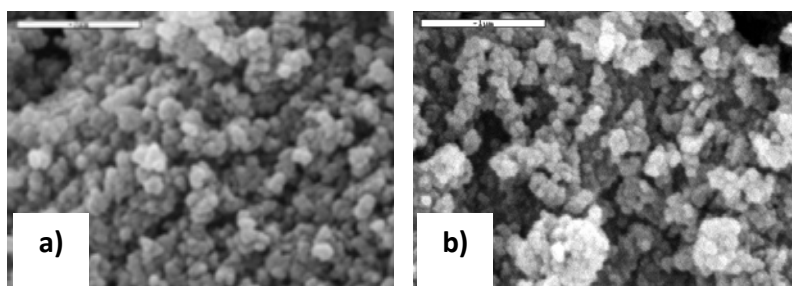


Figura.II.5. Imagen representativa de SEM de los sólidos preparados: a) **UVM-7(SH15)**; b) **UVM-7(SH15)-N3** (Barra blanca equivale a 1 μm).

La presencia de un sistema bimodal de poros en la UVM-7 es debida por una parte al agente director estructural, obteniendo un sistema de mesoporos ordenado a corto alcance; y por otra parte es debida al proceso de crecimiento y agregación de las nanopartículas, obteniendo una porosidad textural con mesoporos irregulares y grandes e incluso macroporos.

Así pues, existe una gran diferencia entre los dos sistemas de poros:

- Los mesoporos del interior de las nanopartículas, que tienen un volumen de poro aproximadamente de $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ se corresponden con un área superficial de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estos valores son muy parecidos a los que mostraban las sílices del tipo MCM-41, dado que la organización, topología y naturaleza del sistema de poros intra-nanopartícula y en los sólidos MCM-41 es muy parecido. La única diferencia radica en el tamaño de partícula: nanométrico para los materiales UVM-7 y micro o sub-micrométrico para los MCM-41.
- Los mesoporos grandes y/o macroporos tienen asociado un volumen mayor de $1.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y un área superficial de aproximadamente $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

La Resonancia Magnética Nuclear ^{29}Si MAS y ^{13}C CPMAS, nos permite el estudio de los distintos entornos de Si o C presentes en el sistema, así como el grado de condensación de la red. Los silicios habitualmente presentan una coordinación tetraédrica, cada silicio está rodeado de cuatro oxígenos los cuales forman cuatro puentes oxo, dando un entorno que se denomina Q^4 . En función de las condiciones del medio de reacción, los oxígenos puente pueden transformarse en OH terminales, llamados grupos silanoles (OH unido a Si). Si se sustituye un solo oxígeno por un grupo OH tendremos un entorno Q^3 , donde sólo quedarán en la molécula tres puentes oxo. Y si se sustituyen dos tendremos un entorno Q^2 y finalmente si llegan a sustituirse los tres tendremos un entorno Q^1 . En el caso de los materiales silíceos tipo MCM-41 existe un mayor porcentaje de entornos Q^4 y Q^3 debido a que las reacciones de hidrólisis y condensación favorecen la formación de un mayor número de puentes oxo. Cuando se llevan a cabo reacciones de funcionalización de los diferentes materiales, ya sea por vía co-condensación o anclaje de grupos organosilanos, aparecen nuevos entornos de silicio asociados con el grupo funcional en cuestión [$(RO)_3SiR'$]. Este tipo de entornos se denominan tipo T e igual que antes pueden existir distintos tipos: T^3 (átomo de silicio unido a otros tres silicios por tres grupos oxo y un carbono del componente orgánico), T^2 (dos grupos oxo, un silanol y un carbono del componente orgánico) y finalmente T^1 (un grupo oxo, dos silanol y un carbono del grupo orgánico). (Ver esquema en la Figura.II.6).

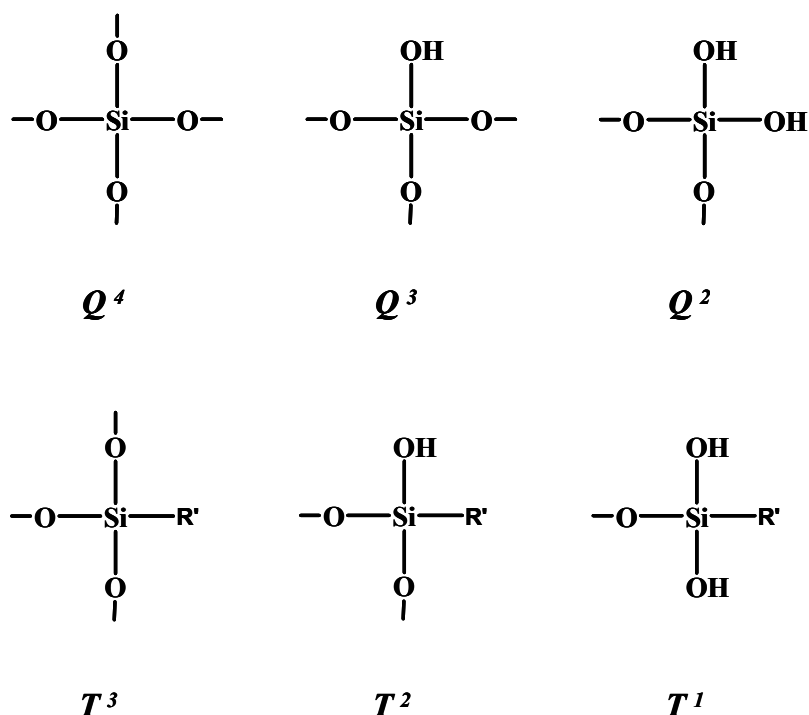


Figura.II.6. Diferentes entornos de silicio Q^n y T^n , siendo n el número de átomos de oxígeno pertenecientes a un puente oxo.

En la Figura.II.7.A) se muestra el espectro de ^{29}Si RMN MAS del sólido UVM-7(SH15)-N3. El espectro presenta dos bandas de absorción relativamente estrechas en el rango de desplazamiento químico comprendido entre -50 y -120 ppm. La banda situada entre -85 y -115 ppm se puede asignar a la superposición de las señales características de tres tipos de entornos de silicio no funcionalizados: entornos SiO_4 (Q^4), $\text{SiO}_3(\text{OH})$ (Q^3) y $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ (Q^2), que deberían aparecer a aproximadamente -110, -100 y -90 ppm, respectivamente. En el caso del sólido UVM-7(SH15)-N3 se aprecia a simple vista que la señal de mayor intensidad es la centrada a -110 ppm, indicando la presencia de centros Q^4 , sin embargo también se observa un hombro centrado -100 ppm correspondiente a los grupos Q^3 , aunque la intensidad es menor. Con respecto a la segunda banda, situada entre -50 y -80 ppm existe una proporción elevada de centros de silicio funcionalizados, correspondientes la mayoría de ellos a centros T^3 con un valor de desplazamiento químico de -66 ppm, detectándose también una proporción muy pequeña de centros T^2 y T^1 .

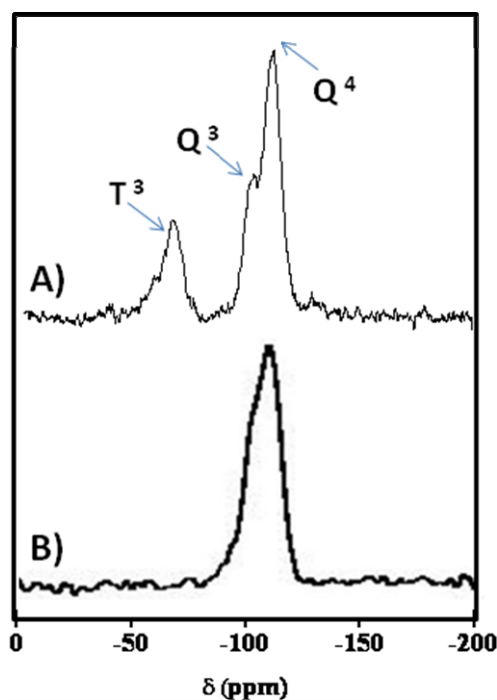
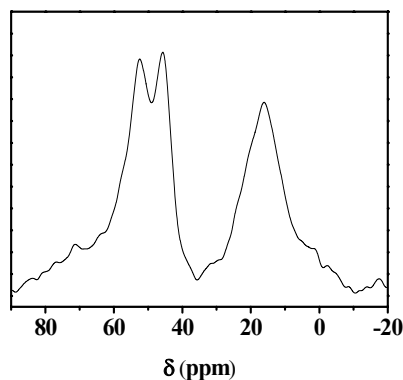


Figura.II.7. A) Espectro de RMN de ^{29}Si MAS de la muestra UVM-7(SH15)-N3. B) Espectro de RMN de ^{29}Si MAS de la muestra UVM-7.

A modo de comparación se muestra la Figura.II.7.B) un espectro de ^{29}Si RMN MAS de una sílice pura tipo UVM-7. Presenta una banda única característica que engloba a tres señales típicas de los entornos Q^2 , Q^3 , Q^4 . Entonces si comparamos el espectro de la Figura.II.7 A) del sólido funcionalizado con respecto el espectro B) del sólido blanco la diferencia más significativa es la presencia de la banda de absorción característica de los entornos T . En este caso como son entornos T^3 podemos verificar el proceso de funcionalización se ha llevado a cabo con éxito.

En la Figura.II.8 se muestra el espectro de RMN ^{13}C CPMAS del sólido UVM-7(SH15)-N3. Como se puede observar en la figura, se distinguen tres tipos de señales diferentes. La señal centrada a 16.3 ppm se asigna a grupos CH_2 enlazados a átomos de silicio y carbono. Las señales a valores de desplazamiento químico de 45.3 y 52.1 ppm se asocian a los grupos CH_2 unidos a nitrógeno y azufre respectivamente. Los espectros de RMN ^{13}C CPMAS ponen de manifiesto que la naturaleza del grupo orgánico se mantiene tras la inserción en la red de sílice del material mesoporoso.

Figura.II.8. Espectro de RMN ^{13}C CPMAS de la muestra: **UVM-7(SH15)-N3.**



En la Figura.II.9 se muestran los espectros de IR de los sólidos **UVM-7(SH15)-N3**, **UVM-7-N1**, **UVM-7(SH15)** y el del material **UVM-7**. Las bandas predominantes en cada uno de los espectros son debidas a la matriz de sílice (1250 , 1087 , 802 y 462 cm^{-1}) y a las vibraciones relacionadas con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie de los materiales (3420 y 1620 cm^{-1}). En los sólidos funcionalizados **UVM-7(SH15)-N3**, **UVM-7-N1** y **UVM-7(SH15)** podemos observar las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos orgánicos; en concreto las bandas de vibración C–H se pueden observar en los tres espectros a una frecuencia de 2954 - 2850 cm^{-1} . En los sólidos **UVM-7(SH15)-N3** y **UVM-7-N1** también se pueden observar las vibraciones debidas a los enlaces N–H que aparecen sobre 3150 y 1573 - 1430 cm^{-1} .

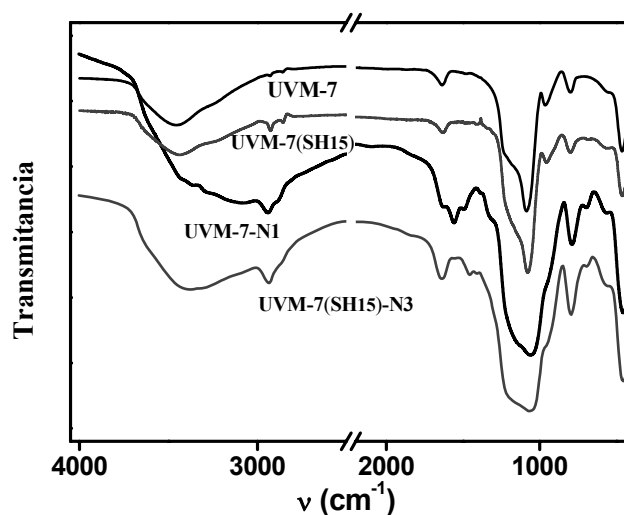


Figura.II.9. Espectro de infrarrojos de los sólidos **UVM-7(SH15)-N3**, **UVM-7-N1**, **UVM-7(SH15)** y **UVM-7**.

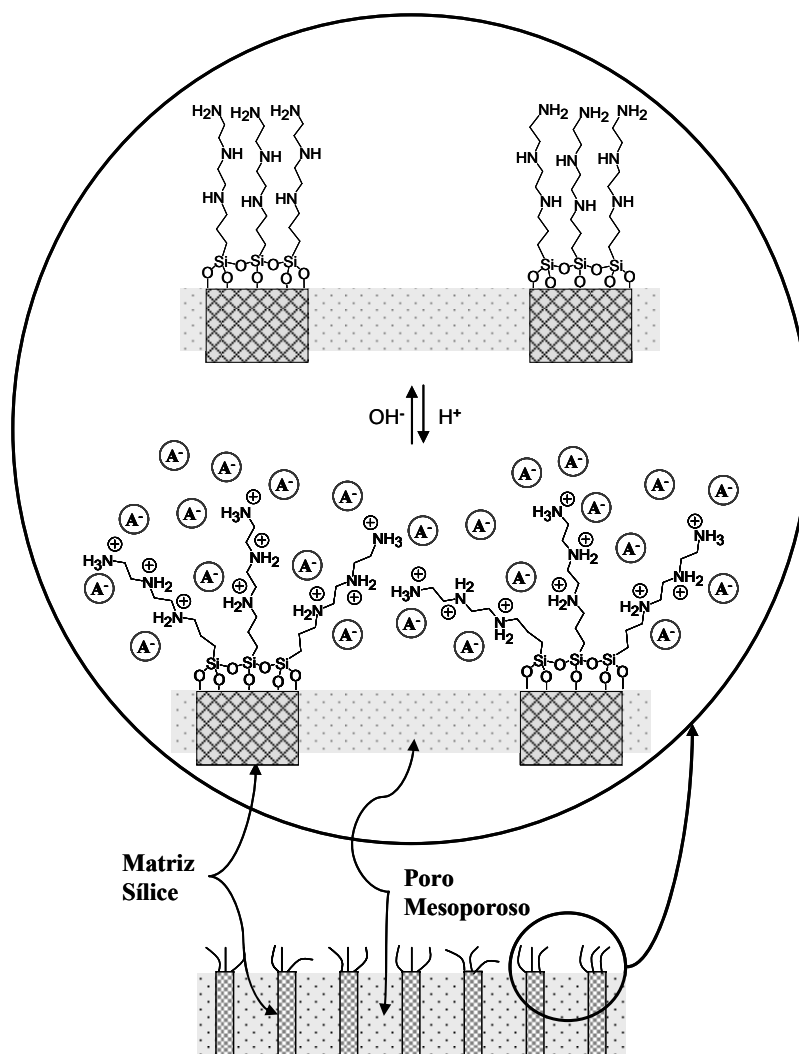
2.5 Resultados y discusión.

2.5.1 Diseño de experimentos, procedimientos de medida y discusión.

El protocolo abierto-cerrado implica la diferente interacción entre las aminas protonadas y desprotonadas. A partir de cálculos basados en el análisis elemental y medidas de superficie, se estima que hay alrededor de un total de 30 moléculas por poro, resultando así, una ocupación de 22 \AA^2 por poliamina teniendo en cuenta la superficie externa del sistema mesoporoso. Con tal grado de funcionalización se ha formado prácticamente una monocapa de poliaminas en la superficie externa con un importante número de grupos amino en las entradas de los poros. Con fines comparativos también fueron preparados e incluidos en el estudio otros sólidos adicionales. Uno de ellos contiene solamente grupos amino **UVM-7-N1** y otro está únicamente funcionalizado con grupos mercaptopropil **UVM-7(SH15)**.

El *funcionamiento de la puerta* está controlado a través del *pH*, del *tipo de anión* presente en la disolución, y/o ambos a la vez. El mecanismo “abierto-cerrado” mediante el control de *pH* actúa mediante enlaces por puentes de hidrógeno entre las aminas (puerta abierta) y repulsiones coulombianas entre los grupos amonio (puerta cerrada). Cuando bajamos el pH, las cadenas de poliaminas se abren hacia la superficie externa adoptando una conformación rígida (tipo abanico) y se empujan vigorosamente unas a otras hacia las aberturas de los poros. Además, se puede producir un control sinérgico a través de los aniones presentes debido a interacciones entre las aminas protonadas y determinados aniones (formación de complejos). De este modo, se espera un mayor *efecto “escudo protector”* cuando el control de acceso a los poros se da en presencia de aniones voluminosos y que además sean capaces de formar interacciones fuertes con las aminas protonadas, que en presencia de aniones pequeños coordinados débilmente a las poliaminas.

El mecanismo idealizado de la puerta molecular nanoscópica diseñada se muestra en el Esquema II 4.



Esquema II 4. Representación del sólido UVM-7(SH15)-N3 mediante un esquema del mecanismo de puerta molecular nanoscópica controlada iónicamente.

Para llevar a cabo el estudio del mecanismo de la puerta molecular sintetizada controlada mediante el pH y la presencia de diferentes aniones, el *transporte de masa* desde la disolución a los poros fue seguido espectroscópicamente mediante el uso de una *reacción colorimétrica*. Dicha reacción consiste en la decoloración de un colorante azul de la familia de las escuaridinas⁴⁹ (ver Figura.II.10) mediante la reacción con los grupos mercaptopropil que hay en el interior de los poros de diferentes materiales mesoporosos. En el rango del pH estudiado, la escuaridina usada reacciona selectivamente con los tioles y no con las aminas.

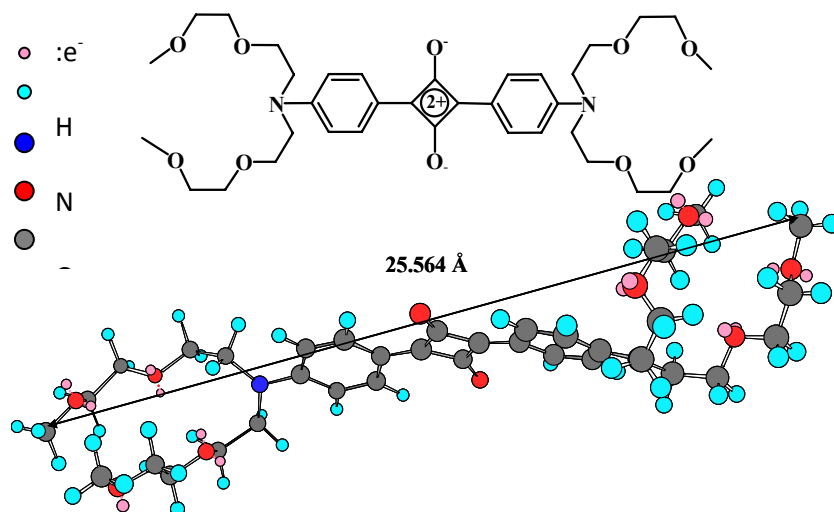


Figura.II.10. Esquema representativo del colorante: escuaridina. Modelización de la estructura molecular mediante el cálculo de la energía mínima, resultando la distancia calculada entre los átomos de carbono C(37) y C(22) de unos 25.564 Å.

En un experimento típico, 3 mg del sólido correspondiente se suspenden en 13.5 mL de una disolución a concentración 0.01 M en un determinado anión (cloruro, sulfato, o ATP), y se exponen al ultrasonidos durante 10 minutos para asegurar la dispersión completa de las partículas. El pH de la suspensión se ajusta al valor de pH deseado entre 2-6. Una porción (2.7 mL) de la suspensión

⁴⁹ J. V. Ros-Lis, B. García, D. Jiménez, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, F. Gonzalvo, M. C. Valdecabres, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4064.

anterior es depositada en una cubeta de cuarzo y agitada vigorosamente. Entonces, una disolución de escuaridina en acetonitrilo (0.3 mL) con una concentración total de colorante de 5×10^{-6} M se añade a la cubeta para dar una mezcla agua:acetonitrilo de (90:10) v/v. Se inicia la cinética de la reacción midiendo variación de la absorción de la escuaridina a 643 nm frente al tiempo.

El efecto dual anión-pH de la puerta puede ser observado en la Figura.II.11 y Figura.II.12, respectivamente.

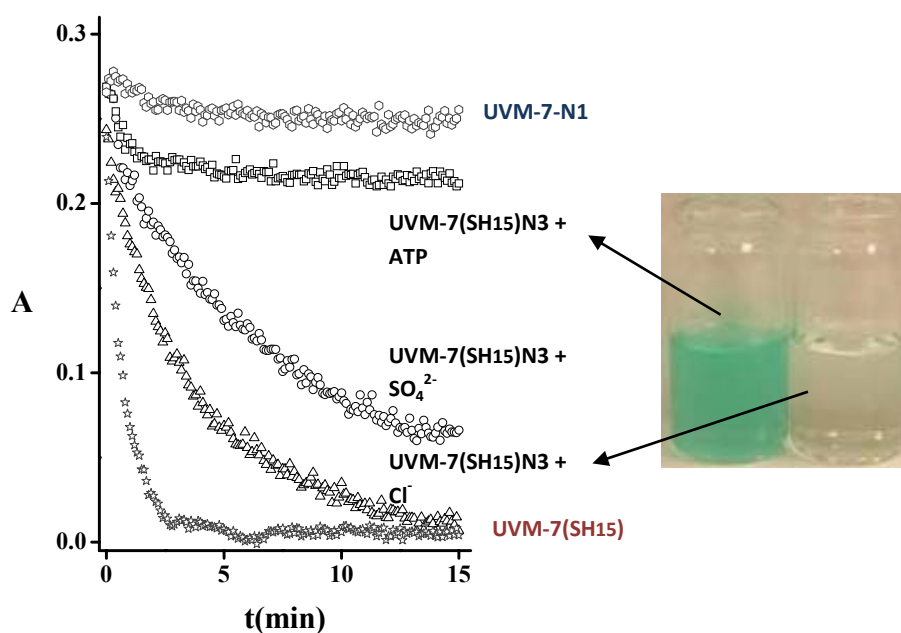


Figura.II.11. Absorbancia a 643 nm (banda de la escuaridina) frente al tiempo a pH 5 para los sólidos **UVM-7(SH15)-N3** en presencia de ATP, cloruro y sulfato (0.01 M) y **UVM-7-N1** y **UVM-7(SH15)** en presencia de ATP (0.01 M) en agua/acetonitrilo 90:10 v/v. La figura también muestra una foto de los sistemas **UVM-7(SH15)-N3+ATP** y **UVM-7(SH15)-N3+Cl** después de la reacción transcurridos 15 min.

En la Figura.II.11, el pH se mantiene constante (pH 5) y la absorción de la banda de la escuaridina se mide frente al tiempo en presencia del sólido **UVM-7(SH15)-N3** para diferentes aniones: cloruro, sulfato y ATP. El efecto del anión sobre la barrera de poliaminas permite regular en cierta medida la accesibilidad hacia el interior de los poros. Este efecto se puede relacionar simultáneamente al tamaño del anión y a la fuerza de interacción entre poliamina-anión (ATP > sulfato > cloruro). De este modo, **UVM-7(SH15)-N3** no reacciona significativamente con la escuaridina (sonda de color azul) en presencia de ATP (“la puerta nanoscópica está cerrada”). Sin embargo, en presencia un anión pequeño y poco coordinante como el cloruro, a los pocos minutos podemos observar la decoloración completa del colorante o sonda (“la puerta nanoscópica está “abierta”). Aunque la molécula

de escuaridina es grande, siendo su longitud aproximada de 25\AA (ver Figura.II.10), ésta es capaz de difundir hacia el interior de los poros y reaccionar con los grupos tiol. El anión sulfato muestra un comportamiento intermedio entre el cloruro y el ATP. En la Figura.II.11 también se muestra el comportamiento de los sólidos **UVM-7-N1** y **UVM-7(SH15)** en presencia de ATP (un comportamiento similar fue observado en presencia de cloruro y sulfato). No se observa reacción entre la escuaridina (colorante azul) en el sólido **UVM-7-N1** libre de tioles, mientras el sólido **UVM-7(SH15)**, funcionalizado únicamente con grupos tiol y sin ningún mecanismo de puerta molecular, conduce a una instantánea y completa decoloración de la suspensión.

El efecto del *pH* inducido sobre la puerta molecular se muestra en la Figura.II.12, donde se representa la respuesta del sólido **UVM-7(SH15)-N3** en presencia del anión sulfato (0.01 M) a diferentes valores de *pH*: 3, 5, 6. De modo que disoluciones ácidas de escuaridina en contacto con el sólido **UVM-7(SH15)-N3** permanecen azules durante horas, indicando que no existe reacción alguna con los tioles del interior del sistema de poros (“la puerta está cerrada”). Sin embargo, a *pH* más básico se observa la decoloración de la escuaridina a los pocos minutos (“la puerta está abierta”).

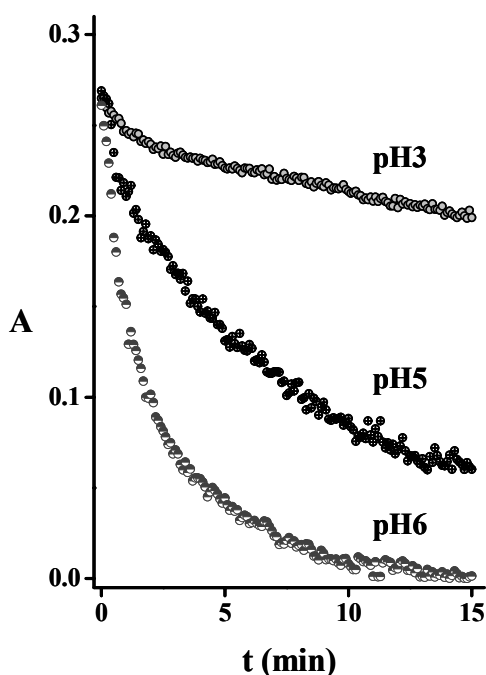


Figura.II.12. Absorbancia a 643 nm (banda de la escuaridina) frente al tiempo a *pH* 3, 5, y 6 para el sólido **UVM-7(SH15)-N3** en presencia sulfato (0.01M) en agua/acetonitrilo 90:10 v/v.

Otro parámetro importante que afecta la interpretación de los resultados está relacionado con la accesibilidad o la velocidad a la cual la escuaridina puede reaccionar con los centros activos (tioles) del material mesoporoso. Esto es especialmente crítico cuando las reacciones están controladas fuertemente por factores de difusión. Sin embargo estas velocidades de reacción apenas han sido consideradas en la literatura y en general los estudios detallados de reacciones controladas por difusión no son muy extendidos. En algunos de los trabajos anteriores, vistos en el capítulo introductorio, se ha podido comprobar que determinadas reacciones (protonación, formación complejos,...) eran dependientes del tamaño de poro del material, del tamaño reactivo, densidad de grupos orgánicos anclados y de la naturaleza del material de partida.

La reacción⁵⁰ entre los tioles y las moléculas de escuaridina se produce a través de un ataque nucleofílico del grupo SH (mercaptopropil) al grupo aceptor constituido por un anillo central de cuatro átomos de carbono que es deficiente en electrones (ver Figura.II.10, página 69). La estequiometría de la reacción es 1:1.

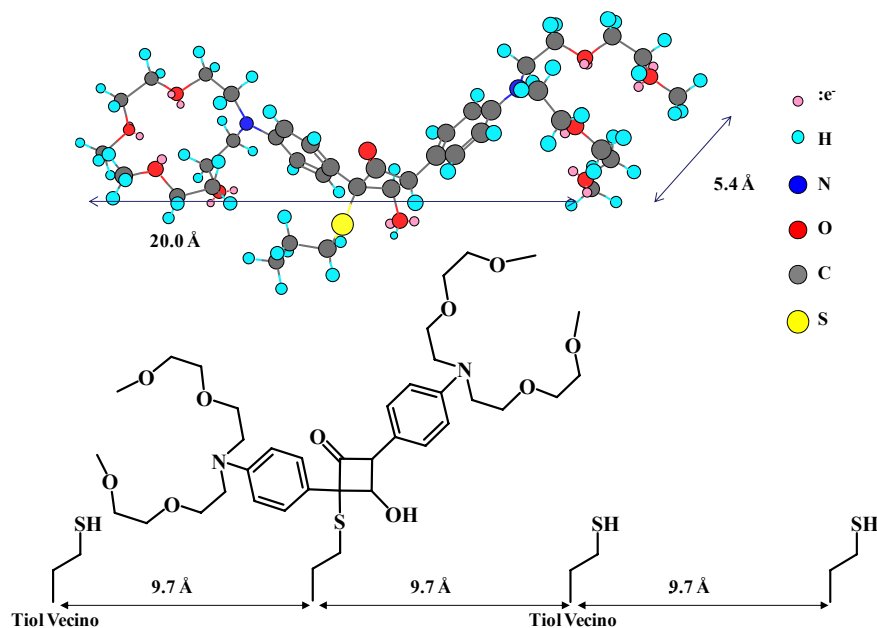


Figura.II.13. Representación esquemática de la reacción de la escuaridina con el sólido UVM-7(SH15)-N3.

⁵⁰ J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Mañez, J. Soto, *Chem. Commun.*, **2002**, 2248.

No obstante también hay que considerar que no todos los tioles presentes en el sólido van a reaccionar debido a restricciones estéricas. Es decir, debido al gran tamaño de la molécula de escuaridina (ver Figura.II.13), una vez la molécula de colorante haya reaccionado con un grupo tiol sus vecinos no podrán reaccionar con nuevas moléculas de escuaridina. Como los grupos tiol distan entre si 9.7 Å (media) y la molécula de escuaridina tiene una longitud aproximada de 20 Å una vez ha reaccionado, se puede ver claramente el impedimento estérico que provoca y que no todos los tioles del sólido van a reaccionar. Realizando cálculos sencillos y teniendo en cuenta que la funcionalización del sólido **UVM-7(SH15)-N3** es de 1.5 mmol tiol/g, entonces el contenido total de tioles en la suspensión de la cubeta es de 9×10^{-7} moles.

$$3 * 10^{-3} \text{ (g sólido)} \times 1.5 * 10^{-3} \left(\frac{\text{mol tiol}}{\text{g sólido}} \right) = 4.5 * 10^{-6} \text{ moles SH / vial}$$

$$4.5 * 10^{-6} \text{ moles SH} * \frac{2.7 \text{ mL}}{13.5 \text{ mL}} = 9 * 10^{-7} \text{ mol SH / cubeta}$$

Al mismo tiempo, si tenemos en cuenta los experimentos de la puerta molecular llevados a cabo con el sólido **UVM-7(SH15)-N3**, la relación en que se encuentran los grupos mercaptopropil frente a las moléculas de escuaridina (SQ) es de 60:

$$\mathbf{SH}_{total} \text{ vs } \mathbf{SQ}: \frac{9 * 10^{-7} \text{ mol SH}}{1.5 * 10^{-8} \text{ mol SQ}} = 60$$

Por lo tanto podemos ver que aunque existiendo impedimentos estéricos, hay grupos tiol suficientes disponibles para reaccionar con las moléculas de escuaridina.

2.6 Efecto 2D frente 3D.

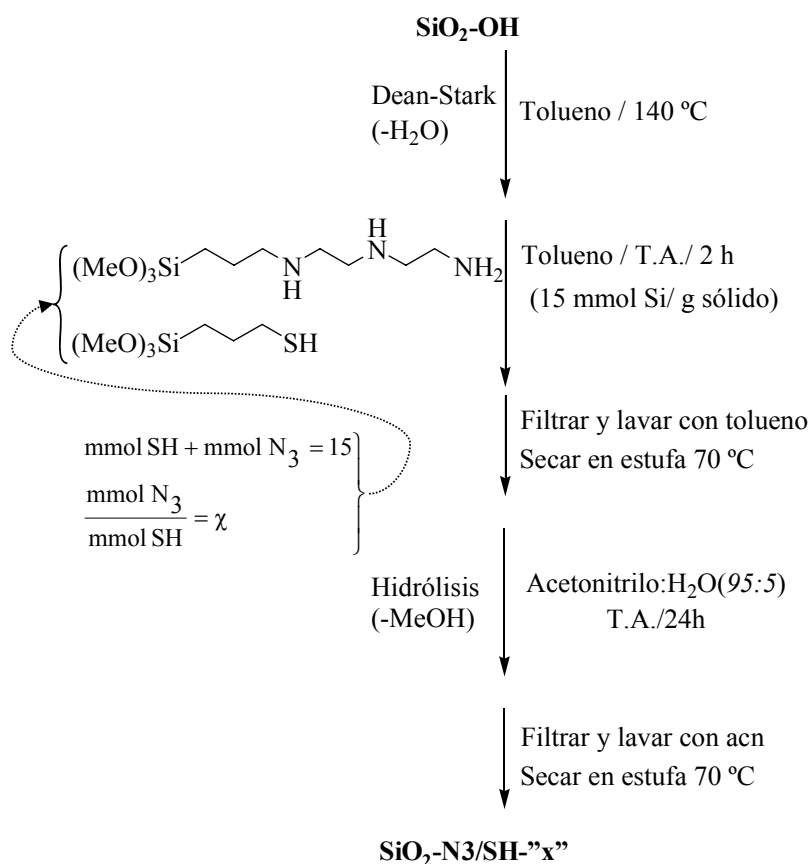
En este apartado hemos llevado a cabo una serie de experimentos similares y complementarios al estudio de las puertas moleculares donde hemos variado el soporte silíceo, pasando de una superficie tridimensional (3D) a otra bidimensional (2D) en un sentido amplio de la palabra. La idea de estudiar el cambio de una superficie porosa frente a una superficie plana manteniendo los mismos grupos funcionales activos nos podría dar información adicional sobre el efecto pantalla o protector que ejercen las aminas en distintos soportes (planos y no porosos). El desarrollo de “puertas moleculares” en un sólido no poroso lo podemos interpretar como la inhibición o desinhibición del acercamiento de determinadas moléculas a la superficie del material en función de la protonación o no de las aminas ancladas al sólido en cuestión.

Para la realización de estos experimentos se partió humo de sílice comercial, un tipo de sílice amorfa, no porosa y con una superficie específica grande (alrededor de 200 m²/g) distribuida únicamente en el exterior de las pequeñas partículas (superficie localmente plana, bidimensional) a diferencia de las sílices porosas UVM7 cuya superficie está distribuida entre la superficie exterior de las partículas y la superficie interior de los poros (tridimensional).

A continuación y a fin de comprender mejor el proceso de funcionalización del humo de sílice, teniendo en cuenta su reactividad, se procedió a su funcionalización con los siguientes precursores: mercaptopropil (SH) y propildietilentríaminatrimetoxilsilano (N3). Así se conseguiría la obtención de un sólido equivalente al **UVM-7(SH₁₅)-N3** pero ahora con los grupos funcionales anclados en una superficie localmente plana, 2D. El proceso de síntesis tuvo lugar teniendo en cuenta una serie de consideraciones:

1. Ambos alcoxisilanos contienen los mismos grupos reactivos metoxi.
2. La adición de los alcoxisilanos a la mezcla de reacción (tolueno anhidro más humo de sílice) tuvo lugar al mismo tiempo. Así evitar las mínimas diferencias posibles entre ambos grupos; únicamente las debidas al grupo orgánico en cuestión: mercaptopropil cuyo comportamiento era más bien hidrofóbico en comparación con la poliamina que sería hidrofílica.
3. Diferentes proporciones iniciales de organoaminas frente a organotioles fueron mezcladas con humo de sílice para obtener finalmente una serie de sólidos con diferentes proporciones finales tiol-amina.
4. La superficie específica del humo de sílice utilizado era de 200 m²/g.

En el Esquema.II.7 siguiente podemos ver de forma resumida la síntesis de los sólidos de humo de sílice $\text{SiO}_2\text{-N}_3/\text{SH-}^{\text{''x''}}$ ($x=a, b, c, d$):



Esquema.II.7. Procedimiento general de síntesis: humo de sílice funcionalizada con grupos mercaptopropil y propildietilentriamina.

El sólido de partida $\text{SiO}_2\text{-OH}$ utilizado es una sílice amorfa de pequeño tamaño de partícula que presenta una superficie de unos 200 m²/g (humo de sílice) que había sido tratado previamente para la regeneración de los silanoles superficiales. Como se ha comentado antes, la doble funcionalización del $\text{SiO}_2\text{-OH}$ se llevó a cabo en un único proceso. Para ello, el sólido $\text{SiO}_2\text{-OH}$ se suspendió en tolueno anhidro. Se calentó a reflujo (140 °C) en destilación azeotrópica tolueno: agua para eliminar las moléculas de agua. Transcurrido un tiempo se deja enfriar lentamente a temperatura ambiente. Entonces a la suspensión completamente anhidra fueron añadidos de golpe una mezcla que contenía la suma total de 15

milimoles de silicio con diferentes grupos orgánicos, uno el mercaptopropiltrimetoxisilano (SH) y otro la (trimetoxisil)propildietilentriamina, en las proporciones que se detallan en la Tabla.II.5.

Tabla.II.5 Síntesis de la serie de sólidos $\text{SiO}_2\text{-N3/SH-“x”}$ con humo de sílice.

Sólido	N3/S teórico	mmol N3	mmol SH
$\text{SiO}_2\text{-N3/SH-a}$	3:1	11.25	3.75
$\text{SiO}_2\text{-N3/SH-b}$	1:1	7.50	7.50
$\text{SiO}_2\text{-N3/SH-c}$	1:3	3.75	11.25
$\text{SiO}_2\text{-N3/SH-d}$	1:15	0.94	14.06

Los sólidos fueron filtrados, lavados con tolueno, y secados en estufa a 70 °C durante toda la noche. (*Ver detalles de síntesis en el Capítulo Experimental*). Este método nos permite obtener una distribución uniforme de ambos grupos funcionales sobre la superficie plana del humo de sílice. La diferencia entre unos y otros va a venir marcada por las concentraciones iniciales de cada reactivo. En la Tabla.II.6 se recogen los valores en número de moles de N, S, SiO_2 de los materiales $\text{SiO}_2\text{-N3/SH-“x”}$, así como las relaciones originales que hemos añadido de N3/S (teóricas) y las que se han conseguido experimentalmente a partir de los datos obtenidos por análisis termogravimétrico y análisis elemental de los humos de sílice bi-funcionalizados $\text{SiO}_2\text{-N3/SH-“x”}$

Tabla.II.6. Datos obtenidos a partir de análisis elemental y termogravimétrico de la serie de sólidos $\text{SiO}_2\text{-N3/SH-“x”}$ con humos de sílice.

Sólido	Teórico	100 g sólido			Experimental
	N3/S	N3 (mol)	S (mol)	SiO_2 (mol)	N3/S
$\text{SiO}_2\text{-N3/SH-a}$	3	0.041	0.003	1.457	14.9
$\text{SiO}_2\text{-N3/SH-b}$	1	0.039	0.006	1.501	6.8
$\text{SiO}_2\text{-N3/SH-c}$	0.3	0.033	0.007	1.533	4.9
$\text{SiO}_2\text{-N3/SH-d}$	0.07	0.032	0.008	1.532	3.9

Como se puede observar en los datos de la Tabla.II.6, conforme avanzamos en la serie de sólidos desde el **SiO₂-N3/SH-a** hasta el **SiO₂-N3/SH-d**, vamos aumentando la relación de (MeO)₃Si-CH₂CH₂CH₂SH (MPTS) con respecto (MeO)₃Si-CH₂CH₂CH₂(NHCH₂CH₂)₂NH₂ (N3). A simple vista podemos ver la gran diferencia de reactividad entre ambos compuestos. Al descender en la tabla va disminuyendo el número de moles de poliamina y aumentando lentamente el número de tioles. Se podría decir que el tiol apenas reacciona en comparación con la poliamina. Esta diferencia de reactividad podría explicarse por el carácter bifuncional que presenta la poliamina. La parte correspondiente al silicio es la misma tanto para el mercaptopropil como para la poliamina, por tanto la única parte que puede considerarse diferente y que provoque gran diferencia de reactividad es la amina, que podría interactuar también con la superficie. En particular, las aminas con un carácter débilmente básico pueden dar interacciones con la superficie de la sílice que tiene un carácter ácido.

Realizando un estudio detallado de los datos obtenidos por análisis elemental y termogravimétrico; y haciendo uso de las ec.II.1 y ec.II.2 podemos obtener información importante del sólido tales como porcentaje de funcionalización (mmol/gSiO₂), densidad de moléculas y distancias intermoleculares (ver Tabla.II.8). Para el cálculo de la ec.II.2 hemos considerado la superficie del sólido previo aproximada de unos 200 m²/g y $\Gamma_{Si\ p/b}$: 16,6 mmol SiO₂/g sólido previo.

Tabla.II.7. Porcentaje de funcionalización de la serie de sólidos: **SiO₂-N3/SH-”x”**

Sólido	Γ_R (mmol R/ g sólido)				
	Γ_{N3}	Γ_{SH}	Γ_{total}	Γ_{SiO2}	Γ_{Si}
	<u>Con Corrección</u>				
SiO₂-N3/SH-a	0.41	0.03	0.44	14.57	14.13
SiO₂-N3/SH-b	0.39	0.06	0.45	15.01	14.56
SiO₂-N3/SH-c	0.33	0.07	0.40	15.33	14.93
SiO₂-N3/SH-d	0.32	0.08	0.40	15.32	14.92

También podemos apreciar en la Tabla.II.7 y Tabla.II.8, que conforme vamos aumentando la proporción de tiol frente a amina en los diferentes sólidos (N3:SH= 3:1, 1:1, 1:3, 1:15) el grado de funcionalización Γ_{TOTAL} (mmol N3+SH/g sólido) va disminuyendo lentamente. En concreto, disminuye el número de poliaminas y sin embargo aumenta lentamente número de tioles anclados a la superficie. O lo que es lo mismo la densidad de moléculas de grupo amino (β_{N3}) disminuye y la densidad de grupos tioles (β_{SH}) conforme avanzamos en la serie de

sólidos aumenta. Queda en evidencia la mayor reactividad del grupo amino para enlazarse a la superficie de la sílice.

Tabla.II.8. Densidad superficial de grupos funcionales en los sólido: SiO₂-N3/SH-”x”

Sólido	β_{TOTAL} (moléculas/nm ²)	β_{N3} (moléculas/nm ²)	β_{SH} (moléculas/nm ²)
SiO ₂ -N3/SH-a	1.56	1.45	0.11
SiO ₂ -N3/SH-b	1.54	1.34	0.21
SiO ₂ -N3/SH-c	1.34	1.10	0.23
SiO ₂ -N3/SH-d	1.34	1.07	0.27

Finalmente a la hora de decidir qué sólido es mejor para estudiar el efecto de la posible “puerta molecular” o “barrera molecular soportada sobre una superficie plana hay que estudiar los porcentajes de funcionalización de los diferentes sólidos no porosos. No obstante, sabiendo de antemano el grado de funcionalización del sólido UVM-7(SH15)-N3 cuya respuesta ha sido medible, podemos extrapolar el valor obtenido en un sólido poroso a otro no poroso para que sea igual de efectivo y funcional.

En el estudio del sólido anterior de las sílices mesoporosas UVM-7, habíamos conseguido una funcionalización aproximada de:

a) *Poliamina*: 0.08 mol N3/ mol Si en 200 m²/g de superficie exterior.

b) *Mercaptopropil*: 0.15 mol SH/ mol Si en 1200 m²/g de superficie. Si multiplicamos por un factor de 1/6, tendríamos una relación molar de 0.0255 mol SH/ mol Si en 200 m²/g.

$$\text{Relación (amina vs tiol) en 200 m}^2/\text{g} = \frac{0.08}{0.025} = 3.14$$

Siguiendo el razonamiento anterior, la proporción N3/S = 3.14 sería la relación ideal para que en un sistema formado por un humo de sílice (200 m²/g) funcionalizado con grupos poliamino y mercaptopropil (tres poliaminas por cada tiol) desempeñara la función de “puerta molecular en función del pH”.

Por tanto, si nos fijamos en la Tabla.II.6, vemos que hemos conseguido un sólido muy parecido en funcionalización al sólido buscado. Se trata del sólido **SiO₂-N3/SH-d** donde las proporciones exactas N3/ SH iniciales eran N3/S = 0.07 y finalmente se han aproximado a las buscadas, del orden de N3/S = 3.9. Una vez disponemos de un sólido cuya funcionalización es comparable al sólido de las puertas moleculares en 3D, estamos en disposición de estudiar su comportamiento frente al pH y/o diferentes aniones. Así pues, centrándonos en el sólido **SiO₂-N3/SH-d** se estima una densidad superficial de grupos amino superior a los grupos tiol, lógicamente la distancia entre aminos (9.7Å) será inferior que la de grupos SH (19.2 Å) como se observa en la Tabla.II.9. Sin embargo si consideraremos que las moléculas de aminos y tioles se distribuyen sobre la superficie plana y no porosa del sólido **SiO₂-N3/SH-d** al azar, entonces la distancia promedio entre moléculas es de 8.6 Å.

Tabla.II.9. Densidad superficial y distancia entre moléculas de grupos funcionales en el sólido: **SiO₂-N3/SH-d**.

SiO₂-N3/SH-d	β_R (moléculas/nm²)	distancia entre moléculas (Å)
<i>N₃</i>	1.07	9.7
<i>SH</i>	0.27	19.2
$\Sigma(N_3+SH)$	1.34	8.6

El efecto de la puerta molecular en función del pH se muestra en la Figura.II.14, donde se representa la respuesta del sólido **SiO₂-N3/SH-d** en presencia de cloruro (0.01M) a diferentes valores de pH. Como se puede apreciar en la gráfica disoluciones ácidas de escuaridina en contacto con el humo de sílice funcionalizado **SiO₂-N3/SH-d** permanecen azules durante un largo tiempo (horas), mientras que a pH 5 y pH 7 se observa la decoloración del colorante en apenas unos minutos. En este caso, la monocapa de poliaminas (N3) junto con la presencia de ión Cl⁻ a pH ácido, ya impide que se aproximen y por tanto reaccionen, las moléculas de escuaridina a los grupos tioles anclados en la superficie.

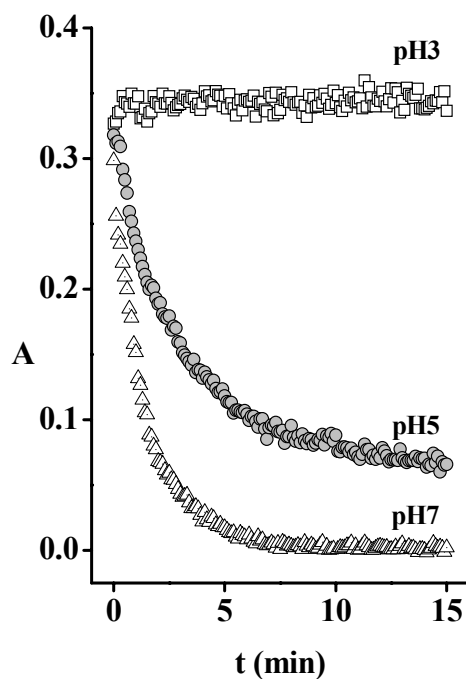


Figura.II.14. Absorbancia a 643 nm (banda de la escuaridina) frente al tiempo a pH 3, 5, y 7 para el sólido SiO₂-N3/SH-d en presencia cloruro 0.01M en agua/acetonitrilo (90:10 v/v).

A pH ácidos las moléculas de colorante no llegan a aproximarse a la superficie, las aminas están completamente protonadas y en un estado “rígido” ejerciendo un efecto pantalla. En este caso no podríamos hablar de puerta molecular en un sentido amplio de palabra pues no estamos en un espacio tridimensional. Sin embargo este mecanismo de las poliaminas aplicado al campo de los sólidos bidimensionales lo podríamos denominar como “barrera molecular” pues sí que limita el paso de las moléculas de colorante hasta alcanzar los tioles actuando a modo de frontera. A pH más básicos donde las aminas se encuentran desprotonadas, debido a la propia naturaleza no porosa del material, las moléculas pueden llegar a interactuar con la superficie del material funcionalizada con grupos tiol. En la Figura.II.15 vemos como a pH 7 (“barrera levantada”) las moléculas de escuaridina pueden acceder a los tioles que se encuentran a una distancia de 5.64 Å de la pared de sílice, mientras que a pH 3 (“barrera bajada”) las poliaminas se encuentran protonadas ejerciendo una barrera que dista 11.7Å de la superficie. Por tanto a esta distancia las moléculas de escuaridina no podrán reaccionar con los grupos SH.

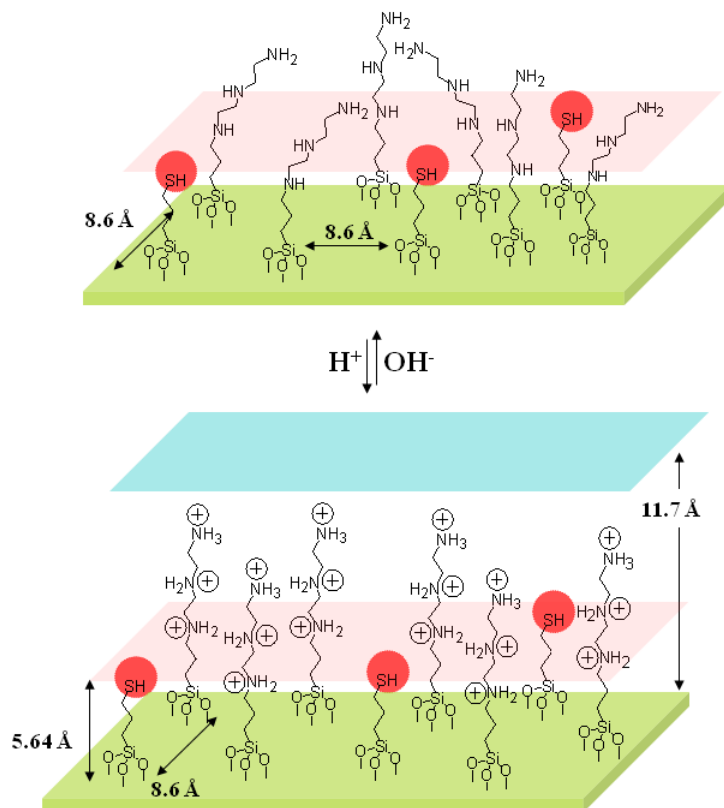


Figura.II.15. Representación esquemática del mecanismo de la “barrera molecular” desempeñado por el sólido SiO_2 -N3/SH-d.

2.7 Conclusiones.

En este capítulo hemos planteado la posibilidad de crear materiales híbridos en los que la combinación de soportes inorgánicos preorganizados y especies moleculares activas podría dar lugar a la creación de dispositivos inteligentes capaces de desarrollar funciones moleculares mediante control macroscópico de diferentes parámetros del medio de reacción. En concreto, cabe destacar:

- En primer lugar, es posible desarrollar puertas moleculares controladas a nivel nanoscópico mediante el diseño de conceptos basados en ideas claramente supramoleculares.

- En segundo lugar, mediante el uso de sólidos rígidos (mesoporosos y humo de sílice) y moléculas que respondan a cambios en el pH como son las poliaminas podemos controlar el transporte de masa a nivel molecular mediante impulsos controlables macroscópicamente.
- También, es posible conseguir un control fino de la funcionalización interior-exterior mediante el tipo de funcionalización seleccionado. El grupo alcoxisilano se localizará en diferentes zonas con mayor probabilidad: a) *Vía co-hidrólisis*, grupos tiol principalmente en el interior de los poros; b) *Anclaje de las poliaminas* (sin la extracción del CTAB) en el exterior del sólido.
- Y por último, mediante el control fino de las condiciones de síntesis, se ha conseguido la funcionalización de soportes no porosos con dos grupos orgánicos distintos de forma simultánea, para la síntesis directa de sólidos bi-funcionalizados 2D.

CAPÍTULO: III.

**Puertas moleculares con doble
control iónico: anión y pH**

3. CAPÍTULO: III. Puertas moleculares con doble control iónico: anión y pH.

3.1 Introducción

Considerando que la química molecular clásica basa su potencial en el enlace covalente, la química supramolecular es la química perteneciente a la molécula y se centra básicamente en el estudio de las interacciones intermoleculares. Los éxitos conseguidos en este campo de la química han sido alcanzados mediante la síntesis paso a paso de entramados moleculares formados mediante enlaces covalentes o por la generación espontánea de formas supramoleculares a través del auto-ensamblamiento de moléculas simples⁵¹. Recientemente, han surgido sugerentes alternativas para avanzar en nuevos aspectos funcionales supramoleculares, como por ejemplo la unión de entidades moleculares a estructuras nanoscópicas pre-organizadas.⁵² Esta combinación ha dado lugar a nuevos paradigmas sobre el reconocimiento molecular en sistemas como SAMs⁵³ y nanopartículas⁵⁴, y el desarrollo de aspectos funcionales relacionados con la modulación de la formación de complejos en superficies⁵⁵, la construcción de máquinas moleculares⁵⁶, etc.

⁵¹ (a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts y Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**. (b) *Supramolecular Chemistry of anions*, ed. E. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España, Wiley-VCH, New York, **1997**.

⁵² A.B. Descalzo, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5924.

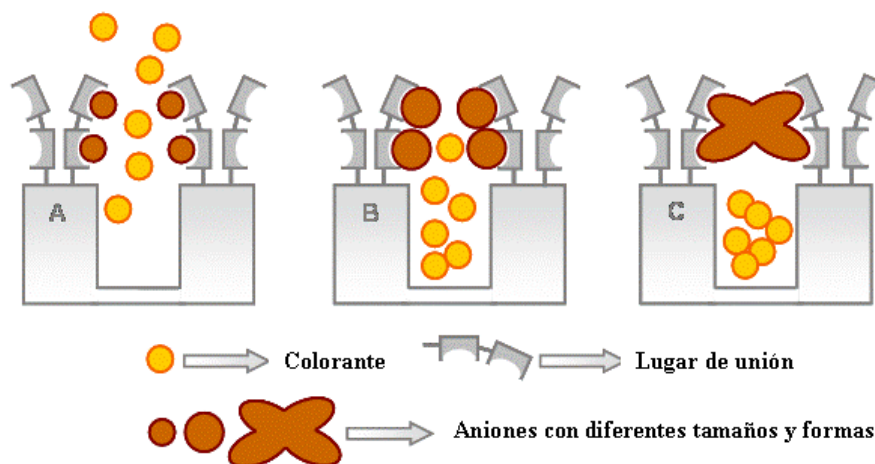
⁵³ (a) R. Zimmerman, L. Basabe-Desmots, F. van der Baan, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2772. (b) L. Basabe-Desmots, J. Beld, R. S. Zimmerman, J. Hernando, P. Mela, M. F. García Parajó, N. F. van Hulst, A. van den Berg, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7293.

⁵⁴ (a) M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, G. Falini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13540. (b) M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2810. (c) E. Brasola, F. Mancin, E. Rampazzo, P. Tecilla, U. Tonellato, *Chem. Commun.*, **2002**, 3026. (d) E. Rampazzo, E. Brasola, S. Marcuz, F. Mancin, P. Tecilla, U. Tonellato, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2687.

⁵⁵ (a) G. Cooke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4860. (b) F. Corbellini, A. Mulder, A. Sartori, M. J. W. Ludden, A. Casnati, R. Ungaro, J. Huskens, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 17050. (c) O. Crespo-Biel, B. Dordi, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7594. (d) M. Wanunu, R. Popovitz-Biro, H. Cohen, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9207. (e) M.

Estos sistemas son híbridos orgánico-inorgánicos en donde la parte orgánica es capaz de interactuar y unirse con determinados analitos dando lugar a comportamientos supramoleculares cooperativos y funcionales; y la parte inorgánica actúa como soporte activo 3D. En conjunto el resultado final es una amplificación de un proceso químico que no podría haberse realizado por sí sólo sin la ayuda o la asociación cooperativa de estas unidades.

Este capítulo es una continuación del anterior y en donde se estudiará de manera más detallada otro sistema híbrido MCM-41-poliamina como puerta molecular. En último término existe un interés en demostrar que la combinación de las estructuras mesoporosas 3D funcionalizadas con entidades moleculares adecuadas capaces de manifestar eventos de coordinación clásicos, pueden ser herramientas potentes y prometedoras para aplicar ideas supramoleculares en el diseño de dispositivos nanoscópicos, como son las “puertas moleculares”.



Esquema.III.1. Control de la coordinación en la puerta molecular según el tipo de anión.

En el Esquema.III.1 se representa una puerta molecular controlada mediante coordinación.

Morise, S. Yamatsu, N. Haruta, Y. Kobuke, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 5563. (f) S. Onelin, J. Huskens, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Small*, **2005**, *1*, 852. (g) I. A. Banerjee, L. Yu, H. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9542. (h) Y. -F. Chen, I. A. Banerjee, L. Yu, R. Djalali, H. Matsui, *Langmuir*, **2004**, *20*, 8409.

⁵⁶ (a) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 72. (b) V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, M. Venturi, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *35*, 1135.

Esta consiste en el uso de materiales mesoporosos como soportes adecuados para ser utilizados como “contenedores” de determinadas moléculas (por ejemplo un colorante) y en donde además se puede anclar en la superficie externa de los poros o entrada de estos, diferentes tipos de moléculas con propiedades coordinantes o con varios sitios de enlace. El carácter coordinante de los diferentes sitios de unión con ciertos huéspedes (por ejemplo aniones) de diferente naturaleza determinará las cinéticas de liberación de colorante del interior de los poros, llegándose en ocasiones a cerrar la puerta. Como se muestra en el Esquema.III.1 a modo de ejemplo, aniones con diferentes tamaño (A y B), forma (C) o carga (no mostrado) pueden proporcionar un control fino en la liberación de entidades moleculares atrapadas en el interior de los mesoporos. De hecho, también se mostrará cómo determinados huéspedes pueden actuar como “llaves” capaces de cerrar selectivamente el proceso de liberación de masa lo que permite su uso en el desarrollo de nuevos protocolos de señalización cromo-fluorogénicos (ver *Capítulo IV*).⁵⁷

3.2 Objetivos

El objetivo de este capítulo es estudiar de manera profunda los aspectos que controlan una “puerta molecular” controlada iónicamente. La puerta que he diseñado para este estudio está basada en la acción cooperativa de materiales con estructuras nanoscópicas definidas y entidades moleculares con capacidad coordinante. En concreto vamos a utilizar materiales mesoporosos tipo MCM-41 a los que vamos a anclar poliaminas en la superficie exterior. La consecución de este objetivo se ha llevado a cabo a través de los objetivos parciales siguientes:

1. Sintetizar y caracterizar materiales nanoscópicos tipo MCM-41 y posteriormente anclar poliaminas de diferentes tamaños en el exterior de los poros.
2. Estudio de los aspectos que controlan la puerta molecular a través de la liberación del colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ desde el interior de los poros al seno de la disolución.
3. Determinación de las cinéticas de liberación del colorante en diversas condiciones, con el objetivo de evaluar los factores que abren y cierran la puerta.

⁵⁷ R. Casasús, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6661.

4. Estudio de los mecanismos que controlan los procesos de “apertura” y “cierre” de la puerta molecular. Simulaciones de la puerta molecular en diferentes situaciones ensayadas mediante cálculos de dinámica molecular.

3.3 Síntesis y caracterización de los materiales

Las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales obtenidos fueron las siguientes: DRX, análisis TG, espectroscopia IR, análisis elemental, microscopía EDX, adsorción-desorción de N₂ y espectroscopia de UV-visible.

Para la síntesis de los materiales mesoporosos se adquirieron de Aldrich los siguientes reactivos: tetraetilortosilicato (TEOS), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), hidróxido sódico (NaOH) y trietanolamina (TEAH₃). Para la síntesis de los respectivos sólidos **MCM-41-(c)-N3** y **MCM-41-(c)-N1** se utilizaron los alcoxisilanos: 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-tri-metoxisilano y 3-aminopropiltrimetoxisilano y el colorante cloruro de (tris(2,2'-bipiridil)rutenio(II) hexahidrato (Ru(bipi)₃Cl₂·6H₂O). También se adquirió de Aldrich otro tipo de soporte como es el humo de sílice (no poroso y amorfo) con una superficie aproximada de 200 m²/g. Este material síliceo se utilizó junto con el 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-tri-metoxisilano para la síntesis del sólido **H-(c)-N3**. Finalmente, se adquirieron de Sigma-Aldrich el siguiente conjunto de sales como fuente de aniones y los utilizamos para el estudio de factores que controlan la puerta molecular: sal disódica de adenosin-5'-trifosfato 99% (ATP), cloruro sódico (NaCl), sulfato sódico (Na₂SO₄) y fosfato sódico dodecahidrate (Na₃PO₄·12H₂O).

3.3.1 Diseño estratégico de la puerta molecular.

El desarrollo de puertas nanoscópicas moleculares requiere de la selección de dos componentes:

- (i) un “conjunto molecular” adecuado en el que se pueda cambiar una o varias propiedades (tamaño, forma, volumen, etc.) mediante un estímulo externo.
- (ii) la selección de una matriz o soporte nano-estructurada sobre la cual pueda anclarse la “puerta molecular”.

En este caso en particular hemos seleccionado como matriz inorgánica al material mesoporoso MCM-41 debido a su porosidad elevada y homogénea, su inercia química y la fácil funcionalización de su superficie externa (o interna)⁵⁸. También, la presencia de poros con un diámetro aproximado entre 2-3 nm permite una rápida absorción y liberación de los huéspedes seleccionados con lo que posibilita el estudio del efecto coordinativo supramolecular a escala nanométrica. En relación con el componente que actúe como válvula molecular, nuestro objetivo era desarrollar una estructura de “puerta” que pudiera operar en soluciones acuosas y se pusiera en funcionamiento mediante un sencillo estímulo externo como *cambios en el pH* o la *formación de complejos*. Por este motivo, se han seleccionado poliaminas. Las poliaminas son moléculas de sobra conocidas sensibles al pH y que pueden adicionalmente formar complejos con aniones mediante fuerzas electrostáticas y/o mediante formación de puentes de hidrógeno en un rango amplio de pH. Entre varias posibilidades, para el presente estudio hemos seleccionado los derivados 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano (N3) y del 3-aminopropil-trimetoxisilano (N1) como moléculas sencillas. Ambas entidades constan de cadenas moleculares abiertas que hemos anclado a través de enlaces covalentes en las entradas de los poros y/o la superficie externa del material MCM-41. El mecanismo de apertura/cierre de la puerta nanoscópica se ha probado mediante medidas de liberación de un colorante, ([Ru(bipi)₃]Cl₂ (bipi = 2,2'-bipiridina), que previamente había sido introducido en el interior de los poros del sólido MCM-41. El complejo de rutenio(II) se eligió después de realizar un estudio previo sobre varias posibles moléculas a almacenar en el interior del sólido mesoporoso tales como el ibuprofeno⁵⁹, fluoresceína⁶⁰, taxol⁶¹, vitamina E, safranina. Las características principales que condujeron a la elección de este colorante como sonda fueron las siguientes: a) poseer un elevado coeficiente de extinción molar (ϵ); b) ser muy soluble y estable en agua, por lo que nos permite trabajar en un amplio intervalo de pH; c) poseer unas dimensiones y forma adecuadas (ver Esquema.III.2) para la entrada y salida del interior de los

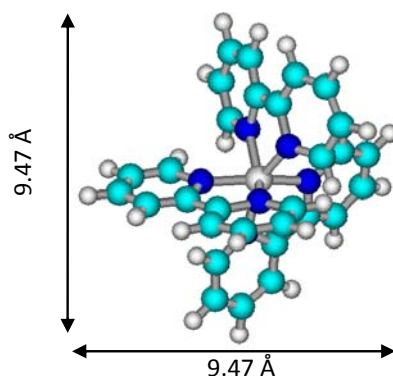
⁵⁸ (a) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834. (b) A. P. Wright, M. E. Davis, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3589. (c) G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3102. (d) A. Stein, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 763.

⁵⁹ J. Andersson, J. Rosenholm, S. Areva, M. Linden, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4160.

⁶⁰ K. A. Fisher, K. D. Huddersman, M. J. Taylor, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5873.

⁶¹ H. Hata, S. Saeki, T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1110.

poros (2-3 nm aprox.). Así pues, el efecto de la puerta molecular se ha estudiado mediante la liberación del colorante desde interior de los poros hacia la disolución acuosa a través de la monitorización en fase acuosa de la banda de transferencia de carga d- π metal-ligando de spin permitido centrada a 454 nm.



Esquema.III.2. Representación tridimensional del colorante $\text{Ru}(\text{bipi})_3^{+2}$.

Para la preparación de los distintos sólidos se han seguido varias estrategias mediante la modulación de factores determinantes como son:

a) el *procedimiento sintético*, siendo el paso fundamental a la hora de obtener un sólido final funcional. La adición del colorante antes del anclaje de la puerta molecular es el paso clave. Hasta este momento, y después de un estudio previo ésta ha sido la primera síntesis de una puerta molecular realizada con dicho protocolo.

b) el *tipo de soporte*, bien sea un sólido mesoporoso o humo de sílice el material que se utilice para anclar el grupo orgánico.

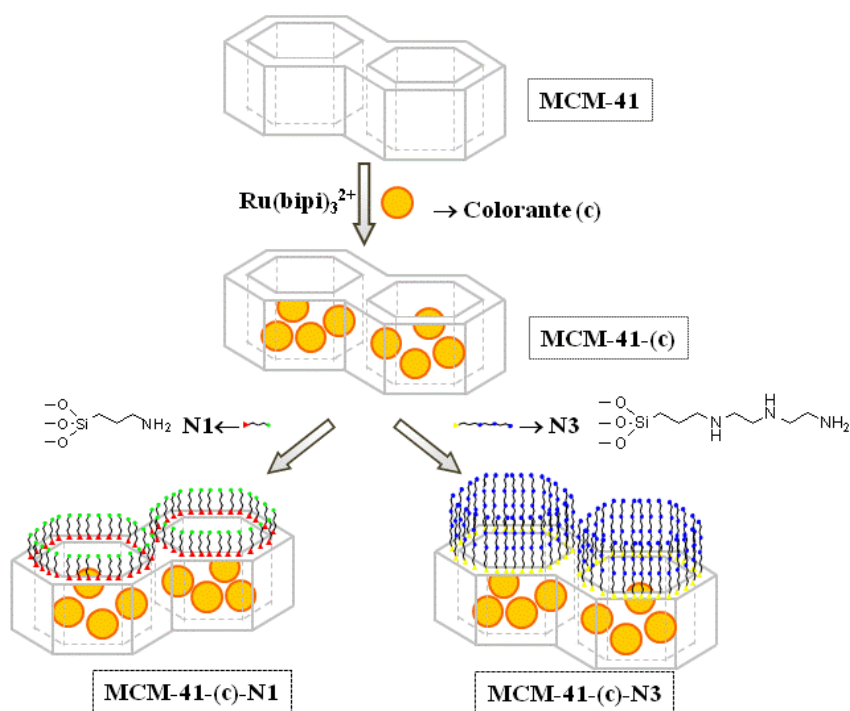
c) la *cantidad de ligando anclada* en el sólido, también será un factor muy importante a la hora de ver el funcionamiento de la puerta molecular, ya que debe existir un rango de funcionalización óptima para el buen funcionamiento de la puerta molecular.

d) Finalmente se evaluó la influencia de cada paso sintético en la respuesta final del sólido.

En primer lugar, la síntesis del material que va a actuar de puerta molecular (**MCM-41-(c)-N3**), debe realizarse de forma programada, es decir, la matriz inorgánica 3D, el colorante y los grupos amino deben de adicionarse en un estricto orden para poder obtener una síntesis perfecta. La estructura final deseada del sólido debe ser la siguiente: la matriz de sílice inorgánica de tipo MCM-41 debe contener en el interior de sus poros el colorante (molécula a liberar), mientras que en la superficie externa de los poros del material se debe anclar el dispositivo molecular funcional capaz de actuar como “puerta” (conjunto de poliaminas).

Para preparar estos materiales híbridos organizados (ver Esquema.III.3) se sintetizó en un primer paso la estructura mesoporosa MCM-41, usando TEOS como precursor hidrolítico inorgánico y el bromuro de hexadecil-trimetilamonio (CTAB) como especie porogénica. Seguidamente se eliminó el surfactante mediante un proceso de calcinación, obteniendo así el sólido mesoporoso inicial **MCM-41**. Dicho material de partida se suspendió en acetonitrilo y se eliminaron las moléculas de agua adsorbidas mediante destilación azeotrópica. A continuación se procedió a la adición del colorante cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio(II) (**c**) y se dejó la mezcla en agitación durante 24 h con el objetivo de llenar completamente los poros de la mesoestructura. Después se adicionó un exceso de la poliamina (**N3**) 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-tri-metoxisilano o de la amina (**N1**) 3-aminopropil-trimetoxisilano a la suspensión (según el sólido final deseado) y se mantuvo en agitación durante un tiempo breve. Los sólidos finales obtenidos de color naranja (**MCM-41-(c)-N3** y **MCM-41-(c)-N1**) fueron filtrados, lavados con acetonitrilo y secados en estufa (Ver detalles en Capítulo Experimental). Siguiendo este procedimiento de síntesis, las poliaminas se anclan preferentemente en la superficie externa y/o en las entradas de los mesoporos debido a que éstos están llenos de moléculas de colorante. Los sólidos finales fueron caracterizados por análisis elemental, análisis termogravimétrico, porosimetría y difracción de RX.

En el Esquema.III.3 podemos ver una representación de la síntesis, paso a paso, de los sólidos sintetizados **MCM-41-(c)-N3** y **MCM-41-(c)-N1**. Aparentemente sólo aquellas aminas ancladas que se encuentran agrupadas alrededor de las entradas de los poros, son capaces de funcionar como puertas, mientras que aquellas aminas que estuvieran ancladas lejos de la entrada a los poros no podrán ejercer ningún efecto, ni colaborar en relación al mecanismo de la puerta. Por lo tanto, las discusiones que se desarrollaran en este capítulo se centrarán básicamente en esta estructura nanoscópica especial que denominamos puerta molecular. Con fines comparativos sintetizamos el sólido híbrido denominado **H-(c)-N3** siguiendo el mismo protocolo de síntesis que los sólidos anteriores (requisito fundamental). Este sólido consiste en una matriz de humo de sílice (superficie 2D plana) que se pone en contacto con una disolución de $\text{Ru}(\text{bipi})_3^{2+}$, el cual quedará adsorbido parcialmente a la superficie y a continuación se hace reaccionar con el grupo (**N3**) 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano. Se mantuvo en agitación durante un tiempo breve. El sólido final obtenido de color naranja (**H-(c)-N3**) fue filtrado, lavado con acetonitrilo y secado en estufa.



Esquema.III.3 Representación esquemática del procedimiento de síntesis para la preparación del sólido **MCM-41-(c)-N3** y **MCM-41-(c)-N1**. En el primer paso, los poros del material mesoporoso **MCM-41** se cargan con el colorante (c) $[\text{Ru}(\text{bip})_3]^{2+}$ para dar el sólido **MCM-41-(c)** que se hace reaccionar con 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano (**N3**) o 3-aminopropil-trimetoxisilano (**N1**) para obtener **MCM-41-(c)-N3** y **MCM-41-(c)-N1**, respectivamente; seguido por un proceso de lavado para eliminar el exceso de reactivos. Los sólidos preparados están listos para ser usados en los ensayos de liberación de colorante en agua.

3.3.2 Montaje experimental diseñado para seguir la liberación de colorante.

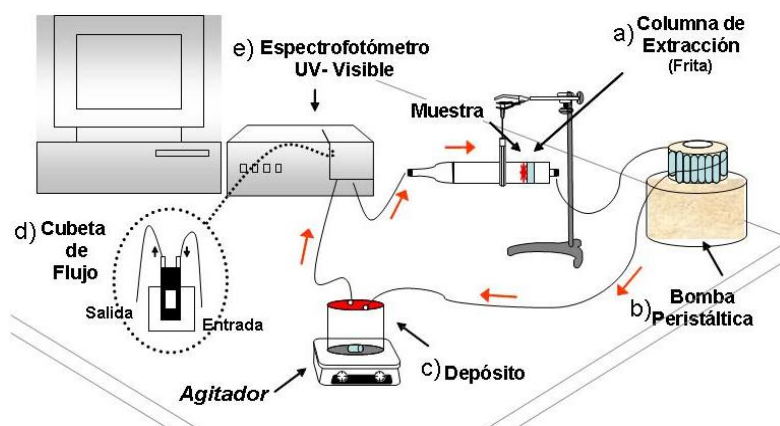
Un reto que se ha conseguido en este trabajo ha sido el diseño y montaje experimental realizado para el estudio de la puerta molecular con doble control iónico utilizando como sonda el colorante de $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$. Sin duda gracias al buen funcionamiento de mi sistema y a su reproducibilidad, se ha conseguido llevar a cabo el estudio de la puerta molecular llegando finalmente a tan fructíferos resultados. De modo general el dispositivo diseñado consta de los siguientes componentes: a) una columna pequeña con una frita sobre la cual se depositará la muestra; b) una bomba peristáltica; c) un depósito que contendrá la disolución a recircular; d) una cubeta de cuarzo de flujo continuo; e) espectrofotómetro UV-visible; f) tuberías y conexiones de silicona. En realidad, de una forma muy sencilla, el montaje se puede definir como un sistema de flujo cerrado a través del cual se hace recircular mediante una bomba peristáltica una disolución depositada en un tanque que pasa a través de una columna en donde se encuentra nuestra muestra. El sólido está en continuo contacto con la disolución, por lo que está interaccionando con ésta. En función del tipo de disolución que pase a través de la muestra insertada en la columna y del tipo de disolución que pase a través de ésta se liberará una mayor o menor cantidad de colorante. Así pues cualquier cambio en la concentración de colorante será detectado por el detector en todo momento, y esto permite la realización de cinéticas mediante la monitorización en continuo de una longitud de onda dada (Ver Esquema.III.4a y Esquema.III.4b)

El funcionamiento del sistema es muy práctico y posee una serie de ventajas adicionales importantes como son:

- Medición en continuo. Sabemos lo que esta pasando en el sistema en todo momento mediante el seguimiento de la longitud de onda a 454 nm máximo de absorción del colorante, si se produce o no liberación, si hay un aumento de concentración con el paso del tiempo o si permanece constante.
- No existe paso de sólido a la disolución. La columna pequeña contiene una frita que evita el paso de sólido al seno de la disolución. De esta forma no hay posibilidad de obstrucción del camino óptico de la luz y la medida siempre será continua y sin interferencias.
- No existe paso de burbujas de aire a través de la cubeta de flujo. La medida en continuo es estable y además presenta un caudal constante.

Por ejemplo, en un experimento típico llevado a cabo con el sistema diseñado para la evaluación de liberación de colorante del interior de un sólido tipo “puerta” se procedió del siguiente modo:

25 mL de una disolución acuosa que contienen el correspondiente anión ($C_{anión} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) a un valor determinado de pH se depositan en el tanque del sistema. Seguidamente, se prepara una pequeña columna con 10 mg del material correspondiente (MCM-41-(c)-N3, MCM-41-(c)-N1, H-(c)-N3, y sus blancos) y ésta se inserta en el sistema de flujo (ver Esquema.III.4a). Entonces el sistema se llena el sistema con la disolución correspondiente y se mantiene en circulación durante 800 min. La liberación del $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ de los poros a la disolución se monitoriza siguiendo la longitud de onda de la banda de transferencia de carga de spin permitido d- π metal-ligando (MLCT) del colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ centrada a 454 nm.



Esquema.III.4a. Esquema del montaje experimental diseñado para los estudios de liberación de colorante en continuo. Componentes del sistema.



Esquema.III.4b. Fotografía in situ del montaje experimental.

3.4 Caracterización de los materiales.

En la Figura.III.1 se puede observar los patrones de difracción de RX de polvo de los sólidos MCM-41 mesoestructurado y MCM-41 mesoporoso o calcinado y los sólidos finales **MCM-41-(c)-N3** y **MCM-41-(c)-N1**, conteniendo el colorante en el interior de los poros y los grupos amino anclados en el exterior de estos.

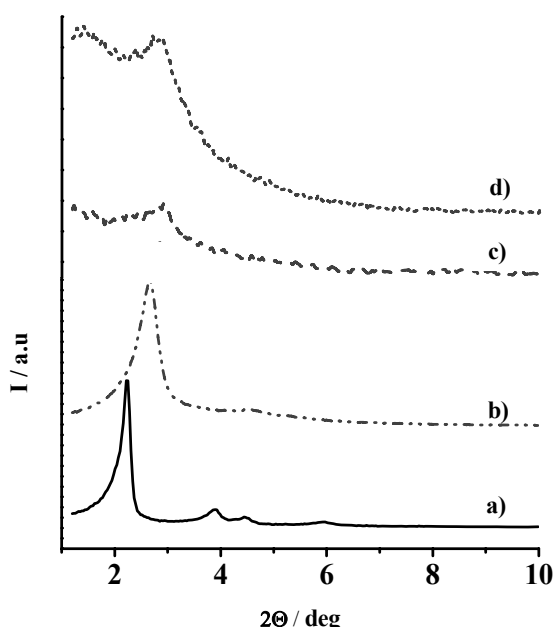


Figura.III.1. DRX de polvo para los sólidos intermedios: a) **MCM-41 mesoestructurada**, b) **MCM-41 calcinada**, y los sólidos finales: c) **MCM-41-(c)-N3** d) **MCM-41-(c)-N1** que contienen el colorante y las aminas ancladas respectivamente.

El patrón de difracción de RX de la sílice **MCM-41 mesoestructurada** muestra cuatro picos de difracción a bajos ángulos típicos de una red hexagonal que puede indexarse como las reflexiones (100), (110), (200), y (210), con un parámetro de celda a_0 de 45.6 Å. En la curva b) se muestra el difractograma en polvo de RX del sólido **MCM-41 calcinado**; podemos apreciar un desplazamiento importante del pico (100) debido a una contracción de la celda aproximada de unos 7 Å. Este desplazamiento y ensanchamiento de los picos (110), (200) es debido a la condensación de los silanoles durante el proceso de calcinación. También en la

Figura.III.1, las curvas c) y d) correspondientes a los patrones de DRX de los sólidos **MCM-41-(c)-N3** y **MCM-41-(c)-N1**, muestran la pérdida de las reflexiones (110) y (200), que se debe a una reducción del contraste debido al llenado de los poros con el colorante de rutenio(II). No obstante, la posición y la intensidad del pico d_{100} en estos difractogramas son clara evidencia de que el proceso de cargado del colorante y el siguiente proceso de funcionalización con la respectiva amina no han producido daños en la estructura 3D del material mesoporoso **MCM-41**. La presencia de la estructura mesoporosa de los sólidos finales (cargados y funcionalizados) se puede comprobar y observar a partir de las imágenes de TEM, en las cuales se puede apreciar una porosidad hexagonal desordenada típica de las matrices tipo MCM-41 (ver Figura.III.2).

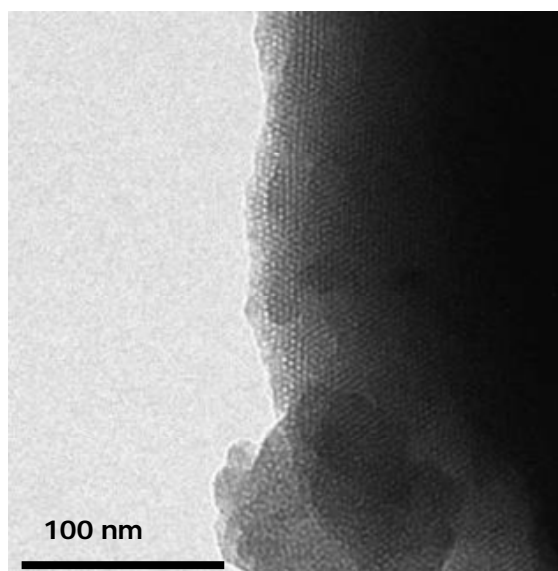


Figura.III.2. Imagen representativa de TEM del sólido **MCM-41-(c)-N3**.

En la Figura.III.3 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 . El sólido **MCM-41 calcinado** presenta la curva típica de esta clase de materiales: un único salto de adsorción a un valor P/P_0 intermedio que corresponde a una isoterma del tipo IV (ver Figura.III.3.a)). En este tipo de curva (tipo IV) el salto observado se relaciona con la condensación de nitrógeno por capilaridad en el interior de los mesoporos. La ausencia de ciclo de histéresis en este intervalo y la distribución estrecha de tamaño de poro sugiere la existencia de mesoporos cilíndricos uniformes (2.05 nm, $0.35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (gráfica interior en la Figura.III.3). La aplicación del modelo matemático BET resultó en un valor de la superficie total específica de $893 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En combinación con los datos de RX que nos han permitido obtener un

parámetro de celda a_0 de 36 Å, podemos calcular el espesor de la pared de sílice entre poros, siendo de un valor de unos 16 Å aproximadamente. En la Figura.III.3 también podemos ver representado (curva b) el comportamiento de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ del material **MCM-41-(c)-N3**. La curva plana obtenida para este sólido indica la ausencia de porosidad, que junto con una conservación del orden pseudo-hexagonal deducido por medio de la difracción de RX y el estudio por TEM evidencian un cargado del colorante altamente efectivo.

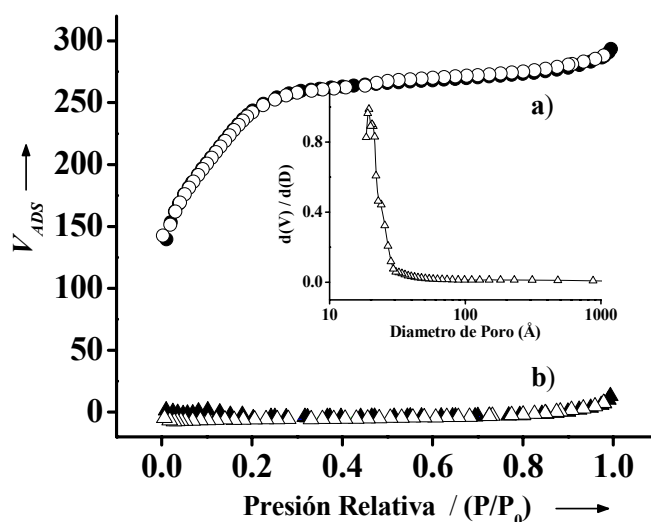


Figura.III.3. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para (a) el material mesoporoso **MCM-41** y (b) el material **MCM-41-(c)-N3** cargado con el colorante y funcionalizado con la poliamina. (V_{ADS} : Volumen Adsorbido (cc/g)). En el cuadrado interior: distribución del tamaño de poro para el material **MCM-41**.

En la Figura.III.4 podemos ver los espectros de IR de los sólidos **MCM-41-(c)-N3** y **MCM-41-(c)**, así como el sólido **H-(c)-N3**. Las bandas predominantes son debidas a la matriz de sílice (1250, 1087 y 802 cm^{-1}) y aquellas relacionadas con las vibraciones de las moléculas de agua (3420 y 1620 cm^{-1}). La parte más importante a destacar de estos espectros está relacionada con los procesos de carga de colorante y el de funcionalización mediante la observación de pequeñas bandas relativas a los grupos orgánicos (bipiridina, propildietilentriamina y propilamina). La presencia de grupos amino se confirma con las transiciones δ_{NH} a 3150 y 1573-1430 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones N-H. En el caso del sólido **MCM-41-(c)-N3** se pueden observar las bandas relacionadas con las vibraciones de elongación de los enlaces C-H a 2900 cm^{-1} . Otra importante característica que podemos observar en los espectros de los materiales funcionalizados con aminas es la disminución de la intensidad de la banda correspondiente a la vibración de los grupos silanoles a 952 cm^{-1} .

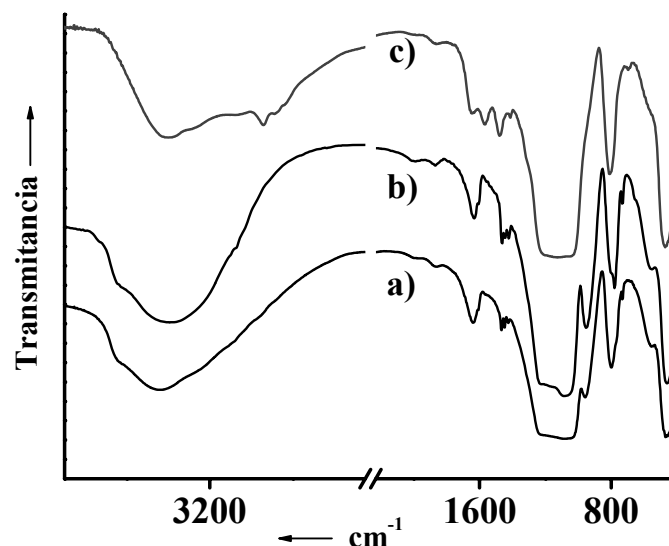


Figure.III.4. Espectros de infrarrojos de los sólidos: a) **MCM-41-(c)-N3**; b) **MCM-41-(c)** y c) **H-(c)-N3**

Mediante estudios termogravimétricos, análisis elemental y EDX se ha cuantificado tanto el contenido de grupos amino como el del colorante $\text{Ru}(\text{bipi})_3^{2+}$. Los contenidos de colorante y amina en los sólidos finales **MCM-41-(c)-N3**, **MCM-41-(c)-N1** y **H-(c)-N3** se muestran en la Tabla.III.1.

Tabla.III.1. Contenido de colorante y poliamina de los materiales: **MCM-41-(c)-N3**, **MCM-41-(c)-N1** y **H-(c)-N3**. Datos obtenidos a partir de datos de análisis termogravimétrico y análisis elemental (C, N).

Sólido	$[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}:\text{Si}$ (mol:mol)	Amina:Si (mol:mol)
MCM-41-(c)-N3	0.014	0.031
MCM-41-(c)-N1	0.021	0.027
H-(c)-N3	0.007	0.066

3.5 Estudios en disolución. Respuesta de los distintos sólidos.

3.5.1 Efecto del pH.

La efectividad del conjunto de puertas moleculares mediante cambios en la concentración de protones (*nanopuertas controladas por pH*) se estudió en primer lugar en el material híbrido **MCM-41-(c)-N3**. Con este objetivo, se realizaron ensayos de liberación del complejo de $\text{Ru}(\text{bipi})_3^{2+}$ del interior de los poros a la disolución a diferentes valores de pH para comprobar el efecto del cambio del pH sobre la actuación de la puerta molecular. A efectos comparativos, a continuación se detallan los resultados obtenidos a tres valores de pH 2, 4 y 6, siendo éstos significativos del proceso completo sufrido por el sistema. Se evitaron valores básicos de pH en el estudio para evitar el posible deterioro de la matriz inorgánica. En un experimento típico de liberación de colorante (explicado anteriormente en el apartado 3.3.2), 10 mg de sólido (**MCM-41-(c)-N3**) se depositan en una columna pequeña y entonces se hace recircular a través de él una disolución acuosa a un pH determinado durante 800 minutos. Aparece un aumento en la banda de absorción a 454 nm en la disolución, lo que indica la liberación del complejo de $\text{Ru}(\text{bipi})_3^{2+}$ del interior de los poros. El efecto de la puerta controlado por el pH se puede ver reflejado en la Figura.III.5 en donde se representan las curvas de liberación de rutenio (II) para el sólido **MCM-41-(c)-N3** a pH 2, 4 y 6. Con el objetivo de evitar la posible influencia de las contracciones presentes en la disolución, en el mecanismo de la puerta molecular, la concentración de protones se ajustó en todos los casos con ácido clorhídrico y en todos los experimentos la concentración de cloruro se mantuvo fija a $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (completando en cada caso mediante con la adición correspondiente de cloruro sódico).

La Figura.III.5 muestra las curvas obtenidas a los tres diferentes valores de pH: a pH 2 la curva de liberación del colorante presenta los valores más pequeños, a pH 6 la liberación es máxima, mientras que a pH 4 la liberación es intermedia entre las curvas anteriores. Por tanto, podemos decir que el material sintetizado es capaz de modular la liberación del colorante en función del pH de la disolución y relacionando dicha modulación con el estado de la puerta molecular, valores de pH alto darían lugar a la apertura de la puerta, a valores de pH bajos nos encontraríamos con la puerta cerrada, y en situaciones intermedias (pH intermedio) tendríamos la puerta parcialmente cerrada. La interpretación de este comportamiento se puede relacionar con un proceso de protonación sucesiva de las poliaminas que forman parte del dispositivo que hemos denominado como “puerta molecular”, que están ancladas en las aperturas de los poros de la matriz de sílice.

En concreto, podemos argumentar que cuando protonamos las aminas, el conjunto de cadenas poliamínicas abiertas ancladas tienden a adoptar una

conformación rígida expandiéndose y empujándose unas a otras hacia la apertura de los poros. Esto provoca en los poros la inhibición de la liberación (total o parcial) del complejo de rutenio(II) según sea el grado de protonación de las aminas. Este mecanismo basado únicamente en el efecto que la variación del pH tiene sobre el material que estamos estudiando se puede corroborar, como se explica más adelante, mediante cálculos de modelización molecular y se muestra de forma simplificada en el Esquema.III.5.

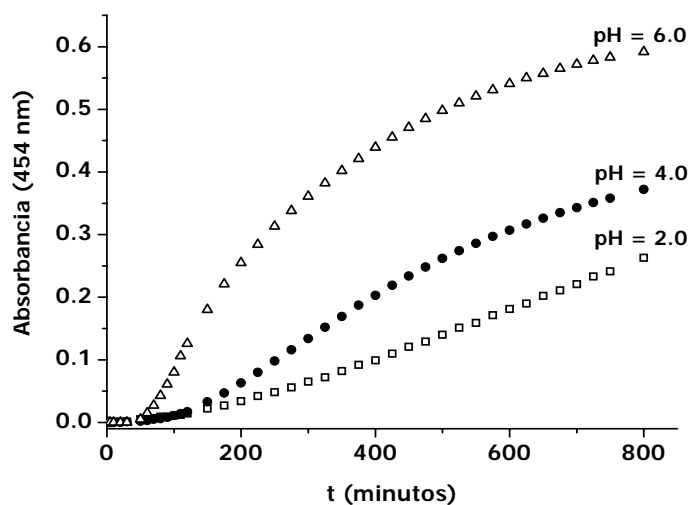
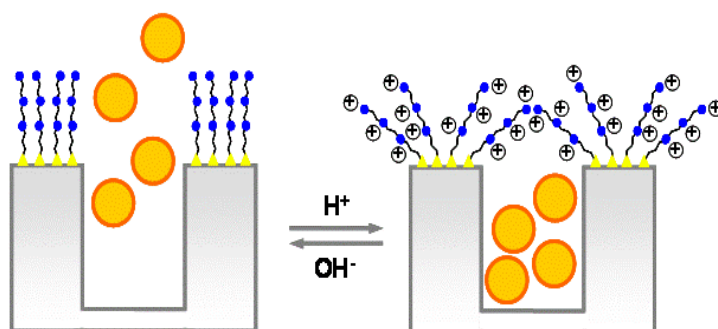


Figura.III.5. Curvas de liberación del complejo de rutenio(II) del interior de los poros del sólido MCM-41-(c)-N3 a pH 2, 4 y 6 en presencia del ión cloruro.



Esquema.III.5. Representación esquemática del mecanismo de la puerta molecular controlada por el pH.

Puesto que el efecto de la diferente capacidad de liberación es dependiente del pH, podemos relacionarlo, como hemos dicho antes, con el grado de protonación de las poliaminas ancladas. Así, una triamina similar a la anclada en el sólido **MCM-41-(c)-N3** como la dietilentriamina ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) tiene valores de pKa en agua de 9.84, 9.02 y 4.23.⁶² Sin embargo, estos valores de pKa variarán en nuestro caso, ya que se debe tener en cuenta que las poliaminas están ancladas a una superficie de sílice, muy próximas unas a otras y los procesos de protonación deben estar altamente influenciados por esta cercanía. Para entender el comportamiento que se observa podemos apoyarnos en los cálculos realizados para poliaminas lineales, en las que los valores de pKa's sucesivos pueden ser fácilmente predichos teniendo en cuenta simples consideraciones electrostáticas. Así, algunos modelos simples de predicción están basados en el concepto de que es más difícil protonar aminas situadas muy cerca de grupos amonio ya protonados y por lo tanto, los valores de pKa disminuyen poco a poco conforme el número de aminas protonadas aumenta⁶³. Además, aunque el valor de pKa de las alifáticas (monoaminas) está alrededor de 9-10, en las poliaminas hay normalmente tantas constantes como número de aminas existentes, es decir, las aminas presentan un comportamiento desde muy básico (primera protonación) hasta menos básico (última protonación). De este modo, una monocapa de aminas semejante a la que tenemos en el sólido **MCM-41-(c)-N3** se comportaría como si tuviéramos un rango continuo de valores de pKa. Sin embargo, aunque no es posible determinar los valores de pKa para cada uno de las aminas ancladas individualmente, sí que es factible hacer un cálculo aproximado del número de aminas a un cierto pH a partir de experimentos de valoraciones del sólido **MCM-41-(c)-N3** en agua. Siguiendo este procedimiento, se encontraron porcentajes de protonación del 44, 65, y casi del 100% para los pHs 6, 4, y 2, respectivamente. Las valoraciones realizadas también muestran que hay una protonación gradual en función del pH que está en concordancia con el comportamiento observado en el sólido **MCM-41-(c)-N3** ya que éste muestra un cambio paulatino en la "apertura del poro" en función del pH en vez de un cambio brusco "on"- "off" en un rango estrecho de pHs.

Podría pensarse que el efecto observado podría no ser causado por la actuación de la puerta molecular sino a algún tipo de interacción simple del anión cloruro o la variación de la concentración de protones con la superficie de la sílice. Para despejar toda posible duda, se repitió la liberación de colorante $\text{Ru}(\text{bipi})_3^{2+}$ usando un sólido MCM-41 cargado con rutenio(II) pero sin funcionalizar con las

⁶² (a) R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, ed. R. M. Smith, A. E. Martell, Plenum, New York, 1974. (b) A. E. Martell, R. M. Smith, R. M. Motekaitis, NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database, Texas A & M University, College Station, 1993.

⁶³ J. M. Lloris, R. Martínez-Mañez, E. Perales, J. Soto, *J. Chem. Research*, 1998, 432.

poliaminas (Ver Figura.III.10). Este sólido no manifiesta ningún tipo de efecto puerta, y en el momento en que entra en contacto con la disolución se produce una liberación muy rápida del colorante, resultando además ser independiente dicha liberación del pH.

Experimentos de control adicionales mostraron que los resultados obtenidos sólo eran observados usando soportes 3D. Así, el sólido **H-(c)-N3** preparado a partir de humo de sílice (sólido con superficie 2D no mesoporoso) y que contiene grupos poliamino anclados en la superficie y una determinada cantidad de moléculas de colorante adsorbidas en la superficie no muestra ningún tipo de mecanismo de puerta molecular en función del pH. Por lo tanto, el efecto de puerta molecular controlado por el pH se observa sólo para los sólidos que tienen poros nanoscópicos y el conjunto de poliaminas ancladas a la entrada de los poros.

Como se indicó anteriormente, la apertura de la puerta molecular podía estar relacionada con las diferentes conformaciones adoptadas por las poliaminas ancladas en la superficie externa de los poros a los diferentes pHs ensayados. Para poder dar una explicación completa del comportamiento de nuestro sistema a nivel atómico se ha llevado a cabo una serie de simulaciones de dinámica molecular. Debido al gran tamaño del modelo atómico que se debía manejar, estas simulaciones se han realizado empleando métodos de fuerzas, en concreto el método del campo de fuerzas universal (UFF, “Universal Force Field”) propuesto por Rappe y colaboradores⁶⁴.

Para poder desarrollar los cálculos correspondientes ha sido necesaria la introducción en el programa de las posiciones atómicas relativas de los átomos que componen el dispositivo de “puerta molecular”. En el caso del soporte inorgánico, puesto que el material **MCM-41** utilizado no es un sólido cristalino, se buscó un material cristalino similar que permitiera de forma sencilla reproducir una porción suficientemente grande y con las características principales de nuestro sólido.

Así pues, los requisitos seleccionados para la búsqueda de un modelo cristalino adecuado fueron los siguientes:

1. La superficie debe contener únicamente átomos de oxígeno terminales.
2. La carga opuesta debería mostrar únicamente átomos de silicio terminales que actuarían como puntos de anclaje de la poliamina.
3. La morfología del mesoporo debe aproximarse a una geometría ideal cilíndrica.

⁶⁴(a) A.K., Rappe; C.J. Casewith; K.S. Colwell; W.A. Goddard-III; W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10024.(b) L.A. Castonguay; A.K. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5832. (c) A. K. Rappe; K. S. Colwell, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3438.

Teniendo en cuenta estas condiciones, se seleccionó la estructura cristalina de la β -cristobalita (ver Figura.III.6) como la más adecuada para la construcción de un modelo atómico del sólido MCM-41.

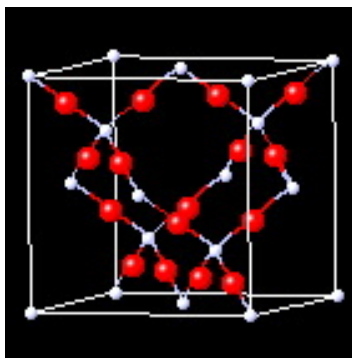


Figura.III.6. Estructura cristalina de la β -cristobalita (SiO_2).

Un corte de la estructura cristalina de la β -cristobalita paralelo al plano (111) permite obtener una superficie adecuada a partir de la cual, mediante la eliminación de los átomos necesarios podemos construir un modelo bastante aproximado de la superficie local alrededor de los mesoporos típicos de estos materiales **MCM-41**. La supercelda escogida con el fin de generar poros y paredes con dimensiones similares a las encontradas experimentalmente en nuestro sólido **MCM-41** es una celda hexagonal con parámetros $a = b = 30.377 \text{ \AA}$. Para poder simular las posibles interacciones de las aminas con la superficie interior de los poros, se introdujeron en el modelo los átomos necesarios para generar una profundidad de 29 \AA en los poros. Las poliaminas se colocan ancladas a los átomos de silicio terminales localizados en la superficie.

Como hemos comentado, debido al gran tamaño del modelo atómico utilizado para este estudio, los cálculos se realizaron empleando el método del campo de fuerzas universal. Debido a la dificultad de encontrar la energía mínima molecular, las simulaciones dinámicas moleculares fueron aplicadas para dos situaciones opuestas: (i) cuando las aminas están desprotonadas y (ii) las aminas están totalmente protonadas. Las optimizaciones geométricas y las simulaciones dinámicas moleculares fueron llevadas a cabo con el software Cerius2⁶⁵. En la evaluación del diámetro del nanoporo (Tabla.III.3), los aniones localizados dentro de los poros no fueron tenidos en cuenta debido a su gran movilidad. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura.III.7. Se puede ver cómo las aminas que se encuentran completamente desprotonadas, muestran un cubrimiento muy pobre del poro (puerta totalmente abierta), mientras aminas completamente

⁶⁵ Cerius2, version 3.8; Molecular Simulations Inc.: San Diego, CA, 1998.

protonadas (simuladas a pH 2 o más bajo) muestran una reducción clara de la entrada del poro. Este último fenómeno está gobernado por las repulsiones Coulómbicas entre los grupos amonio que fuerzan a las poliaminas ancladas a adoptar una conformación rígida como cuando se “eriza el pelo” (ver Esquema.III.5 de la derecha).

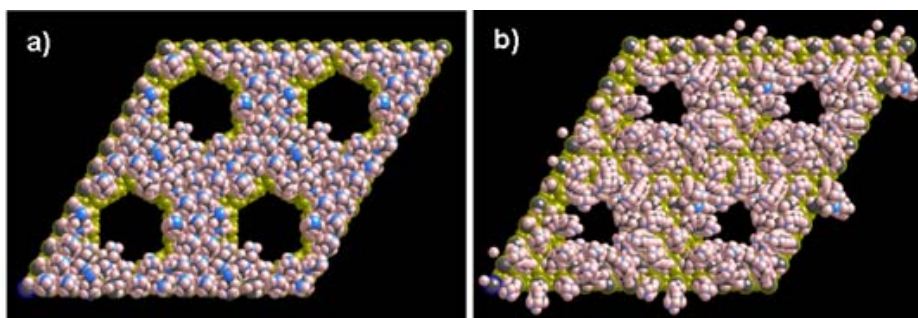


Figura.III.7. Vista del plano perpendicular a la dirección del poros para el modelo **MCM-41-(c)-N3** no-protonado y completamente protonado (a y b). Los colores azul, gris, y rosa se usan para los átomos siguientes: nitrógeno, carbono e hidrógeno. El entramado de sílice (Si, O e H) se representa en color verde.

3.5.2 Efecto de la longitud del elemento activo.

El efecto funcional de apertura/cierre debe depender de forma crítica de si el elemento móvil (la puerta molecular) es capaz de prevenir la salida de colorante de los poros de forma efectiva. En el Esquema.III.3, se ve claro que está en función de la longitud y el tamaño de la amina anclada. Por lo tanto, si anclamos en la superficie externa del poro una amina de longitud pequeña, la liberación del complejo de $[\text{Ru}(\text{bipi})_3^{2+}]$ debería verse afectada de forma crítica. Siguiendo el mismo protocolo de síntesis que en el sólido anterior, se preparó un sólido denominado **MCM-41-(c)-N1**. El sólido **MCM-41** mesoporoso se cargó con el colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3^{2+}]$ y luego se funcionalizó con 3-aminopropiltrimetoxisilano. El sistema **MCM-41-(c)-N1** contiene aminas más cortas lo que forma una “puerta molecular” menos efectiva. Así, si comparamos la longitud de las aminas, ésta decrece desde 17 Å para el sólido **MCM-41-(c)-N3** hasta 9 Å para **MCM-41-(c)-N1**. Este cambio tan significativo en la longitud de la poliamina que se ancla en las cercanías de las entradas de los poros, afecta de forma drástica al comportamiento del sistema como puerta molecular. Esto se observa en la Figura.III.8 que muestra las curvas de liberación del complejo de rutenio(II) a pH 2 en presencia de los aniones cloruro, sulfato y ATP.

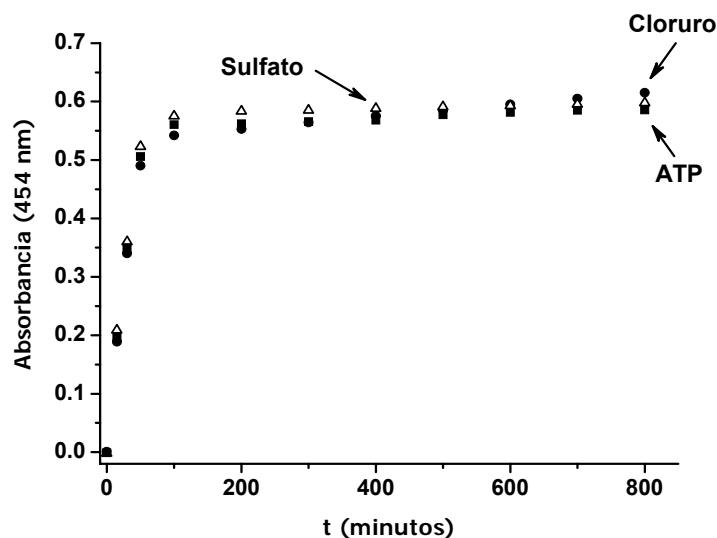


Figura.III.8. Liberación del colorante para el sólido **MCM-41-(c)-N1** en presencia de los aniones: cloruro, sulfato y ATP ($C_{\text{anión}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) a pH 2.

Este valor de pH fue, como se vio en la sección anterior, ajustado mediante acidificación con ácido clorhídrico manteniéndose la concentración total de cloruros constante e igual a $0.01 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$. A pesar de la presencia de las repulsiones Coulómbicas entre los grupos amonio y por lo tanto, la conformación rígida que adoptarían las aminas ancladas en **MCM-41-(c)-N1**, su longitud tan corta hace que estas sean incapaces de bloquear el poro frente a la liberación del colorante. Se realizaron estudios similares a pH 4 y pH 6, y los resultados obtenidos fueron muy similares, no observándose ningún “efecto puerta”.

3.5.3 Efecto del tipo de anión.

La eficacia de la puerta molecular y por tanto, de las pruebas de liberación del complejo de rutenio(II), es de esperar que dependan de un conjunto de factores. Aparte de la funcionalidad controlada con el pH mostrado anteriormente, también es de esperar que exista un comportamiento de puerta derivado de la interacción del conjunto de las aminas con ciertos huéspedes aniónicos. Este posible efecto operacional estaría controlado por la habilidad que presentan las poliaminas para coordinar aniones. Así, es interesante recordar que las poliaminas han sido ampliamente estudiadas como grupos adecuados para diseñar receptores sintéticos

capaces de enlazar selectivamente un número importante de huéspedes⁶⁶ aniónicos ya fueran biológicos o inorgánicos. En una primera aproximación, los receptores que contienen aminas serán policationes (receptores tipo poliamonio) a pH neutro y ácido y podrán establecer interacciones de enlace con especies aniónicas mediante fuerzas de atracción coulombicas o bien por enlaces de hidrógeno, dependiendo de la naturaleza de la especie aniónica en cuestión. Una mirada más detallada pone de manifiesto que las aminas protonadas pueden servir como elementos dadores de hidrógeno, mientras que las aminas no protonadas pueden actuar como aceptores de hidrógeno; siendo este último caso muy útil particularmente para enlazar aniones protonados como el fosfato (ver abajo). Además el anclaje de las poliaminas en la superficie exterior del sólido **MCM-41-(c)-N3**, se traduce en un aumento en la habilidad de coordinación debido a la existencia de efectos cooperativos como consecuencia de la presencia de grupos múltiples amina/amonio en el conjunto de la puerta que favorece tanto las interacciones electrostáticas como los enlaces de hidrógeno con las especies aniónicas. De hecho, recientemente se han descrito y utilizado varios sistemas sobre soportes tipo MCM-41 funcionalizados con aminas y antraceno para la detección fluorimétrica de ciertos aniones en agua. La base fundamental de todo este proceso de reconocimiento es debido a la capacidad para coordinar especies aniónicas del material funcionalizado con aminas.⁶⁷ En relación con la eficiencia de la puerta molecular, se espera que la coordinación de los aniones con las aminas ancladas en la superficie externa del sólido **MCM-41-(c)-N3** de algún modo modifique la topología de la puerta molecular cerca de las entradas de los poros, particularmente cuando se pueden formar complejos fuertes, y es también de esperar que este efecto tenga un papel importante en la eficiencia del protocolo de apertura/cierre de la puerta molecular.

⁶⁶ (a) A. Bianchi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *151*, 269. (b) V. Král, A. Andrievsky, J. L. Sessler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2349. (c) C. De Stefano, C. Foti, A. Gianguzza, O. Giuffrè, S. Sammartano, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 1511. (d) M. T. Albelda, M. A. Bernardo, E. García-España, M. L. Godino-Salido, S. V. Luis, M. J. Melo, F. Pina, C. Soriano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 2545. (e) F. Sancenón, A. Benito, J. M. Lloris, R. Martínez-Mañez, T. Pardo, J. Soto, *Helv. Chim. Acta*, **2002**, *85*, 1505. (f) M. T. Albelda, J. Aguilar, S. Alves, R. Aucejo, P. Diaz, C. Lodeiro, J. C. Lima, E. García-España, F. Pina, C. Soriano, *Helv. Chim. Acta*, **2003**, *86*, 3118. (g) J. M. Lloris, R. Martínez-Mañez, M. Padilla-Tosta, T. Pardo, J. Soto, M. J. L. Tendero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3657.

⁶⁷ (a) A. B. Descalzo, D. Jiménez, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, J. Soto, J. El Haskouri, C. Guillém, D. Beltrán, P. Amorós, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 966. (b) A. B. Descalzo, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, J. Soto, D. Beltrán, P. Amorós, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2721.

Para el siguiente estudio, se han registrado las curvas de liberación del complejo de $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ confinado en los poros del material **MCM-41-(c)-N3**, adicionando a la disolución una variedad de aniones de diferentes dimensiones, formas y cargas como son: cloruro, sulfato, fosfato y ATP ($C_{\text{anión}} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$). El efecto de estos aniones ha sido estudiado a diferentes valores de pH, aunque aquí sólo se mostrará los resultados para los pHs 2, 4 y 6. En todos los casos, el proceso de acidificación fue llevado a cabo con ácido clorhídrico. El control de la puerta molecular por el anión se puede ver claramente en la Figura.III.9. Por ejemplo, la Figura.III.9.a) muestra que mientras el anión cloruro no es capaz de impedir la liberación de $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$, los aniones sulfato y fosfato inhiben fuertemente la liberación del colorante y el ATP cierra completamente la puerta molecular. El comportamiento de los aniones se puede racionalizar en términos de formación de complejos de estos con las poliaminas ancladas. Para la correcta interpretación de la interacción de ciertos huéspedes (ver abajo) con la puerta molecular, es importante tener en cuenta que algunos de los iones presentan en agua uno o varios procesos de protonación. Además, los aniones que presentan procesos de hidrólisis, su carga dependerá de sus constantes de basicidad. Por ejemplo, el anión fosfato tiene valores de pKas aproximados de 11.5, 7.7 y 2.1 para la primera, segunda y tercera protonación respectivamente, mientras que el valor del logaritmo de la constante para la primera protonación del anión sulfato es 1.9. También el ATP sufre varios procesos o etapas de protonación con unos logaritmos para las constantes de basicidad de 6.8, 4.0 y 2.0 en agua. A pH 2 el fosfato está como una mezcla de H_2PO_4^- y H_3PO_4 , el sulfato como mezcla de SO_4^{2-} - HSO_4^- y el ATP como $\text{H}_2\text{ATP}^{2-}$ y H_3ATP^- . A pesar de estas consideraciones, en una primera aproximación el bloqueo de la puerta molecular observado está de alguna manera en concordancia con la tendencia de la formación de complejos poliamonio-anión que normalmente sigue el orden siguiente: $\text{ATP} \gg \text{fosfato} \geq \text{sulfato} \gg \text{cloruro}$. Una mirada más detallada a la bibliografía relacionada con poliaminas revela que los receptores tipo poliamonio forman complejos muy débiles con el ión cloruro. En relación con la puerta molecular, la interacción de los receptores poliamonio con cloruros daría lugar a la formación de complejos muy débiles que no modificarían de forma significativa la conformación de la puerta molecular a este pH. También cuando comparamos los aniones sulfato y fosfato, se pone de manifiesto que ambos presentan una coordinación fuerte con las poliaminas, el fosfato vía formación de enlaces de hidrógeno y el sulfato por interacciones electrostáticas. La diferencia de comportamiento encontrada entre el fosfato y el sulfato puede ser analizada más detalladamente.

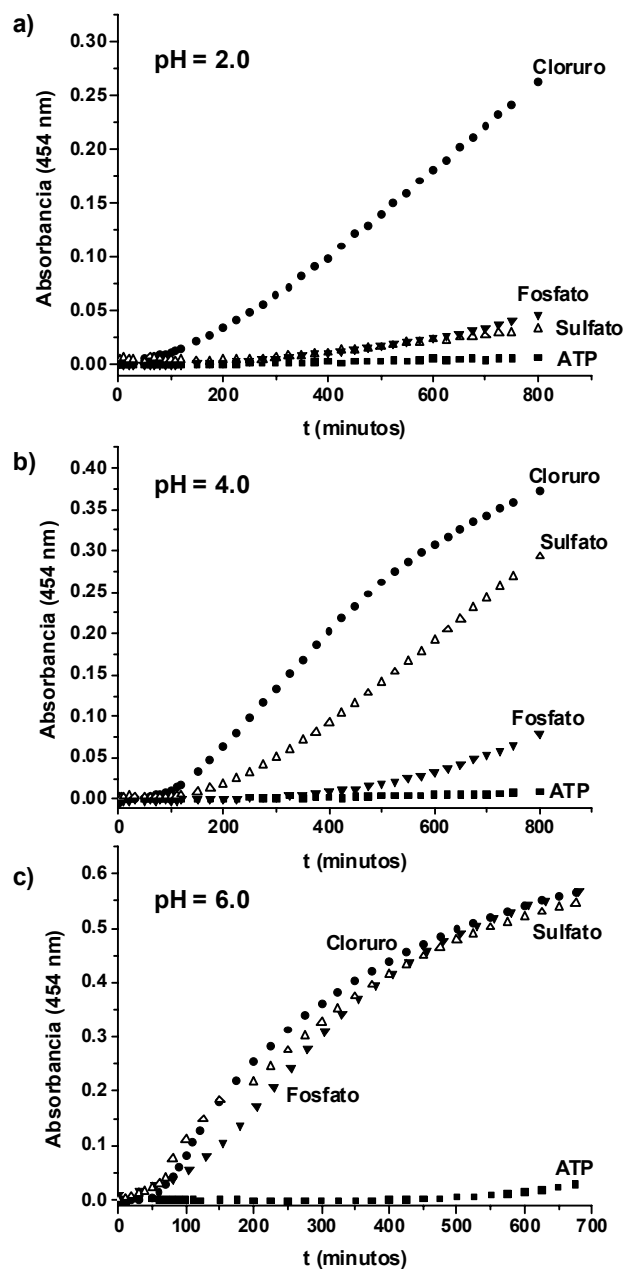


Figura.III.9. Curvas de liberación de colorante con el sólido **MCM-41-(c)-N3** en presencia de aniones como: cloruro, sulfato, fosfato y ATP ($C_{\text{anión}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) a pH a) 2, b) 4 y c) 6. En todos los casos fue necesario un tiempo de espera alrededor de unos 100-150 minutos, que fue atribuido al tiempo necesario para humedecer el material.

Aunque a pH 2 el anión sulfato está más “cargado” que el fosfato, a partir de la Figura.III.9 podríamos decir que ambos aniones ejercen el mismo tipo de interacción fuerte a la hora de bloquear la puerta molecular e impedir la liberación del complejo de rutenio(II). A este respecto, algunos estudios en la bibliografía relacionada muestran que las tendencias de estabilidad de los complejos de fosfato con poliaminas no son estrictamente debidas a las contribuciones electrostáticas y que las especies de fosfato menos cargadas pueden también formar complejos relativamente fuertes y estables con receptores tipo poliamonio⁶⁸. Este comportamiento tan peculiar es debido a la habilidad del ión fosfato para comportarse tanto de aceptor como dador de enlaces de hidrógeno, que en el caso del anión sulfato (SO_4^{2-}) no se observa, pues tan sólo puede actuar como aceptor de enlaces hidrógeno. Además entre los aniones estudiados, el ATP es el único que es capaz de formar complejos muy fuertes y tiene adicionalmente un tamaño muy grande lo que concuerda con los resultados obtenidos en las curvas de liberación de colorante con un bloqueo total por parte de éste.

Para aniones como ATP, sulfato y fosfato, se pensó que además de la superestructura formada por la puerta molecular en las entradas de los poros a un cierto pH (conformación rígida pH-dependiente descrita anteriormente) había un efecto simultáneo y cooperativo creado por la interacción de las puertas moleculares cuando se encuentran protonadas con los aniones. Como estos aniones forman complejos bastante más fuertes que el cloruro con los receptores tipo poliamonio, es de esperar por tanto que formen estructuras con una puerta molecular tipo: “poliamónica-anión” más rígidas y más voluminosas, que inhibirá de forma más efectiva la liberación de colorante.

El comportamiento de la puerta molecular en presencia de estos aniones a pH 4 puede explicarse siguiendo un análisis parecido al anterior. A este pH las aminas no están tan protonadas como a pH 2 y por tanto la interacción con los aniones será más débil. Además a pH 4 el ATP es el único anión capaz de cerrar completamente la puerta molecular y evitar la liberación de colorante. La velocidad de liberación de colorante sigue el siguiente orden: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} \gg \text{H}_2\text{PO}_4^-$. Por último se realizó el estudio a pH 6, a este pH las poliaminas estarán menos protonadas todavía y las interacciones del sólido **MCM-41-(c)-N3** con los aniones se verán drásticamente reducidas; básicamente la puerta permanece abierta en

⁶⁸ (a) P. D. Beer, J. Cadman, J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, M. E. Padilla-Tosta, T. Pardo, D. K. Smith, J. Soto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 127. (b) J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, M. E. Padilla-Tosta, T. Pardo, J. Soto, E. García-España, J. A. Ramírez, M. I. Burguete, S. V. Luis, E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1779. (c) J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, M. E. Padilla-Tosta, T. Pardo, J. Soto, *Helv. Chim. Acta*, **1999**, 82, 1445.

presencia de cloruro, sulfato y fosfato, sin embargo para el ATP queda completamente cerrada; todos los aniones muestran cinéticas similares excepto el ATP. Este extraordinario comportamiento del ATP es sin duda debido a la habilidad que presenta este anión para coordinarse fuertemente con poliaminas incluso a pHs neutros y básicos. Es evidente que algunos aniones como el ATP, actúan como tapones moleculares en relación al sólido **MCM-41-(c)-N3** y son capaces de inhibir completamente la liberación del complejo de rutenio(II).

Podemos concluir que en el sólido **MCM-41-(c)-N3** ocurren ambos efectos, tanto el mecanismo de control por el pH como el por el anión. Aparte del control de pH “abierto-cerrado” surgido a partir de las interacciones por enlaces de hidrógeno entre las aminas (puerta abierta) y las repulsiones electrostáticas entre los grupos poliamonio (puerta cerrada), existe un efecto cooperativo como consecuencia de la formación de complejos entre las aminas protonadas y determinados aniones. Como se puede ver en los datos anteriormente presentados, la elección de un cierto anión huésped permite obtener comportamientos muy diferentes de la puerta molecular del material **MCM-41-(c)-N3**, desde básicamente ningún efecto (cloruro), hasta obtener una puerta cerrada (ATP) o pasando por situaciones en las que la puerta está parcialmente abierta dependiendo del pH (sulfato y fosfato). La Figura.III.9 muestra como en todos los casos estudiados (excepto para el ATP que cierra la puerta en todo el rango de pH) hay un bloqueo gradual de los poros cuando nos movemos de un pH neutro hacia pH ácidos como consecuencia de la gradual protonación de las aminas y la interacción cooperativa con los aniones cargados.

Por otra parte, también es nuestro interés demostrar la posibilidad de que el efecto hasta ahora observado por los aniones, pudiera ser debido a simples diferencias de afinidades de adsorción en la superficie de la sílice a los diferentes pH de trabajo. Para eliminar toda posible duda, se llevó a cabo la liberación de rutenio(II) a pH 6 y pH 2 en presencia de ATP ($C_{ATP} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$) y usando como soporte una MCM-41 cargada con el colorante pero, en este caso sin funcionalizar la superficie exterior con poliaminas (**MCM-41-(c)**). Elegimos el anión ATP por ser el único que induce un bloqueo completo de los poros en el sólido **MCM-41-(c)-N3** (ver Figura.III.9). Así pues, en el experimento mostrado en la Figura.III.10 vemos que unos minutos después de poner contacto el sólido con la disolución acuosa se produce la liberación instantánea del colorante de $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ a ambos pHs, sin existir distinción entre ellos. En este caso no se produce liberación del colorante debido a la interacción del ATP con la superficie la sílice ni a pH 2 ni a pH 6. Esto nos indica que el control sobre el transporte de masa sólo tiene lugar cuando en el material existen aminas ancladas en la superficie exterior, y se producen las interacciones supramoleculares correspondientes entre los aniones y las poliaminas. Este tipo de experimento despeja cualquier duda sobre la posibilidad de que fuera la interacción de los aniones con la superficie del sólido la causa del bloqueo de la liberación del colorante desde los poros del sólido y por lo tanto corrobora la interpretación del

papel de las interacciones supramoleculares de los aniones con las poliaminas ancladas en la superficie externa en el control del transporte de masa desde el sólido a la disolución.

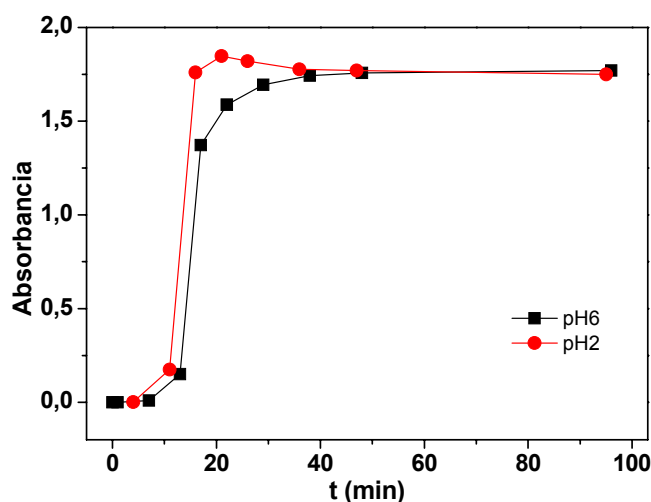


Figura.III.10. Experimentos de curvas de liberación de colorante con el sólido blanco MCM-41 cargado con $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$: **MCM-41-(c)**

Con el fin de explorar la versatilidad en el control de la apertura del poro usando un estímulo externo se llevó a cabo el siguiente experimento de liberación controlada en el sólido **MCM-41-(c)-N3**. La experiencia consistió en monitorizar la liberación de colorante a pH 6 en presencia de cloruro, puerta molecular completamente abierta, pero a diferencia de los experimentos anteriormente mostrados, durante el transcurso de la liberación, a un determinado tiempo, se adicionó ATP a la disolución sin que existiera variación del pH. El proceso de liberación de colorante se vio fuertemente influido por la adición del anión como se observa en la Figura.III.11: la presencia de ATP provocó un bloqueo instantáneo y completo de los poros. Siguiendo una estrategia similar, también se puede controlar la apertura de poro mediante la inducción de cambios en el pH del medio. Así, por ejemplo, la inhibición de la liberación del colorante contenido en el sólido **MCM-41-(c)-N3** mediante el cerramiento de la puerta molecular a pH 2 en presencia de fosfato, podría ser fácilmente modificada. Llevando la disolución a pH 6 el sistema puede ser rápidamente abierto y la liberación del colorante se restablece.

Estos experimentos demuestran la gran variedad de posibilidades a la hora de controlar de forma sencilla la apertura/cierre de poro en agua usando un estímulo externo, ya sea el pH o la presencia de un determinado anión.

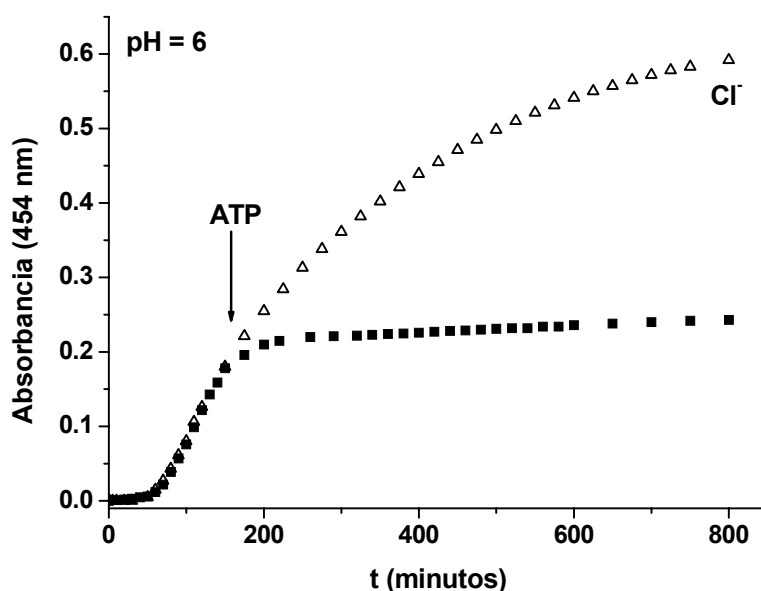


Figura.III.11. Proceso de liberación controlado mediante un estímulo externo. Curva de liberación de colorante con el sólido **MCM-41-(c)-N3** en presencia de cloruro ($C_{Cl^-} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) a pH 6. La flecha indica el momento de la adición del anión ATP a la disolución ($t = 170$ minutos).

Llegados a este punto, ha sido también de nuestro interés demostrar la elevada adaptabilidad de los dispositivos moleculares diseñados haciendo uso de la conocida química de las poliaminas como receptores de aniones en disolución acuosa. Como indicamos antes, se sabe que la magnitud de la interacción de los aniones con una determinada poliamina puede ser controlada no sólo mediante el pH que modula el número relativo de grupos amonios/aminas en el receptor sino también con el carácter ácido-base del huésped. Aplicando esta idea a la modulación del comportamiento de la puerta molecular, hemos estudiado la liberación del colorante desde el interior de los poros del sólido **MCM-41-(c)-N3** a pH 2, 4,5 y 6 en presencia del anión isobutirato ($(\text{CH}_3)_3\text{-COO}^-$, ver Figura.III.12). Este es un anión relativamente grande con un pKa aproximado de 4.8. Como ya hemos visto antes a pH 6, las aminas están sólo parcialmente protonadas y las interacciones del sólido **MCM-41-(c)-N3** con el anión $(\text{CH}_3)_3\text{-COO}^-$ no son capaces de cerrar la puerta, por lo que se obtienen curvas de liberación similares a las observadas para el cloruro, sulfato y fosfato. Por otra parte, a pH 4.5 hay una

mezcla de las especies: $(\text{CH}_3)_3\text{-COO}^-$ y $(\text{CH}_3)_3\text{-COOH}$, que sí es capaz de cerrar prácticamente la puerta molecular vía interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno con las aminas parcialmente protonadas. Sin embargo a pH 2 el anión isobutirato (y las aminas) están completamente protonados y no existen interacción electrostática posible y la puerta se abrirá de nuevo.

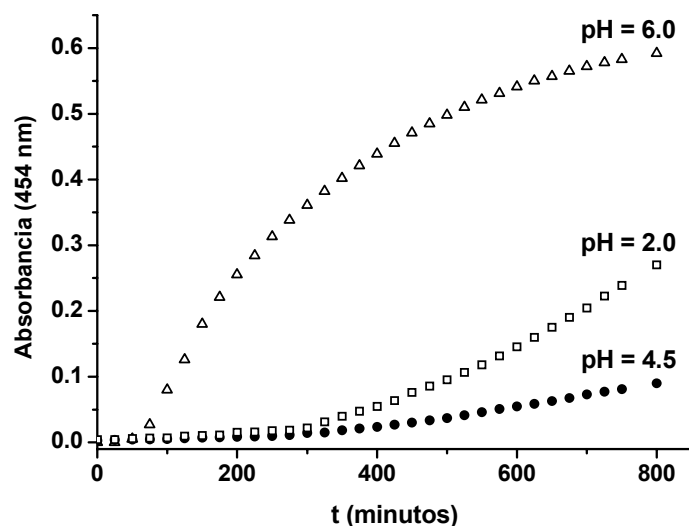


Figura.III.12. Experimentos de curvas de liberación de colorante con el sólido **MCM-41-(c)-N3** en presencia del anión isobutirato ($C_{\text{anión}} = 10^{-2}$ mol dm^{-3}) a pH 2, 4.5 y 6.

Con el fin de obtener una información más clara de los factores que controlan la puerta molecular, se estudió el mecanismo de puerta molecular en presencia de aniones mediante estudios de dinámica molecular. El estudio se llevó utilizando el modelo del sólido **MCM-41-(c)-N3** (ver página 105), suponiendo que tuviera las aminas completamente protonadas (pH 2 o menor) pero esta vez incluyendo en la simulación el correspondiente anión compensando las cargas de los grupos amonio. Para este estudio computacional, se escogieron los aniones: fluoruro, cloruro, yoduro y dihidrogenofosfato. Se realizaron cálculos utilizando el método del campo de fuerza universal (UFF) hasta que se llegó a alcanzar una geometría completamente relajada. A partir de estas configuraciones finales, se centro el interés en analizar el efecto que los aniones inducían en la conformación de la puerta molecular, concretamente en las poliaminas ancladas y protonadas. Para observar este efecto, el tamaño del poro fue calculado en una geometría completamente relajada mediante la “eliminación” del correspondiente anión para tener en cuenta solamente la conformación de la poliamina protonada anclada. Una estimación de las aperturas de poro del conjunto de la puerta molecular en presencia de diferentes aniones (pero sin considerar los aniones para los cálculos del tamaño de poro) se muestra en la Tabla.III.3. Los aniones yoduro y fluoruro no

se han estudiado experimentalmente por problemas relacionados con la reactividad de los mismos, el yoduro en disoluciones acuosas forma triyoduro y el fluoruro ataca la sílice a pH ácidos, por lo que se habrían registrado diferencias importantes con el modelo teórico. Sin embargo, estos aniones sí fueron incluidos en las simulaciones de dinámica molecular porque son sistemas aniónicos ideales, junto con el cloruro y el dihidrogenofosfato, que teniendo la misma carga presenta diferentes tamaños.

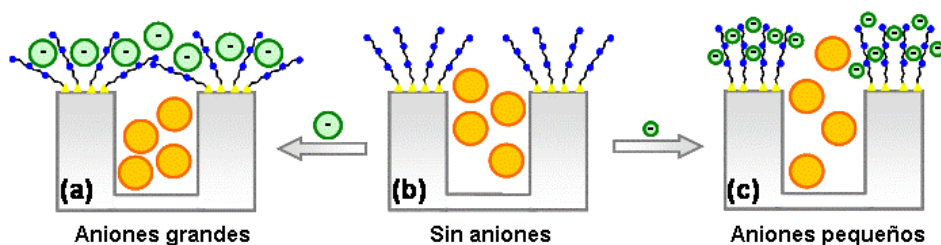
Tabla.III.3. Diámetro nanoporo, d en Å, calculado a partir de simulaciones dinámicas moleculares para los modelos protonado y no protonado.

Modelo/ Anión^a	$d(\text{Å})$
MCM-41-(c)-N3	10.6-13.0
MCM-41-(c)-N3 (p)	6.8
MCM-41-(c)-N3 (p)/ F⁻	7.0
MCM-41-(c)-N3 (p)/ Cl⁻	6.6
MCM-41-(c)-N3 (p)/ I⁻	5.0
MCM-41-(c)-N3 (p)/ H₂PO₄⁻	4.5

^a Letra (p) usada para identificar las poliaminas cuando están protonadas.

^b El tamaño de poro está calculado teniendo en cuenta únicamente la conformación de la poliamina y “eliminando” de la forma final geométrica relajada el correspondiente anión.

Generalmente, las simulaciones muestran que los aniones, debido a su carga negativa, tienden a situarse entre las poliaminas protonadas creando un efecto escudo entre los grupos amonio cargados. En el modelo, los aniones más grandes empujan de forma más eficiente hacia las aperturas del poro a las poliaminas ancladas y por tanto, la apertura de poro decrece; Los valores aproximados de las aperturas de poro observadas para los aniones F⁻, Cl⁻, I⁻ y H₂PO₄⁻ son los siguientes: 7.0, 6.6, 5.0 y 4.5 Å, respectivamente. Como ejemplo representativo, en la Figura.III.13 podemos ver la conformación de la puerta molecular calculada en presencia de los aniones fluoruro y yoduro. Adicionalmente, se observa que la puerta molecular en presencian de aniones tipo fluoruro muestra un tamaño ligeramente mayor de poro (7.0 Å) que cuando no se introducen aniones en el modelo (6.8 Å), la explicación se debe al pequeño tamaño del anión fluoruro que hace que el conjunto de poliaminas se hagan más compactas. En el Esquema.III.6 se muestra una figura representativa del efecto del anión en la conformación de las poliaminas.



Esquema.III.6 Representación esquemática de la puerta molecular en ausencia (b) y presencia de aniones pequeños(c) y grandes(a). Los aniones y los huéspedes se presentan en verde y amarillo respectivamente.

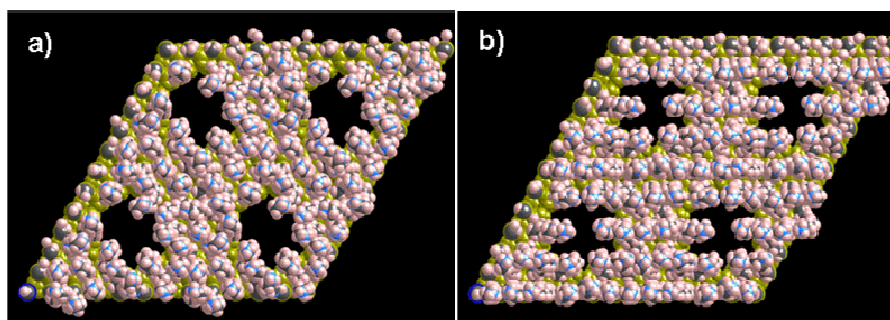


Figura.III.13. Visión del plano perpendicular al eje de los nanoporos para el sistema totalmente protonado **MCM-41-(c)-N3** en presencia fluoruro y yoduro (a y b, respectivamente). La representación gráfica sólo muestra la conformación de las poliaminas y no muestra la posición de los aniones. Se han empleado los colores azul, gris, y rosa para los átomos de nitrógeno, carbono e hidrógeno, respectivamente. La red de silice (Si, O y H) se representa en color verde pálido.

Adicionalmente a estos cálculos, hay que tener en cuenta que la apertura de poro real es una combinación tanto de la conformación de las poliaminas como de la presencia del anión correspondiente. Si también tenemos en cuenta la presencia efectiva de los correspondientes aniones, se observa claramente un efecto mayor de bloqueo de poro que está relacionado con el tamaño del anión y la posibilidad de la formación de enlaces de hidrógeno. Este resultado final se muestra en la Figura.III.14 que representa una vista paralela del nanoporo para el sistema **MCM-41-(c)-N3** protonado en presencia de cloruro y dihidrogenofosfato. Mientras que en el primer caso se observa un poro bien definido, para el último se ve la formación de una densa red de enlaces de hidrógeno entre los aniones y las poliaminas que da lugar a un completo recubrimiento del poro de acuerdo con los resultados experimentales de la liberación de colorante comentados anteriormente (ver página 108).

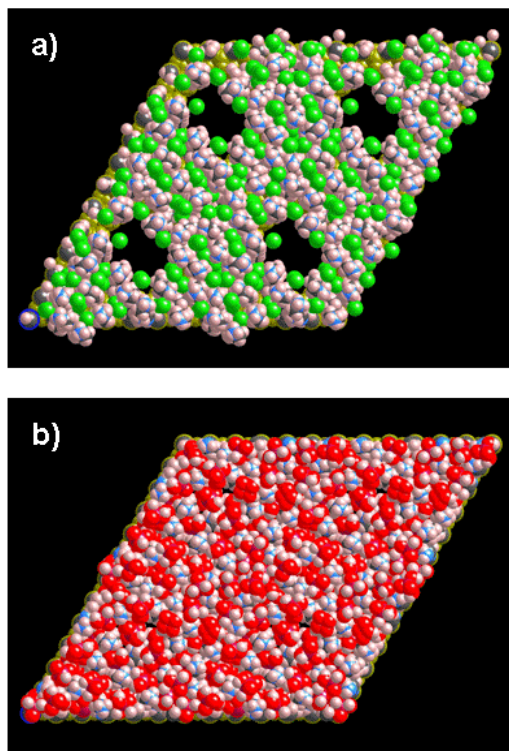


Figura.III.14. Vista perpendicular al eje de los nanoporos para el sistema totalmente protonado **MCM-41-(c)-N3** en presencia de a) cloruro y b) dihidrogenofosfato. Los colores azul, gris, y rosa se han empleado para representar los átomos de nitrógeno, carbono e hidrógeno, respectivamente. La matriz de sílice (Si, O y H) se representa en color verde pálido. El cloruro está representado en verde, mientras que el fósforo y el oxígeno de los átomos de fosfato están representados en rojo.

3.5.4 “Puertas” vs “válvulas” moleculares.

En este apartado pasaremos a discutir los patrones de *selectividad* en términos de *constantes cinéticas de liberación* de colorante $\text{Ru}(\text{bipi})_3^{+2}$ en el sólido **MCM-41-(c)-N3**. La liberación del complejo de rutenio(II) a la disolución en un sistema de puertas moleculares se analizó en un primer momento considerando que el proceso ocurría por difusión simple. Esto puede ser sólo aplicado cuando la puerta molecular (conjunto de: poliaminas + anión + pH determinado) no ejerce ningún tipo de impedimento cinético o termodinámico sobre el proceso de liberación del colorante. De hecho, el término difusión implica que el proceso

debería ser esencialmente reversible. Por tanto, si la liberación siguiese un proceso de difusión, las cinéticas de liberación molecular del interior de los poros del material mesoporoso **MCM-41-(c)-N3** podrían ser explicadas mediante el modelo de Higuchi.⁶⁹ De acuerdo con este modelo, la liberación del complejo de rutenio(II) podría ser descrita como la raíz cuadrada de un proceso dependiente del tiempo basado en la difusión de Fick. La cantidad de huésped liberado, Q_t , por unidad de área expuesta, en un tiempo t puede ser descrita por la relación simple:

$$Q_t = k_H \sqrt{t} \quad (\text{III.1})$$

donde k_H es la constante de liberación para el modelo de Higuchi. Cuando el colorante es dispersado dentro de la matriz y el proceso de difusión tiene lugar a través del relleno de los poros con el disolvente, la constante de liberación dependerá de varios factores:

$$k_H = f(D, \varepsilon, \tau, C, A) \quad (\text{III.2})$$

donde D es la difusividad del colorante, τ es el factor de tortuosidad del sistema, ε es la porosidad de la matriz, A es la cantidad total de colorante presente en la matriz y C es la solubilidad del huésped en el disolvente usado. Esta ecuación ha sido utilizada habitualmente de forma satisfactoria para sílices porosas relacionadas con la liberación incontrolada de fármacos.⁷⁰ La velocidad de liberación de complejo de rutenio(II) del interior de los poros del sólido **MCM-41-(c)-N3** a pH 6 sigue básicamente un proceso de difusión.

La ecuación III.1 permite explicar el proceso de liberación del colorante a pH 6 en presencia de los aniones cloruro, sulfato y fosfato. La Figura.III.15 muestra la validez del modelo de Higuchi. La representación de la absorbancia de la disolución a la longitud de onda correspondiente al colorante de rutenio en función de la raíz cuadrada del tiempo para la liberación de colorante rutenio(II) en presencia de los aniones cloruro y sulfato, muestra una buena linealidad hasta un tiempo aproximado de unos 400 minutos, a partir del cual aparece una desviación importante (datos no mostrados). Esta pérdida de linealidad ha sido atribuida por algunos autores a procesos derivados de la solubilidad parcial de la matriz de sílice a pH neutro. Como habíamos visto anteriormente, a pH 6 la puerta molecular permanece abierta en presencia de los aniones: cloruro, sulfato y fosfato. Curiosamente en los tres casos la constante de velocidad de liberación (k_H) calculada utilizando la ecuación.III.1 es muy parecida: 3.64×10^{-2} (cloruro), $3.65 \times$

⁶⁹ (a) T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.* **1961**, *50*, 874. (b) T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.* **1963**, *52*, 1145.

⁷⁰ Ver por ejemplo: (a) M. Vallet-Regi, A. Rámila, R.P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 308. (b) B. Muñoz, A. Rámila, J. Pérez-Pariente, I. Díaz, M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 500. (c) J. Anderson, J. Rosenholm, S. Areva, M. Lindén, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4160.

10^{-2} (sulfato), y 3.64×10^{-2} (fosfato). Desde un punto de vista molecular, se puede concluir que a este pH las aminas ancladas se comportan como hilos sueltos que básicamente permiten el transporte de masa de forma difusiva bi-direccional. Para aniones como el ATP que forman complejos muy fuertes, el factor de tortuosidad τ es demasiado alto y no hay liberación de colorante apreciable. El ATP actúa como tapón e inhibe completamente la liberación.

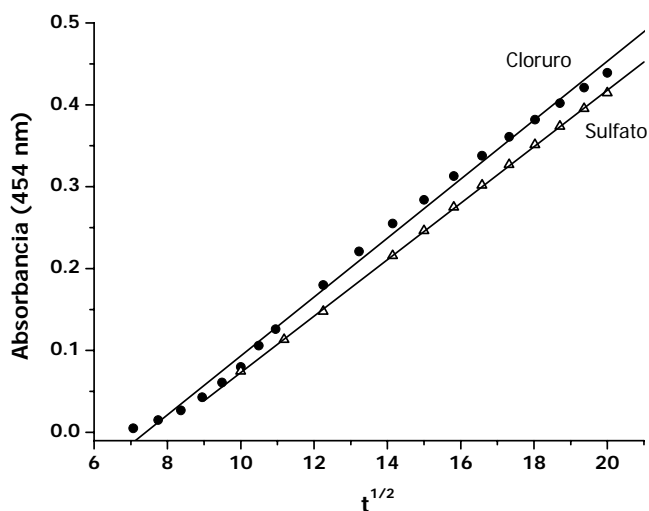


Figura.III.15 Representación de la liberación de rutenio(II) del interior de los poros del sólido **MCM-41-(c)-N3** a pH 6 en presencia de cloruro y sulfato respectivamente. El proceso de liberación es difusivo como sugiere la relación lineal experimental observada entre la absorbancia a 454 nm (colorante) y la raíz cuadrada del tiempo (t).

En una primera aproximación también se aplicó el modelo de Higuchi para estudiar la cinética de liberación a pH 4 y 2. Sin embargo, los datos experimentales no se ajustaban a la ecuación difusiva. Los puntos se desviaban mucho de la recta calculada. Una explicación posible de porqué la liberación del colorante no obedece un modelo difusivo a pH ácido podría estar relacionado con la conformación de las aminas ancladas en el sólido y la rigidez adicional impuesta por su interacción sinérgica con los aniones que podría resultar en la imposición de una restricción asimétrica en relación a la movilidad del colorante a través del poro. A partir de la topología nanoscópica de las poliaminas (ver por ejemplo el Esquema.III.5, página 100) es aparente que para una cierta molécula sería más sencillo salir que entrar en el poro desde la disolución. Así, mientras que a pH 6 las aminas actúan como simples filamentos, a pH ácido la estructura nanoscópica de filamentos (aminas) rígidos actuarían básicamente como una válvula, inhibiendo parcialmente el acceso al interior de los poros pero permitiendo transporte de masa de los poros a la disolución.

Hemos desarrollado un modelo matemático para interpretar los datos experimentales de liberación de colorante para el sólido **MCM-41-(c)-N3** a pH 4 y pH 2 (Ver desarrollo en el Capítulo VIII: Anexo). La ecuación utilizada se basa en la idea de que la velocidad de liberación del colorante es proporcional a la fracción del espacio ocupado en los huecos de los poros por el colorante.

$$\frac{n_0}{V} \log \left(1 + \frac{n_0}{V} [A] \right) = k (t - t_0) \quad (\text{III.3})$$

En esta relación, k es la constante de velocidad de liberación para este modelo, t_0 es el tiempo requerido para la activación del proceso de liberación, n_0 es el máximo número de moles de colorante que pueden ser almacenados en los poros (aproximadamente 1.7×10^{-6} moles de colorante para 10 mg de sólido), V , el volumen de la disolución (0.025 dm^{-3}) y $[A]$ es la concentración (en mol dm^{-3}) de complejo de rutenio(II) en la disolución a un cierto tiempo t .

En la Figura.III.16 se muestra una representación de la absorbancia experimental (puntos) de la banda del complejo de rutenio(II) centrada a 454 nm frente al tiempo y el ajuste de las curvas (líneas continuas) a la ecuación.III.3 para aniones cloruro, perclorato y sulfato a pH 2. Los valores de las constantes de liberación obtenidos (k) en presencia de determinados aniones para la liberación de rutenio(II) en el caso del sólido **MCM-41-(c)-N3** a pH 2 y pH 4 se muestra en la Tabla.III.4

Tabla.III.4. Velocidad de liberación (k) para el rutenio(II) desde los poros del sólido **MCM-41-(c)-N3** a pH 4 y 2 en presencia de diferentes aniones.

Anión	$k \times 10^{-8}$		Volumen Anión (Å^3) ^a
	pH 2	pH 4	
<i>Cloruro</i>	1.12	1.90	24.8
<i>Perclorato</i>	0.75	1.51	57.9
<i>Sulfato</i>	0.16	1.36	51.0
<i>Fosfato</i>	0.17	0.30	56.5
<i>ATP</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	

^a Referencia del volumen del anión: Y. Marcus, H.D.B. Jenkins, L. Glasser, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 3795. Los volúmenes para los aniones sulfato y fosfato corresponden a las especies SO_4^{2-} y PO_4^{3-} .

^b No existe liberación de colorante en presencia de ATP.

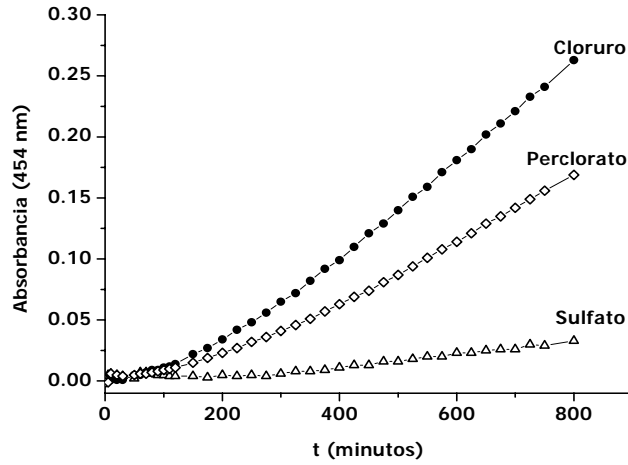


Figura.III.16. Gráfica de la absorbancia experimental a 454 nm frente al tiempo; curva ajustada (línea continua) usando la ecuación III.2 para la liberación de complejo de rutenio(II) del sólido **MCM-41-(c)-N3** a pH 2 en presencia de aniones cloruro, perclorato y sulfato.

Esta ecuación es válida para estudiar las cinéticas de liberación de rutenio(II) en el sólido **MCM-41-(c)-N3** a pH ácido pero no a pH neutros (la ecuación III.3 no ajusta valores experimentales a pH neutros).

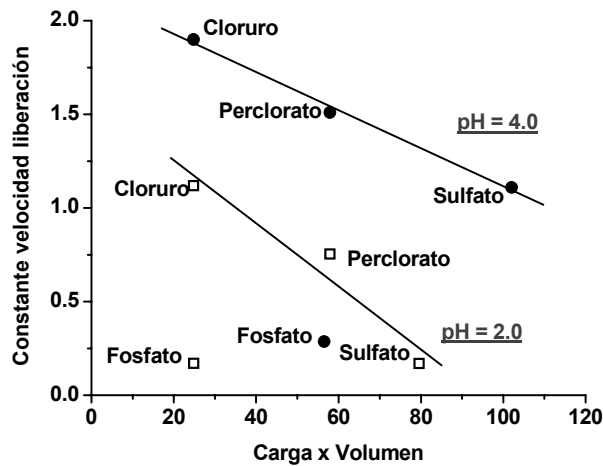


Figura.III.17. Representación de las constantes cinéticas de liberación (k) para los aniones cloruro, perclorato, sulfato y fosfato a pH 2 (cuadrados) y pH 4 (círculos) como una función del producto (carga del anión) x (volumen del anión). Para los valores de pH donde hay más de una especie, la carga del anión referida se da como un promedio; $\sum X_i q_i$ (donde X_i y q_i son la fracción molar y la carga de de la correspondiente especie i).

Las diferencias entre las constantes (k) para unos aniones u otros de alguna manera están relacionadas con la energía de activación requerida por parte del colorante para pasar a través de la válvula molecular.

En realidad los cálculos de las constantes k mediante el uso de la ecuación III.3 permiten conocer de una forma más precisa cuáles son los verdaderos factores que controlan el protocolo abierto-cerrado de la puerta molecular. En la Figura.III.17 se muestra una gráfica donde se representa las constantes cinéticas de liberación k para los aniones cloruro, perclorato, sulfato y fosfato a pH 2 y pH 4 en función del producto de la carga por volumen del correspondiente anión. Existe una correspondencia bastante clara a ambos pHs para los aniones: cloruro, perclorato, y sulfato. Estos resultados permiten concluir que los principales factores que conducen al cierre de la puerta molecular son dos: (i) interacciones electrostáticas anión-poliimonio; (ii) el volumen de las especies aniónicas. Esta tendencia no la sigue el fosfato ya que muestra un bloqueo de la puerta mayor del esperado para un sistema simple de fuerzas atractivas entre aniones y los grupos poliimonio, lo cual pone de manifiesto la importancia de los enlaces de hidrógeno entre el anión y los receptores amina/amonio.

3.6 Conclusiones.

Para finalizar el capítulo podemos decir que este estudio desarrollado en torno a las puertas moleculares capaces de desarrollar acciones programadas a nivel nanoscópico mediante un control macroscópico externo es una forma atractiva de acercar conceptos de química a la frontera de la nanociencia.

En este sentido, y como conclusiones de este capítulo nos gustaría señalar que:

- Hemos demostrado que es posible realizar una química de coordinación clásica en superficies 3D, obteniéndose como resultados importantes mejoras funcionales a nivel supramolecular, como es el desarrollo de máquinas moleculares controladas a nivel nanoscópico.
- El uso de poliaminas lineales ancladas a materiales mesoporosos permite la construcción de puertas moleculares que pueden ser controladas en medio acuoso mediante la variación del pH, la presencia de aniones, o ambos al mismo tiempo.
- El efecto de la variación del pH en dispositivos que actúan como puertas moleculares permite el control de la liberación de colorante: nula, parcial

o total en función del estado de la puerta molecular: cerrada-pH2, entreabierto-pH4 y abierto-pH6.

- La interpretación del proceso de modulación de la liberación de colorante en función del pH se relaciona con el proceso de protonación de las poliaminas ancladas en las aperturas de los poros que forman parte del dispositivo denominado “puerta molecular”. Cuando las poliaminas están protonadas adoptan una conformación rígida expandiéndose hacia las aperturas de poro en forma de abanico e impiden la salida del colorante del interior de los poros. Sin embargo cuando las poliaminas se encuentran desprotonadas presentan un estado “relajado” no tensionado donde se permite la liberación de la sonda a través de la “puerta molecular”.
- La variación del tipo de anión presente en el medio acuoso en el que se ensayan estos materiales que actúan como puertas moleculares también permite el control de la liberación de colorante, siendo los parámetros de mayor influencia la carga, el volumen y el poder coordinante del anión. El protocolo de apertura-cierre de la puerta molecular está relacionado con la capacidad de las poliaminas para formar complejos fuertes o débiles cuando se coordinan a los aniones.

CAPÍTULO: IV.

**Nuevos métodos de reconocimiento
colorimétrico de aniones usando
puertas moleculares nanoscópicas.**

4. CAPÍTULO: IV. Nuevos métodos de reconocimiento colorimétrico de aniones usando puertas moleculares nanoscópicas.

4.1 Introducción

En los últimos diez años, ha habido un interés creciente en el estudio del reconocimiento molecular de aniones⁷¹. El papel destacado que juegan los aniones en procesos biológicos y medioambientales empujó a los investigadores hacia el estudio del diseño y la síntesis de un número elevado de receptores basados en conceptos⁷² de la química supramolecular. Recientemente ha surgido de una subdisciplina en el campo de la química de aniones que consiste en la búsqueda y el desarrollo de nuevos protocolos de reconocimiento de especies aniónicas. La mayoría de estos sistemas están diseñados y puestos a punto para la observación de cambios de color o fluorescencia o ambos una vez cuando se produce la coordinación⁷³ del anión. Se han descrito diferentes planteamientos en el diseño de sensores y sondas químicas para aniones, pero la mayoría de ellos están basados en el uso de receptores o unidades coordinantes (sitios reactivos) y unidades señalizadoras (ej. colorantes adecuados) que normalmente están unidos covalentemente. Este enfoque ha sido usado ampliamente pero oculta ciertas limitaciones. Por ejemplo, muchos receptores de aniones sufren una competición importante por las moléculas de agua formando puentes de hidrógeno y la síntesis de algunos receptores exigen rutas sintéticas difíciles, especialmente cuando lo importante es el reconocimiento selectivo frente a analitos semejantes.

En relación con algunos planteamientos de química molecular clásica, en este trabajo estamos interesados en buscar nuevos métodos/protocolos para el reconocimiento cromo-fluorogénico de aniones. Algunos ejemplos destacados en la

⁷¹ Supramolecular Chemistry of Anions (Eds.: E. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España), Wiley-VCH, New-York, 1997.

⁷² P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 486; F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1609; C. R. Bondy, S. J. Loeb, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 77; J. L. Sessler, S. Camiolo, P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 17.

⁷³ R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419; R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *J. Fluoresc.* **2005**, *15*, 267.

bibliografía involucran la combinación de la química supramolecular con conceptos derivados de la ciencia de los materiales⁷⁴. Recientemente se han mostrado varios ejemplos donde la amplificación de señales cooperativas puede ser obtenida mediante el uso de nanopartículas de sílice funcionalizadas con moléculas fluorescentes pre-organizadas en la superficie⁷⁵. En un contexto diferente, se cree que el uso de sólidos híbridos mesoporosos con cavidades nanoscópicas puede ser un arma prometedora para el desarrollo de nuevos sistemas sensores con habilidades de reconocimiento perfeccionadas. De hecho, aunque los sólidos mesoporosos han recibido mucha atención debido a sus potenciales aplicaciones en el campo de la catálisis y los dispositivos ópticos, estos han sido mucho menos estudiados en el contexto del reconocimiento molecular utilizando conceptos supramoleculares⁷⁶.

En particular, en este capítulo nos hemos centrado en el estudio de nuevos protocolos de detección de aniones (cromofluorogénicos) mediante el uso de puertas moleculares nanoporosas.

Como se ha comentado en los capítulos anteriores, una puerta molecular es un dispositivo que modula el transporte de masa a nivel nanométrico y cuyo estado

⁷⁴ G. Cooke, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5008; *Angew. Chem.Int. Ed.* **2003**, *42*, 4860; Y. Umezawa, H. Aoki, *Anal.Chem.* **2004**, *76*, 321A; E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6042.

⁷⁵ M. Montalti, L. Prodi, N. Zacheroni, G. Falini, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13540; M. Montalti, L. Prodi, N. Zacheroni, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2810; E. Brasola, F. Mancin, E. Rampazzo, P. Tecilla, U. Tonellato, *Chem. Commun.* **2003**, 3026; E. Rampazzo, E. Brasola, S. Marcuz, F. Mancin, P. Tecilla, U. Tonellato, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2687; L. Basabe-Desmonts, J. Beld, R. S. Zimmerman, J. Hernando, P. Mela, M. F. García Parajó, N. F. van Hulst, A. van den Berg, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7293; M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1171.

⁷⁶ V. S.-Y. Lin, C.-Y. Lai, J. Huang, S.-A. Song, S. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11510; D. R. Radu, C.-Y. Lai, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1640; A. B. Descalzo, K. Rurack, H. Weisshoff, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, P. Amorós, K. Hoffmann, J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 184; M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1783; K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, S. Yamanaka, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 1110; K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, S. Yamanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3133; M. Comes, G. Rodríguez-López, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2918; A. B. Descalzo, D. Jiménez, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. Soto, J. El Haskouri, C. Guillem, D. Beltrán, P. Amorós, M. V. Borrachero, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 966; A. B. Descalzo, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. Soto, D. Beltrán, P. Amorós, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2721.

(abierto o cerrado) puede ser controlado, por ejemplo, por la presencia de ciertas especies químicas. Ya han sido estudiados varios sistemas de puertas nanoscópicas supramoleculares; los cuales estaban formados por el acoplamiento de sistemas moleculares y materiales mesoporosos. Estos dispositivos nanoscópicos fueron diseñados como sistemas modelo con el objetivo de liberar determinadas moléculas mediante el uso de mecanismos de modulación fotoquímicos o electroquímicos. Sin embargo, por lo que nosotros sabemos, estas puertas nanoscópicas nunca han sido aplicadas para el desarrollo de métodos de detección y reconocimiento molecular.

La idea general que se plantea es utilizar una puerta molecular híbrida con el propósito de almacenar determinadas moléculas de colorante en el interior de los poros y reconocer determinados analitos a través de la apertura o cierre selectivo de la puerta molecular.

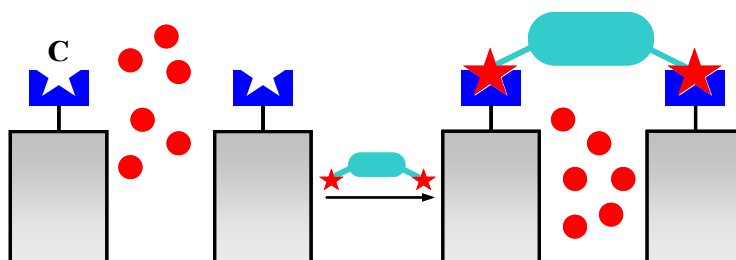
El mecanismo general esbozado en el Esquema.IV.1 conlleva el uso de determinados procesos de reconocimiento molecular acoplados al control del transporte de colorante. Además supone el uso de sólidos con superficies nanoscópicas organizadas en 3D (por ejemplo, los materiales mesoporosos de la familia MCM-41⁷⁷) que han sido funcionalizados selectivamente en la superficie externa con unidades coordinantes para ciertos aniones (denominadas C en el Esquema.IV.1). Para completar el dispositivo de detección, los poros se cargan con un colorante adecuado (representado en el Esquema.IV.1 como puntos rojos).

A partir de este sistema híbrido funcionalizado, se puede contemplar el siguiente planteamiento:

❖ La puerta molecular está abierta liberándose por lo tanto el colorante almacenado en el interior de los poros al exterior. La adición de un anión capaz de formar complejos adecuados con la unidad coordinante C, puede “cerrar la puerta” con lo que se produciría la detección y el reconocimiento del anión-

⁷⁷ (a) R. Casasús, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, J. V. Ros-Lis, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, C. Guillem, J. Latorre, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8612; (b) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature.*, **2003**, *421*, 350; (c) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3385; (d) Q. Yang, S. Wang, P. Fan, L. Wang, Y. Di, K. Lin, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* (e) Hernandez, H.-R. Tseng, J.W. Wong, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3370; (f) T. D. Nguyen, H. R. Tseng, P. C. Celestre, A. H. Flood, Y. Liu, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10029; (g) C.-Y. Lai, B. G. Trewyn, D. M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija, V. S.-Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4451; (h) J. A. Gruenhagen, C. Y. Lai, D. R. Radu, V. S.-Y. Lin, E. S. Yeung, *Appl. Spectrosc.*, **2005**, *59*, 424; (i) S. Giri, B. G. Trewyn, M. P. Stellmaker, V. S.-Y. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5038.

diana mediante la inhibición del proceso de liberación-transporte del colorante desde el interior de los poros a la disolución.



Esquema.IV.1. Representación del proceso de reconocimiento cromofluorogénico de aniones utilizando puertas moleculares nanoscópicas en sistemas híbridos.

Esta situación presentada en el Esquema.IV.1, basada en un control de transporte de masa a nivel nanoscópico, recuerda en cierto modo a los cambios de color/fluorescencia típicos utilizando sensores clásicos cromogénicos o fluorogénicos.

4.2 Objetivos

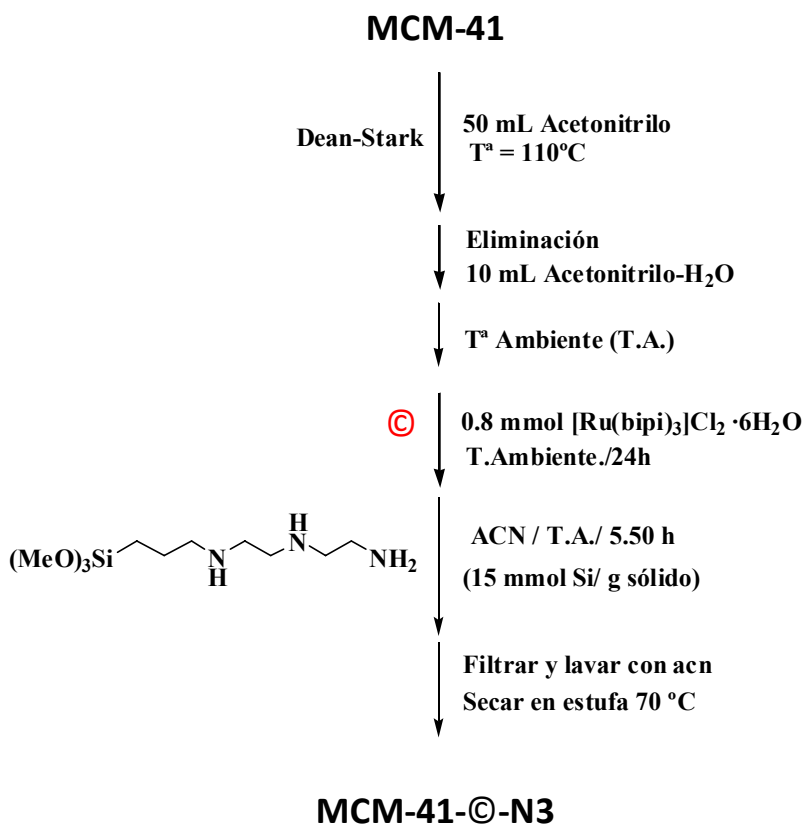
El objetivo principal de este capítulo es demostrar que se pueden desarrollar sondas cromofluorogénicas utilizando sistemas híbridos nanoscópicos conteniendo puertas moleculares. Para ello se realizarán los siguientes pasos:

- Selección del colorante adecuado para cargar y/o almacenar en el sólido.
- Selección de la *funcionalización* exterior del sólido con la unidad coordinante adecuada capaz de formar complejo e interactuar con una serie de analitos (aniones).
- Acoplamiento de los procesos de coordinación selectiva junto los procesos de control de transporte de masa (colorante).
- Estudio del comportamiento de la puerta molecular diseñada en función de la liberación de colorante (parámetro de control) frente al los distintos analitos.

4.3 Síntesis.

En este capítulo nos centraremos en el ejemplo del Esquema.IV.1 que supone el uso de un soporte sólido mesoporoso tipo MCM-41, cargado con moléculas de colorante y funcionalizado con poliaminas (fragmento C en el Esquema.IV.1) que están ancladas selectivamente en la superficie externa del material.

El proceso de preparación del sólido se detalla a continuación en el Esquema.IV.2:



Esquema.IV.2. Esquema de preparación del sólido **MCM-41-©-N3**.

En primer lugar se procede a la síntesis del sólido mesoporoso **MCM-41** (Ver detalles en el Capítulo VI). Para ello, el material se prepara a partir de un precursor hidrolítico inorgánico como es el tetraetilortosilicato (TEOS) y como agente director estructural generador de poros se utiliza el bromuro de

hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Después se elimina el surfactante calcinando el sólido a 550 °C con un programa corto. A continuación el sólido mesoporoso hexagonal ordenado MCM-41 con un diámetro de poro de 2.5 nm se suspende en 50 mL de acetonitrilo anhidro y se calienta a ebullición a 110 °C mediante un montaje tipo “Dean-Stark” para eliminar el agua adsorbida en el sólido mediante destilación azeotrópica. Seguidamente la suspensión se deja enfriar a temperatura ambiente y se adicionan a la suspensión 0.6 g (0.8 mmol) del colorante (©), cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio(II). Con el fin de almacenar en el interior de los poros del sólido la mayor cantidad de colorante (©), la mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. El siguiente paso consiste en la adición de un exceso de 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxisilano (4.3mL, 15.0 mmol) a la suspensión, que se añade manteniendo agitación vigorosa durante 5.50 h. El sólido naranja finalmente obtenido (**MCM-41-©-N3**) se obtuvo mediante filtración, se lava con acetonitrilo y se seca a 70 °C durante 12 h. Como se ha comentado ya en apartados anteriores, después de este proceso de grafting, las poliaminas estarán preferentemente ancladas en la superficie externa de los poros, ya que el interior de los mismos están ocupados por las moléculas de colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$.

4.4 Caracterización de los materiales.

En la Figura.IV.1 se muestra el difractograma de rayos X de polvo de los sólidos: **MCM-41(CTAB)**, **MCM-41** y **MCM-41-©-N3**.

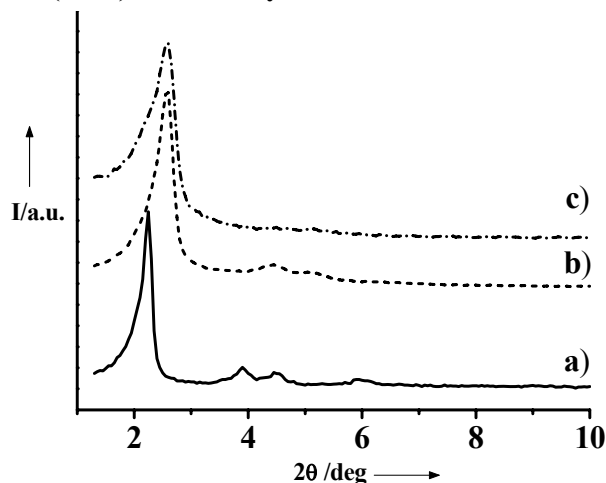


Figura.IV.1. Patrones de difracción de RX de los materiales mesoporosos: a) **MCM-41(CTAB)**, b) **MCM-41 calcinada**, c) **MCM-41-©-N3**.

El difractograma de la muestra silícea de **MCM-41(CTAB)** muestra cuatro picos de reflexión a bajos ángulos típicos de una celda hexagonal que pueden ser indexados como picos de Bragg (100), (110), (200) y (210) con un parámetro de celda a_0 de unos 45.3 Å (espaciado d_{100} de 39.2 Å). Como se puede observar en la Figura 1, se aprecia un importante desplazamiento en el pico de difracción de RX (100) de la *curva b*) correspondiente a la muestra **MCM-41** calcinada, con una contracción de la celda de aproximada de 7 Å. En la Figura 1 la *curva c*) corresponde al diagrama de difracción de RX de la muestra **MCM-41-©-N3**. En este caso la pérdida de las reflexiones (110), (200) y (210) está relacionada probablemente con una disminución del contraste debido al relleno de los poros. Sin embargo, el valor y la intensidad del pico d_{100} en este diagrama muestra claramente que el proceso de carga y funcionalización de la MCM-41 no ha dañado la estructura mesoporosa.

El análisis termogravimétrico del sólido **MCM-41-©-N3** muestran tres pérdidas de peso diferentes. El primer salto, correspondiente al intervalo de temperaturas de entre 25 y 150 °C, está relacionado con la eliminación del disolvente y representa alrededor del 4.6 % de pérdida en peso de la muestra. El segundo salto comprendido entre 150 y 500 °C es debido a la combustión de los grupos orgánicos, y tiene un valor de 19.3 % en peso. Finalmente, el último salto se sitúa en un intervalo de temperaturas de entre 500 y 1000 °C con un valor de 3.2 %, está relacionado con la condensación de los grupos silanoles.

En la Figura.IV.2 se muestran el espectro de IR del sólido **MCM-41-©-N3** y otro del material inicial **MCM-41**.

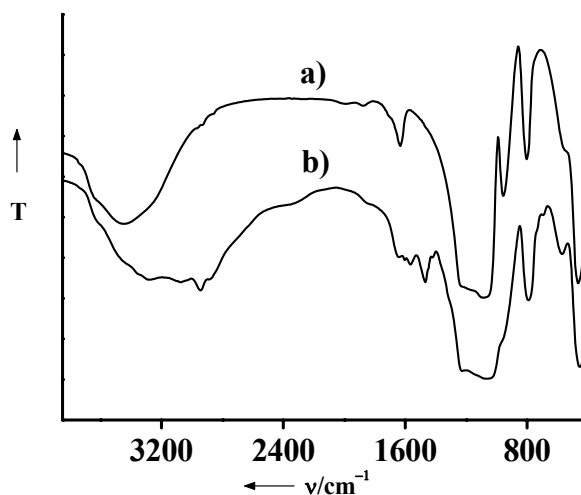


Figura.IV.2. Espectros de infrarrojos de los sólidos: a) MCM-41 calcinada, b) **MCM-41-©-N3**. (T: Transmitancia). en u.a.).

Las bandas dominantes en ambos espectros son debidas mayoritariamente a la matriz de sílice (1250, 1087, 802 y 462 cm^{-1}) y a aquellas vibraciones correspondientes a las moléculas de agua (3420 y 1620 cm^{-1}). Aparte de estas bandas, y teniendo en cuenta los procesos de cargado del colorante y funcionalización, existen otras más pequeñas relacionadas con las especies orgánicas (bipiridina y propildietilentriamina) que se pueden observar en el espectro de **MCM-41-©-N3** cuando se compara con el del material inicial **MCM-41** calcinado. La presencia de grupos aminos fue confirmada con las bandas d_{NH} centradas a 3150 y 1573-1430 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los enlaces nitrógeno-hidrógeno. En la muestra **MCM-41-©-N3** fueron observadas otras bandas importantes a 2900 cm^{-1} que eran debidas a las vibraciones de elongación de los enlaces C-H.

A partir del análisis elemental CHN del sólido **MCM-41-©-N3** conocemos el contenido en materia orgánica de la muestra, siendo este de un 4.1 % en peso de nitrógeno, un 11.4 % de carbono y un 2.7 % en peso de hidrógeno. A partir de estos valores y teniendo en cuenta el residuo de sílice obtenido por análisis termogravimétrico, obtenemos unos valores de 0.05 moles de poliamina por mol de SiO_2 y un valor de 0.02 mol de $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ dentro de los poros por mol de SiO_2 de la matriz. Resumiendo, el sólido final **MCM-41-©-N3** contiene aproximadamente un 7 % en peso de poliamina anclada en el exterior de la superficie y un 10 % en peso de colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ en el interior de los poros.

Continuando con la caracterización, en la Figura.IV.3 se muestra la distribución de poro de la **MCM-41** calcinada y en la Figura.IV.4 se representan las isothermas de adsorción de nitrógeno de los sólidos **MCM-41** y **MCM-41-©-N3** respectivamente. En relación con la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, el material **MCM-41** calcinado (*curva a*) muestra la curva característica típica de de un materia mesoporoso MCM-41: un salto de adsorción a un valor de presiones relativas intermedias ($P/P_0 = 0.3$). Esta curva corresponde a una isoterma tipo IV, en la cual el salto observado puede estar relacionado con la condensación de nitrógeno por capilaridad dentro de los mesoporos. La ausencia de ciclo de histéresis en este intervalo y la distribución estrecha de poro sugiere la existencia de mesoporos cilíndricos uniformes con un tamaño de poro de 2.53 nm y un volumen específico de 0.65 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La aplicación del modelo de BET lleva a un valor de superficie específica total de 1025.4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A partir del valor de DRX del parámetro de la celda a_0 (45.31 Å) y el diámetro de poro, se puede estimar un valor de *espesor de la pared* de unos 20 Å. Por otra parte, las medidas de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para el sólido **MCM-41-©-N3** (*curva b*) resultan casi planas. La ausencia de porosidad y la conservación de la estructura con un ordenamiento hexagonal, proporcionan evidencias directas de la eficacia del cargado con el colorante y los procesos de funcionalización.

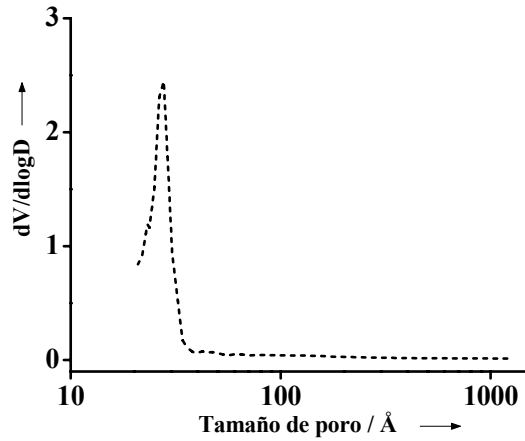


Figura.IV.3. Distribución del tamaño de poro del sólido inicial: MCM-41 calcinada.

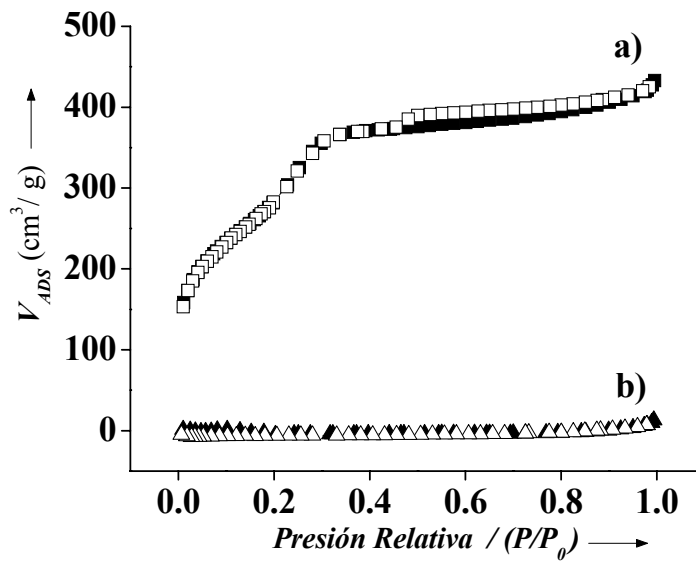


Figura.IV.4. Isothermas de adsorción de nitrógeno de los materiales mesoporosos antes y después de cargar el colorante y funcionalizarlo: a) MCM-41 calcinada, b) MCM-41-©-N3.

En la **Figura.IV.5** y **Figura.IV.6** muestran imágenes de microscopía de transmisión electrónica (TEM) representativas del sólido **MCM-41-©-N3** desde diferentes perspectivas.

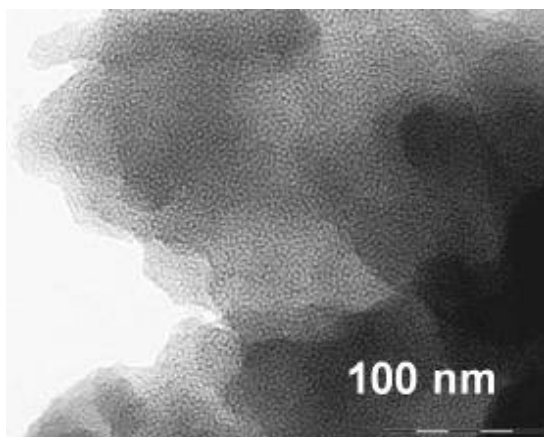


Figura.IV.5. Imagen representativa de TEM obtenida del sólido híbrido: **MCM-41-©-N3**.

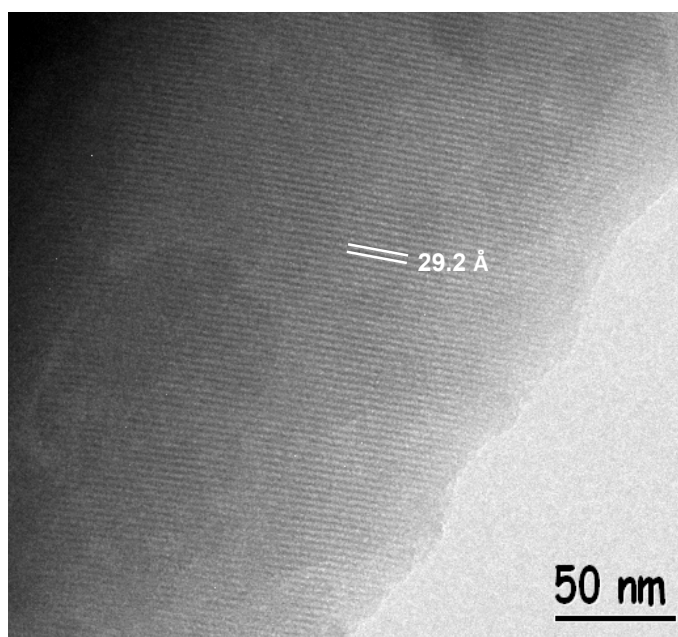


Figura.IV.6 Imagen de TEM del sólido híbrido: **MCM-41-©-N3** (Imagen tomada por Alfonso García-Bennett).

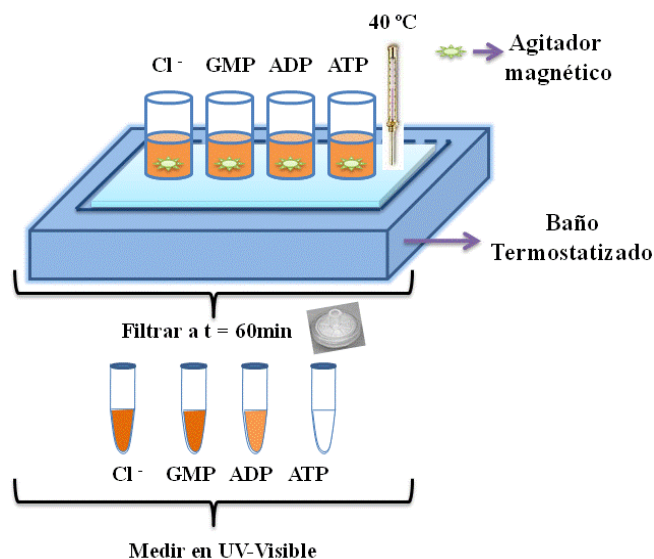
4.5 Resultados y discusión.

La función desempeñada por el sólido **MCM-41-©-N3** (funcionalizado con aminas y cargado con el colorante) como sistema de puertas moleculares nanoscópicas en un sistema híbrido fue probada en agua. En este capítulo mostramos una aproximación nueva que se basa en el uso de puertas moleculares acopladas a procesos de reconocimiento óptico.

4.5.1 Montaje experimental diseñado para el reconocimiento colorimétrico de aniones.

Los nuevos métodos de reconocimiento colorimétrico de aniones usando puertas moleculares nanoscópicas se realizaron de la siguiente forma:

En un experimento típico, 10 mg del sólido (**MCM-41-©-N3**) se suspendieron en 25 mL de una disolución acuosa tamponada y/o ajustada a un pH determinado conteniendo el correspondiente anión ($C_{\text{anión}} = 1 \times 10^{-4}$ M). La suspensión fue agitada durante 60 minutos y termostaticada a 40 °C. Finalmente el sólido se aisló mediante filtración con filtros de jeringa de teflón. La cantidad de colorante liberada en la disolución acuosa fue medida mediante la monitorización de la banda de transferencia de carga de spin permitido metal-ligando ($d-\pi$) del complejo de $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ centrada a 454 nm. (Ver Esquema.IV.2)



Esquema.IV.2. Representación esquemática del procedimiento experimental.

4.5.2 Respuesta del sólido frente a los diferentes aniones. Efecto del pH.

El estudio del sistema de apertura-cierre de las puertas moleculares en el sólido **MCM-41-©-N3** se lleva a cabo a través del seguimiento de la liberación de colorante a diferentes valores de pH.

a) pH ácido.

Los ensayos de liberación $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ llevados a cabo con el sólido **MCM-41-©-N3** a pH 2 en presencia de los aniones cloruro, sulfato, fosfato y ATP se muestran en la Figura.IV.7.

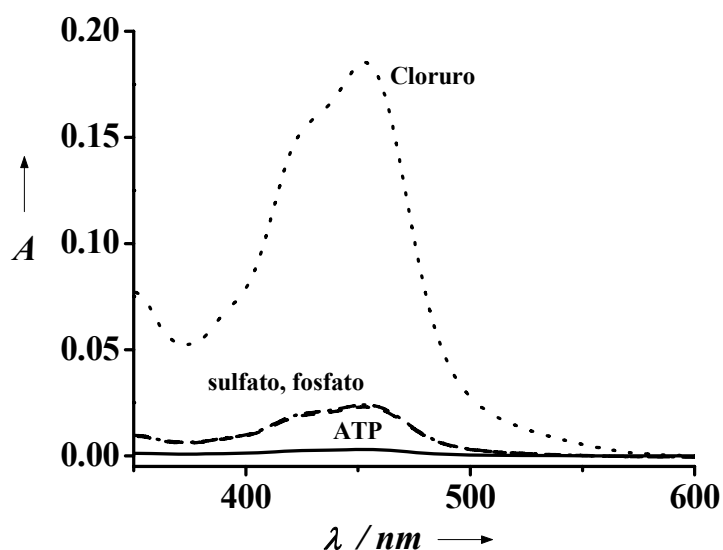


Figura.IV.7. Absorbancia de las disoluciones acuosas que contienen al sólido **MCM-41-©-N3** (10 mg) y diferentes aniones ($1 \cdot 10^{-4}$ M) a pH 2. La banda centrada a 454 nm es debida a la liberación de colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ desde el interior de los poros al seno de la disolución.

Como podemos observar, la puerta molecular está bloqueada completamente cuando se encuentra presente el ATP, algo menos para el sulfato y fosfato, mientras que para el cloruro se produce tan sólo un bloqueo parcial. La respuesta obtenida a pH ácido no es selectiva puesto que la inhibición de liberación de colorante es total en presencia de ATP, pero también existe una inhibición importante en presencia sulfato y fosfato.

b) pH neutro.

El siguiente paso consistió en llevar a cabo los ensayos de liberación de $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ con el sólido **MCM-41-©-N3** a pH neutro (pH 7.8, tamponado con tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) en presencia de diferentes aniones: cloruro, sulfato, fosfato, GMP, ADP y ATP (ver Figura.IV.8).

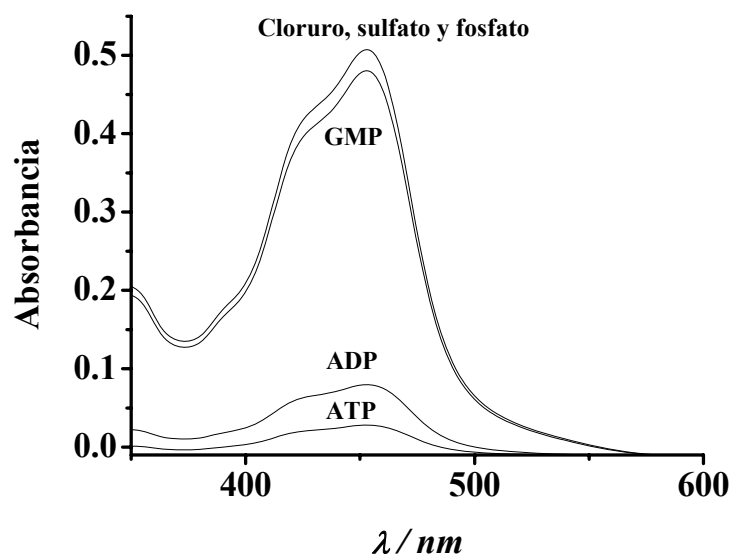
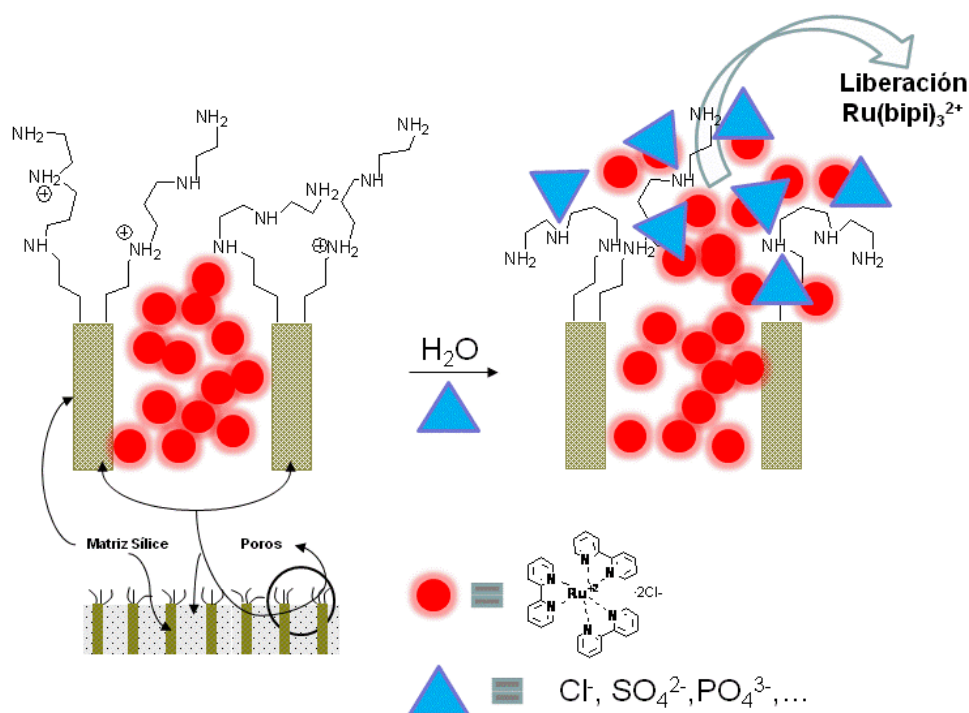


Figura.IV.8. Absorbancia de las disoluciones que contienen al sólido MCM-41-©-N3 (10 mg) y diferentes aniones en agua a pH 7.8 (Tris $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). $C_{\text{aniones}}=10^{-4} \text{ M}$.

Los experimentos llevados a cabo en presencia de: cloruro, sulfato, fosfato en concentraciones $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, muestran una liberación importante de colorante incluso cuando se aumenta la concentración del anión presente por encima de $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. También se realizaron experimentos con otros aniones tales como: fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, acetato, carbonato; no mostrando diferencia alguna en el proceso de liberación entre ellos y en todos los casos, las cinéticas de liberación que se midieron resultaron prácticamente idénticas a las observadas en la Figura.IV.8. Tampoco se observó bloqueo alguno de la liberación del colorante cuando se añadieron a la disolución aniones más grandes como es el caso del guanosin monofosfato (GMP, ver Figura.IV.8). Este hecho puede ser atribuido a la débil coordinación de los aniones ensayados con las poliaminas ancladas en las aperturas de poro.

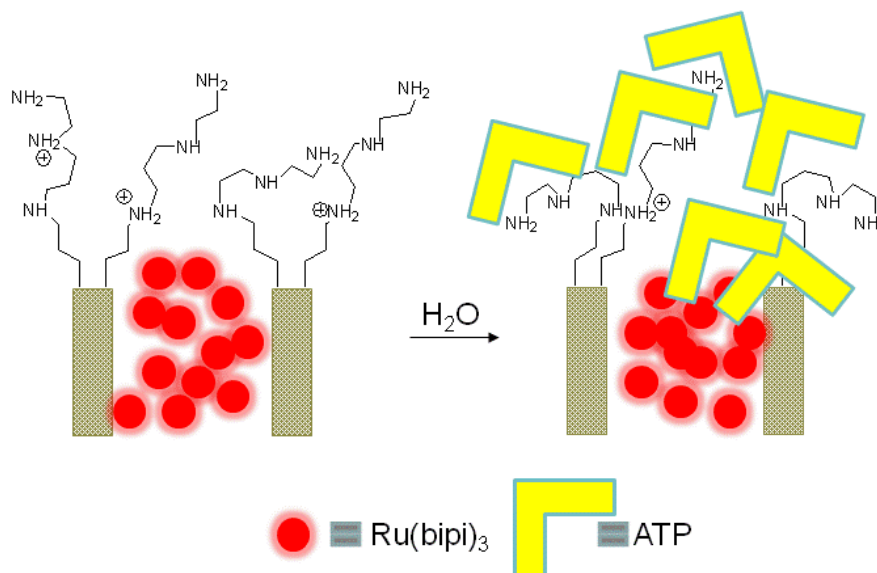
En estas condiciones, el sistema de puertas moleculares puede considerarse como “abierto” (ver Esquema.IV.3). Las aminas que forman la puerta a este valor de pH están parcialmente protonadas, y, por lo tanto, pueden interactuar con los aniones presentes en el medio a través de fuerzas electrostáticas y de interacciones por puentes de hidrógeno⁷⁸. En el caso de tener aniones presentes poco coordinantes, la liberación de colorante se produce instantáneamente, con el consiguiente cambio de color de la disolución.



Esquema.IV.3. Ejemplo del sistema de puertas moleculares “abierto” de los ensayos realizados a pH 7.8 en presencia de aniones como el cloruro, sulfato, fosfato y otros aniones pequeños y poco voluminosos.

⁷⁸ F. Sancenón, A. Benito, J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, J. Soto, *Helv. Chim. Acta.* **2002**, 85, 1505; M. M. G. Antonisse, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1998**, 443; M. E. Huston, E. U. Akkaya, A.W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8735; S. Y. Hong, A.W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3330; D. H. Vance, A.W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9397.

Sin embargo, al introducir aniones más voluminosos como son el ATP y el ADP se observa un comportamiento diferente. Cuando se suspende el sólido **MCM-41-©-N3** en una disolución acuosa tamponada a pH 7.8 y se añade el anión adenosin trifosfato (ATP) en una concentración 10^{-4} M, en los primeros minutos de puesta en contacto, ya se aprecia a simple vista que la disolución permanece prácticamente incolora con el paso del tiempo (ver Figura.IV.8). Este comportamiento nos indica que se ha producido un bloqueo efectivo de la puerta molecular por la interacción del ATP con las poliaminas ancladas en la superficie exterior de los poros (ver Esquema.IV.4). También se observa un comportamiento similar en presencia del anión adenosin difosfato (ADP) en la Figura.IV.8, aunque en este caso sí que se libera algo de colorante a la disolución. En el caso del ADP, la interacción de este anión con las poliaminas y el impedimento que crea a la hora de bloquear la puerta molecular será menor que en el caso anterior del ATP, ya que consta de un grupo fosfato menos en su estructura.



Esquema.IV.4. Ejemplo del sistema de puertas moleculares “cerrado” de los ensayos realizados a pH 7.8 en presencia de aniones voluminosos como son el ATP.

En el Esquema.IV.4 se muestra una representación del mecanismo de puertas moleculares inhibiendo la liberación de colorante y por tanto del proceso de reconocimiento y detección de ATP. También se pueden ensayar otros aniones voluminosos como son el ADP y el GMP. Pero como ya hemos comentado antes en la Figura.IV.8, sólo hay una respuesta selectiva del sólido– inhibición de la liberación del complejo de $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ – para los nucleótidos ATP y ADP, siendo más importante para el ATP.

En la Figura.IV.9 vemos una fotografía tomada de las disoluciones finales con su correspondiente anión, una vez filtradas y dispuestas a ser medidas en el UV-visible para comprobar el grado de liberación o inhibición de colorante.

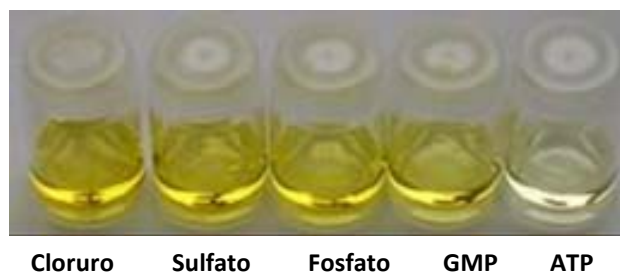


Figura.IV.9. Fotografía del proceso de reconocimiento y detección de ATP. Disoluciones filtradas con diferentes aniones en agua a pH 7.8 (Tris 10^{-3} mol \cdot dm $^{-3}$). $C_{\text{aniones}} = 10^{-4}$ M.

Este comportamiento del sólido **MCM-41-©-N3** tan distinto cuando trabajamos a pH ácido o neutro es debido principalmente al grado de protonación que presentan las poliaminas. A pH 2 la amina debe estar completamente protonadas y la interacción electrostática con los aniones es suficientemente fuerte como para evitar la salida del colorante. En contraste, a pH 7.8 la interacción **MCM-41-©-N3**–anión es más débil porque las aminas no están completamente protonadas y sólo algún anión con unas características específicas es todavía capaz de formar complejos fuertes con las aminas bloqueando el transporte de colorante del interior de los mesoporos al seno de la disolución. El control del pH por tanto, puede modular la interacción sólido–anión y consecuentemente la selectividad de la respuesta final.

Es importante destacar que cuando permanecemos a pH ácido (acidificado con ácido sulfúrico), las aminas del sólido **MCM-41-©-N3** en disolución acuosa estarán completamente protonadas; nuestro sistema de puertas permanecerá cerrado y no se producirá liberación alguna del ión $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$. Como se ha visto en capítulo II, el bloqueo funcional de los poros nanoscópicos está relacionado con la repulsión entre las poliaminas protonadas y las moléculas de colorante, las aminas son empujadas hacia el exterior de los poros en forma de abanico. Además, la interacción de las poliaminas con un gran número de aniones sulfato situados en el exterior de los poros, puede ayudar a cerrar la vía de escape del colorante al exterior de la disolución. En contraste, a pH neutro o ligeramente básico, las aminas ancladas estarán sólo parcialmente protonadas, y los efectos que contribuyen a un cierre del sistema de puertas serán menos pronunciados y habrá

un importante escape o liberación de las moléculas de $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ del interior de los poros a la disolución.

La respuesta cromogénica del sólido **MCM-41-©-N3** está relacionada con la habilidad de las poliaminas protonadas para coordinar fuertemente con los nucleótidos⁷⁹. El grado de coordinación entre las aminas de la puerta en **MCM-41-©-N3** y las moléculas de ATP y ADP es suficientemente bueno como para que incluso a pH neutro en el que las aminas no están completamente protonadas los poros estén bloqueados. Además la fortaleza de la interacción se ve mejorada por el efecto de pre-organización que conlleva anclar las moléculas de poliamina sobre la entrada de los poros de los soportes inorgánicos.

Como se puede observar en la Figura.IV.8, el bloqueo de la puerta no está únicamente relacionado con el tamaño del anión, ya que el anión GMP tiene un volumen similar al ADP pero aún así no es capaz de cerrar la puerta del sólido **MCM-41-©-N3**. De hecho, el bloqueo de la puerta molecular se observa para aniones que forman complejos fuertes con las poliaminas como son $\text{ATP} > \text{ADP} > \text{GMP}$. El reconocimiento colorimétrico del ATP y ADP con respecto al GMP, basado en el uso de “puertas moleculares” no es muy usual y habría sido muy difícil de alcanzar usando sensores químicos clásicos.⁸⁰

El hecho de relacionar el transporte de colorante que tiene lugar desde el interior de los poros de los sólidos híbridos mesoporosos al seno de la disolución y la coordinación con determinados aniones, nos ha permitido utilizar esta relación como método de detección de aniones. Hasta la fecha, este planteamiento nunca había sido usado anteriormente y muestra un gran potencial de aplicación con respecto al campo de los receptores clásicos. Así, por ejemplo, se pueden modificar fácilmente: el tamaño de poro del material, la naturaleza de la puerta molecular mediante el uso de otras unidades coordinantes de aniones y las propiedades del colorante que hemos cargado en el sólido para usarlo como indicador de la señal.

⁷⁹ M.W. Hosseini, A. J. Blacker, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 596; H. Fenniri, M.W. Hosseini, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta.* **1997**, *80*, 786; M. T. Albelda, M. A. Bernardo, E. García-España, M. L. Godino-Salido, S. V. Luis, M. J. Melo, F. Pina, C. Soriano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1999**, 2545; M. T. Albelda, J. Aguilar, S. Alves, R. Aucejo, P. Díaz, C. Lodeiro, J. C. Lima, E. García-España, F. Pina, C. Soriano, *Helv. Chim. Acta.* **2003**, *86*, 3118.

⁸⁰ F.Sancenón, A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, M. A. Miranda, J. Soto, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2640; S. C. McCleskey, M. J. Griffin, S. E. Schneider, J. T. McDevitt, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1114; C. Yin, F. Gao, F. Huo, P. Yang, *Chem. Commun.* **2004**, 934; C. Li, M. Numata, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6371.

Estos resultados, junto con otros recientemente estudiados,⁸¹ ofrecen nuevas aplicaciones en el uso de los sólidos mesoporosos 3D funcionalizados basados en el uso de conceptos “hetero-supramoleculares”.

4.6 Conclusiones.

Al finalizar este capítulo podemos decir que, considerando la dificultad que plantea la detección y determinación de especies aniónicas en medios acuosos, la aplicación de los materiales híbridos desarrollados utilizando las llamadas “puertas moleculares” nos ha permitido alcanzar resultados muy interesantes entre los que cabe destacar:

❖ La aplicación por primera vez de un concepto innovador: cómo los sistemas de puertas moleculares nanoscópicos (materiales mesoporosos funcionalizados que contienen poliaminas) pueden ser usados para el diseño y desarrollo de nuevos sistemas de detección y reconocimiento de aniones.

❖ El diseño de materiales híbridos en los que se controla la liberación de una especie colorante mediante la utilización de “puertas moleculares” nos ha permitido combinar dicha liberación con reacciones de coordinación con determinados aniones. Esta estrategia la hemos aplicado para el desarrollo de nuevos métodos para la detección de aniones.

❖ En concreto, la utilización de “puertas moleculares” nos ha permitido el reconocimiento colorimétrico del ATP y ADP respecto al GMP. Teniendo en cuenta que esta diferenciación es muy difícil de alcanzar utilizando sensores químicos clásicos, la aproximación utilizada en este trabajo puede ser considerada muy eficiente y novedosa.

⁸¹ A. B. Descalzo, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5924.

CAPÍTULO: V.

Materiales híbridos mesoporosos

**3D con doble funcionalidad:
detección y absorción de Hg^{+2} .**

5. CAPÍTULO: V. Materiales híbridos mesoporosos 3D con doble funcionalidad detección y adsorción de mercurio (II).

5.1 Introducción

El desarrollo industrial no sólo ha aportado riquezas a la humanidad, sino también ha llevado implícito un aumento de la contaminación, mediante la liberación indiscriminada de metales pesados⁸² y otros contaminantes al medio ambiente⁸³. Uno de los metales pesados contaminantes más importantes es el mercurio. El desarrollo de sistemas selectivos es de vital importancia si hablamos de cationes contaminantes, como es el caso del Hg⁺². Su toxicidad es peligrosa para el medio ambiente⁸⁴, pero también se puede convertir en un problema serio de salud pública si se contaminan los acuíferos. A pesar de los intentos de reducir su producción⁸⁵ y uso, el mercurio todavía puede ser encontrado fácilmente en muchos productos químicos de uso cotidiano como pinturas, equipamiento electrónico, baterías, catalizadores, y subproductos de minería.

Los aspectos más importantes a destacar en el tratamiento de metales son las fuentes de identificación, la determinación del metal en cuestión, la valoración del riesgo que presenta y su eliminación. La determinación de mercurio puede realizarse de dos formas, o bien se recoge la muestra, se realiza un tratamiento previo en laboratorio y se mide mediante técnicas convencionales como la absorción atómica. O bien, la medición se realiza in situ mediante sensores ópticos o electroquímicos⁸⁶. Una alternativa es el desarrollo de métodos cromo-

⁸² R.P. Mason, W. F. Fitzgerald, F. M. M. Morel, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58, 3191. O. Lindqvist, *J. Power Sources* **1995**, 57, 3.

⁸³ L. D. Hylander, M. Meili, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2005**, 35, 1.

⁸⁴ Q.R. Wang, D. Kim, D.D. Dionysiou, G.A. Sorial, D. Timberlake, *Environ. Pollut.* **2004**, 131, 323. G.M. Dias, G.C. Edwards, *Hum. Ecol. Risk Assess*, **2003**, 9, 699.

⁸⁵ L. D. Hylander, *Water Air Soil Pollut.* **2001**, 125, 331.

⁸⁶ I. Oehme, O. S. Wolfbeis, *Mikrochim. Acta* **1997**, 126, 177. R. Martínez-Máñez, J. Soto, J. M. Lloris, T. Pardo, *Trends Inorg. Chem.* **1998**, 5, 183. I. Palchetti, G. Marrazza, M. Mascini, *Anal. Lett.* **2001**, 34, 813. X. M. Meng, L. Liu, Q. X. Guo, *Progr. Chem.* **2005**, 17, 45. X. D. Xie, D. Stueben, Z. Berner, *Anal. Lett.* **2005**, 38, 2281. L. Xu, R. Yuan, Y.-Q.

fluorogénicos utilizables en el análisis rápido in situ a tiempo real sin la intervención de personal cualificado. En el caso particular de los sensores ópticos, la parte activa es un colorante indicador que responde al analito mediante un cambio de color o fluorescencia. En los últimos veinte años se ha producido un creciente interés en el desarrollo y diseño de sensores químicos moleculares para metales, siendo tales sondas capaces de correlacionar la presencia de determinados analitos de interés con la variación de ciertas propiedades espectroscópicas como cambios de fluorescencia o de color. Sin embargo, en este campo existen todavía ciertos aspectos que no han sido convenientemente abordados. Hay un volumen substancial de estudios recientes en el desarrollo de sondas moleculares cromo- o fluorogénicas con el objetivo de avanzar y mejorar en los métodos de la detección de Hg(II)^{87, 88}. Muchos de ellos se basan en el uso de la aproximación⁸⁹ denominada “*unidad coordinante-unidad indicadora*”: cuando un determinado receptor está unido (mediante enlaces covalentes o no) a otra agrupación química que es capaz de transformar el evento de la coordinación molecular en una señal macroscópica fácilmente medible. La mayoría de los sensores químicos existentes para la detección de mercurio utilizan esta aproximación clásica utilizando medidas de fluorescencia.⁹⁰ A diferencia, existen muchos menos ejemplos de detección colorimétrica⁹¹ de Hg(II) en muestras acuosas. Sin embargo, uno de los inconvenientes de este tipo de sondas moleculares para mercurio es su

Chai, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 440. V. K. Gupta, S. Chandra, H. Lang, *Talanta* **2005**, 66, 575. S. S. M. Hassan, W. H. Mahmoud, A. H. K. Mohamed, A. E. Kelany, *Anal. Sci.* **2006**, 22, 877.

⁸⁷ J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, F. Sancenón, J. Soto, M. Spieles, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5183.

⁸⁸ A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, R. Radeglia, K. Rurack, J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3418. F. Sancenón, R. Martínez-Máñez, J. Soto, *Chem. Commun.* **2001**, 2262. K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 968.

⁸⁹ K. Rurack, U. Resch-Genger, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 116. B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 3. A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515. R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4419.

⁹⁰ R.R. Avirah, K. Jyothish, D. Ramaiah, *Org. Lett.* **2007**, 9, 121. E.M. Nolan, M. E. Racine, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2742. Z. Wu, Y. Zhang, J. S. Ma, G. Yang, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3140. Y. Zhao, Z. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9988. J. Wang, X. Qian, *Chem. Commun.*, **2006**, 109.

⁹¹ D. Jiménez, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. V. Ros-Lis, J. Soto, A. Benito, E. García-Breijo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2393; D. Jiménez, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1257. J.V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, F. Sancenón, J. Soto, M. Spieles, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5183. F. Sancenón, R. Martínez-Máñez, J. Soto, *Chem. Commun.*, **2001**, 2262.

aplicabilidad real. Además, por ejemplo, muchos de estos sistemas estudiados no son solubles en agua y en algunos casos los fluoroionóforos una vez se unen a iones metálicos dan reacciones inespecíficas de quenching de fluorescencia.

Recientemente y en un intento de solucionar todos estos problemas, se ha estudiado el uso de la aproximación⁹² del *dosímetro químico*. La idea es buscar reacciones químicas altamente específicas (generalmente irreversibles) inducidas por una molécula (anión o catión) y que estuvieran asociadas a un cambio en la intensidad de la emisión fluorescente o de color del producto. La mayoría de los dosímetros químicos estudiados para mercurio usan reacciones de eliminación de azufre. Por ejemplo, la desulfuración⁹³ de sitios reactivos tales como iminotioureas, tioureas, tiosemicarbácidas, 1,3-ditiol-2-tiona, o tioamidas suelen estar acopladas con reacciones que informan de la presencia de mercurio con un cambio de fluorescencia. Teniendo en cuenta la atractiva idea del dosímetro químico y al mismo tiempo continuando la búsqueda de ensayos colorimétricos sencillos, nuestro grupo de investigación ha estado recientemente⁹⁴ trabajando en un protocolo basado en la reacción de desulfuración inducida por la presencia de mercurio que lleva a la formación de un compuesto azul fuertemente coloreado derivado de la escuaridina.

Hasta este momento la mayoría de los sensores y dosímetros químicos para el reconocimiento de Hg⁺² investigados presentaban una característica común: la detección tenía lugar en disolución (fase homogénea). De forma alternativa, se ha estudiado el uso de sistemas cromo-fluorogénicos soportados en estructuras inorgánicas. El uso de sistemas inorgánicos ofrece ventajas adicionales, como por ejemplo:

- La transparencia óptica en la zona del visible e inercia química de la sílice, por lo que se disminuyen las interferencias en el proceso de medida.
- El anclaje de grupos cromo-fluorogénicos a la sílice, evita su pérdida en el disolvente.
- Las reacciones tienen lugar en fase heterogénea, se aumenta de la estabilidad del centro sensor.

⁹² M.-Y. Chae, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9704.

⁹³ K. C. Song, J. S. Kim, S. M. Park, K.-C. Chung, S. Ahn, S.-K. Chang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3413. Y.-K. Yang, K.-J. Yook, J. Tae, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16760. B. Liu, H. Tian, *Chem. Commun.* **2005**, 3156. M. Matsushita, M. M. Meijler, P. Wirsching, R. A. Lerner, K. D. Janda, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4943. G. Zhang, D. Zhang, S. Yin, X. Yang, Z. Shuai, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2005**, 2161. G. Hennrich, W. Walther, U. Resch-Genger, H. Sonnenschein, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 641.

⁹⁴ Ros-Lis, J.V.; Marcos, M.D.; Martínez-Mañez, R.; Rurack, K.; Soto, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4405.

- Fácil manipulación de los sistemas de ensayo (kits).
- Posibilidad de usar los sensores químicos en cualquier disolvente.

Por otra parte, la eliminación del mercurio y de otros metales pesados requiere materiales altamente adsorbentes⁹⁵. Han sido empleados diferentes materiales para la eliminación de mercurio, incluyendo polímeros, materiales orgánicamente modificados vía sol-gel y citosan^{96, 97}. En la última década, después de los trabajos pioneros de Liu y Pinnavaia^{98, 99} dedicados a la eliminación de mercurio, los materiales híbridos mesoporosos han sido objeto de estudio en este campo. A pesar de los avances en realizados en estos dos campos, en este capítulo presentamos por primera vez, ya que hasta la fecha no hay estudios realizados de este tipo, el desarrollo de materiales capaces de desempeñar una doble funcionalidad de detección y eliminación de metales pesados y/o contaminantes al mismo tiempo sobre un mismo material.

La elección del sensor y soporte de forma adecuada, permitiría el desarrollo de materiales poli-funcionales capaces de realizar diferentes funciones a la vez y no sólo de reconocimiento, sino también de adsorbente. De hecho, la investigación desarrollada a continuación fue llevada a cabo con el convencimiento de que la combinación de los conceptos relacionados con los sensores químicos y los sólidos preorganizados podría brindar funciones complementarias en relación a la mejora del proceso de reconocimiento y eliminación para determinados iones de interés medioambiental.

5.2 Objetivos

⁹⁵ S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, D. D. Adrian, *Water Res.* **1999**, *33*, 2469. A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens, *Chemosphere* **2004**, *56*, 91. M. Gavrilescu, *Eng. Life Sci.* **2004**, *4*, 219.

⁹⁶ D. A. Atwood, M. K. Zaman, *Struct. Bond.* **2006**, *120*, 163.

⁹⁷ C. Sun, R. Qu, C. Ji, Q. Wang, C. Wang, Y. Sun, G. Cheng, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 188. A. Khan, F. Mahmood, Y. Khokhar, S. Ahmed, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 1014. R. S. Vieira, M. M. Beppu, *Water Res.* **2006**, *40*, 1726. G. Wu, Z. Wang, J. Wang, C. He, *Anal. Chim. Acta* **2007**, *582*, 304. Y.-H. Chang, C.-F. Huang, W.-J.Hsu, F.-C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 2896.

⁹⁸ X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science* **1997**, *276*, 923. J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 161. X. Chen, X. Feng, J. Liu, G. E. Fryxell, M. Gong *Sep. Sci. Technol.* **1999**, *34*, 1121.

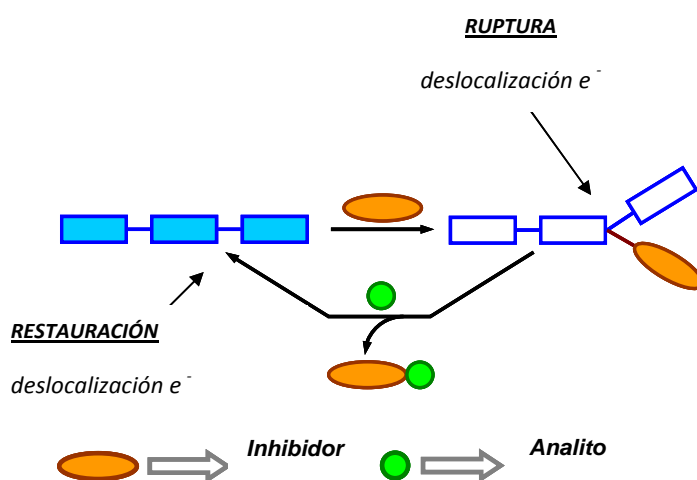
⁹⁹ L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 500.

Basándonos en estos conceptos, en este capítulo presentaremos:

- ❖ Estudio del diseño de nuevos materiales sensores para la detección cromofluorogénica de Hg⁺² en disoluciones acuosas usando sólidos mesoporosos tipo MCM-41.
- ❖ Síntesis de dosímetros químicos para el reconocimiento de Hg⁺² en fase heterogénea.
- ❖ Mejora del papel desempeñado por el soporte, no sólo en cuestión de resultados colorimétricos en presencia del catión metálico sino en relación a la posibilidad del uso del sólido como material adsorbente que permita la eliminación de Hg⁺² del medio.

5.3 Diseño del material sensor.

5.3.1 Protocolo general.



Esquema.V.1. Protocolo general de determinación de Hg⁺².

En una primera parte, vamos a estudiar el diseño del protocolo colorimétrico para el reconocimiento de Hg^{+2} , contando con las ventajas favorables de la aproximación del dosímetro químico. En el Esquema.V.1 se muestra el método general seguido para el diseño del reactivo cromo-fluorogénico para la detección de mercurio.

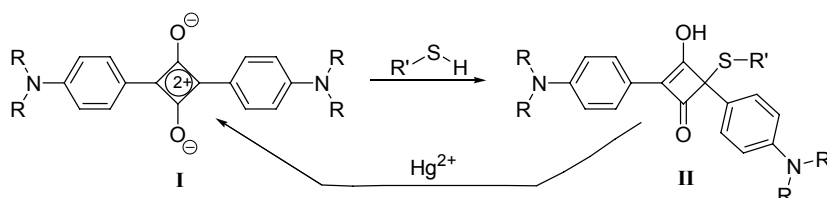
La preparación del *dosímetro químico* consiste en la selección y el uso de un colorante adecuado que en un primer paso de síntesis se desactiva (*off*), mediante una reacción de adición que tiene lugar entre el colorante y otra molécula que actuará como inhibidor espectroscópico. Una vez el colorante está pasivado, el dosímetro químico es completamente incoloro y no-fluorescente. El protocolo de sensing tiene lugar cuando el analito en cuestión reacciona con el “inhibidor” y se produce la restauración del colorante en modo activado (*on*) con la consecuente aparición del color y la fluorescencia. Mediante una elección adecuada del colorante y del inhibidor es posible el diseño selectivo de protocolos de reconocimiento para la detección de un determinado analito. La ventaja importante de este método es el cambio tan espectacular de color y fluorescencia. De hecho, éstos son verdaderos sistemas de señalización “alarma”, en comparación con las variaciones o cambios menores de una banda de absorción o emisión ya existente, observadas en sensores químicos donde se usan unidades coordinantes-unidades indicadoras.

5.3.2 Reacción indicadora.

Este nuevo procedimiento puede ser aplicado para el reconocimiento cromo-fluorogénico selectivo de cationes Hg^{+2} en ambientes acuosos. El sensor químico diseñado se muestra en el Esquema.V.2. Como colorante de partida se ha usado una estructura tipo escuaridina (**I**). Las escuaridinas son indicadores cromo-fluorogénicos¹⁰⁰ atractivos muy efectivos para el desarrollo de los sensores químicos. Están formadas por un anillo central de cuatro miembros, electrón deficiente, que está anclado a dos unidades anilínicas sustituidas en posiciones 1,3.

¹⁰⁰ P. T. Snee, R. C. Somers, G. Nair, J. P. Zimmer, M. G. Bawandi, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13320. V. S. Jisha, K. T. Arun, M. Hariharan, D. Ramaiah, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6024. N. Nizomov, Z. F. Ismailov, S. N. Nizamov, M. K. Salakhitdinova, A. L. Tatars, L. D. Patsenker, G. Khodjaye, *J. Mol. Struct.* **2006**, *788*, 36. W. Pham, R. Weissleder, C. H. Tung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3659. E. U. Akkaya, S. Turkyilmaz, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4513. K. G. Thomas, K. J. Thomas, S. Das, M. V. George, *Chem. Commun.* **1997**, 597.

Las escuaridinas normalmente muestran una banda muy intensa de absorción ($\log \epsilon > 5$) a longitudes de onda elevadas y rendimientos cuánticos también elevados incluso en entornos acuosos¹⁰¹.



Esquema.V.2. Diseño del dosímetro químico usando una estructura tipo escuaridina (R normalmente es una cadena alquílica).

Recientemente se han estudiado protocolos de reconocimiento con el uso de escuaridinas para la detección de especies aniónicas, catiónicas y neutras. La estructura de la escuaridina se pasiva con el inhibidor espectroscópico (tiol) dando lugar al producto de adición **II**, un derivado sin color debido a la ruptura de la deslocalización electrónica. Por otra parte cuando el compuesto **II** se encuentra en presencia de mercurio (Hg^{+2}), éste reacciona con el azufre del tiol y se recupera de nuevo el colorante, apareciendo el color azul característico de la escuaridina (ver Esquema.V.1). Esta aproximación para la detección de mercurio ha sido publicada recientemente en una comunicación¹⁰²; el proceso de reconocimiento de detección cromo-fluorogénico de Hg^{+2} se producía mediante la liberación del colorante, inducido por la presencia del metal usando tiras de ensayos.

5.3.3 Combinación de propiedades: detección y adsorción.

En una segunda parte y basándonos en esta aproximación de dosímetro químico hemos intentando desarrollar materiales sensores fácilmente utilizables con propiedades adsorbentes, capaces de eliminar mercurio de la disolución y almacenarlo en su interior.

¹⁰¹ C.Cornelissen-Gude, W.Rettig, R. Lapouyade, *J. Phys. Chem. A.*, **1997**, *101*, 9673. W. C. Dirk, W. C. Herndon, F. Cervantes-Lee, H. Selnau, S. Martínez, P. Kalamegham, A. Tan, G. Campos, M. Vélez, J. Zyss, I. Ledoux, L. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2214. P. V. Kamat, S. Das, G. Thomas, M. V. George, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 195. K.-Y Law, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 5184.

¹⁰² J. V. Ros-Lis, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, K. Rurack, J. Soto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4405.

En este capítulo se presenta el diseño y la síntesis de un sólido mesoporoso 3D conteniendo escuaridina, denominado **UVM-7(SH2)-Sq** para la detección cromogénica y adsorción del catión Hg^{+2} . Hemos contado con todas y cada una de las propiedades de la familia de materiales mesoporosos “MCM-41” como son: soportes tridimensionales (3D) con una distribución homogénea de poro entre 2-3 nm, elevada superficie¹⁰³ específica (1000 m²/g), excelentes propiedades adsorbentes; fácil funcionalización con una gran variedad de grupos funcionales¹⁰⁴. Concretamente, hemos trabajado dentro de la familia de los materiales mesoporosos tipo MCM-41 con los sólidos denominados “UVM-7”. Estos constan de las características anteriormente nombradas y además están formados por partículas nanométricas que se unen formando conglomerados micrométricos que dan lugar a una importante porosidad textural en el rango del los 40 a 70 nm lo que favorece la difusión de especies activas a través del sólido¹⁰⁵. Por el hecho de comparar diferentes estructuras silíceas, también se ha sintetizado un material análogo con un tamaño micrométrico de partícula MCM-41 denominado **MCM-41(SH2)-Sq**.

El “inhibidor espectroscópico” escogido es un grupo tiol que presenta gran afinidad tanto por el colorante escogido como por el metal. Estos grupos tiol (-SH) juegan un papel muy importante en el material sensor final; ya que anclados a la estructura silícea mediante un reactivo alcoxisilano, presentan diferentes propiedades según sea el grado de funcionalización final conseguido, y el tipo de sólido o estructura funcionalizada seleccionada.

¹⁰³ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck., *Nature*, **1992**, 359, 710. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D Schmitt, C.T.–W.Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.

¹⁰⁴ A.P. Wright, M.E. Davis, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3589. G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3102. A.Stein, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 763.

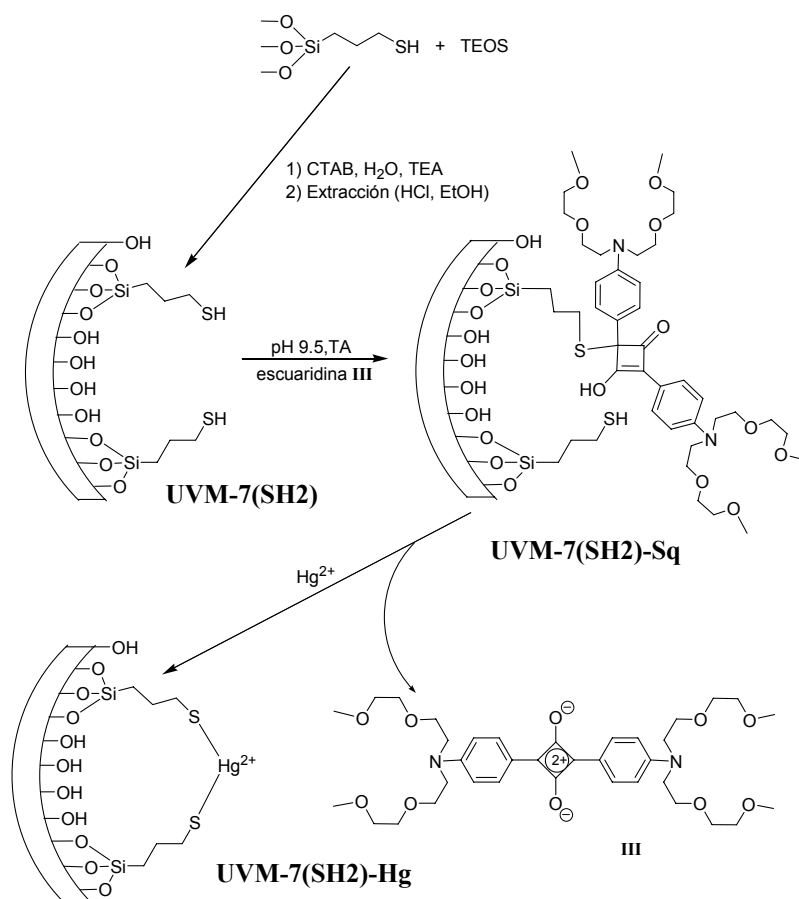
¹⁰⁵ J. El Haskouri, D. Ortiz de Zárate, C. Guillem, J. Latorre, M. Caldés, A. Beltrán, D. Beltrán, A.B. Descalzo, G. Rodríguez-López, R. Martínez-Mañez, M.D. Marcos, P. Amorós, *Chem. Commun.*, **2002**, 330.

5.4 Síntesis de los materiales.

La ruta preparativa del material sensor de Hg⁺² denominado **UVM-7(SH2)-Sq** se muestra en el Esquema.V.3. En el primer paso se prepara, vía co-condensación, un sólido mesoporoso funcionalizado con un 5 % de tioles, utilizando en su preparación: mercaptopropiltrietoxisilano (MPTS) junto con trietanolamina, tetraetilortosilicato y bromuro de cetiltrimetilamonio como agente director estructural (ver Capítulo Experimental VI). El sólido mesoestructurado se pone a reflujo en HCl 1M en etanol toda la noche para eliminar el surfactante del interior de los poros y el posible exceso de tiol, obteniendo así el sólido **UVM-7(SH2)**.

El paso siguiente consiste en hacer reaccionar este sólido con el derivado de escuaridina **III** en una mezcla acetonitrilo: agua 1:5 tamponada a pH 9.3 con CHES 0.01M. La reacción conduce a una completa decoloración de la suspensión. La elección de un pH ligeramente básico favorece la reacción entre el compuesto **III** y los grupos tiol anclados en el sólido. El carácter nucleófilo del átomo de azufre aumenta como consecuencia de la desprotonación del grupo tiol ($pK_a^{RSH/RS^-} \approx 9-10$) y por tanto la reacción entre el tiol y la escuaridina es más rápida que a pH neutro. La reacción de adición del grupo tiol al colorante produce la formación de un derivado tipo 2,4-bis(4-dialquilaminofenil)-3-hidroxi-4-alkilsulfanilciclobut-2-anona (**PAS: Producto Adición eScuridina**) anclado a la matriz de sílice. El sólido resultante **UVM-7(SH2)-Sq** fue entonces filtrado, lavado y secado. Comparando con el Esquema.V.1, aquí el sólido **UVM-7(SH2)** actúa como el “*inhibidor espectroscópico*”, que conduce al sensor o dosímetro químico **UVM-7(SH2)-Sq**. El Esquema.V.3 también se muestra el comportamiento esperado por el material poli-funcional cuando entra en contacto con disoluciones acuosas de Hg⁺². El sólido **UVM-7(SH2)-Sq** por una parte secuestra el mercurio de la disolución dando lugar al sólido **UVM-7(SH2)-Hg** y por otra, regenera el colorante **III** y lo libera¹⁰⁶ a la disolución dando lugar a la aparición del color azul típico y a la fluorescencia, como veremos más adelante.

¹⁰⁶ D. Ramaiah, I. Eckert, K. T. Arun, L. Weidenfeller, B. Epe, *Photochem. Photobiol.* **2002**, 76, 672. D. Ramaiah, I. Eckert, K. T. Arun, L. Weidenfeller, B. Epe, *Photochem. Photobiol.* **2004**, 79, 99–104. E. Arunkumar, N. Fu, B. D. Smith, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4684.



Esquema.V.3. Ruta preparativa del material sensor de Hg²⁺.

Al mismo tiempo con el objetivo de poder comparar el papel que juega la topología del material mesoporoso en el sólido **UVM-7(SH₂)-Sq**, se preparan tres materiales siguiendo el mismo procedimiento de síntesis, pero variando el tipo de soporte como es el caso de la MCM-41 denominado el sólido **MCM-41(SH₂)-Sq**, la sílica gel denominado el sólido **G(SH)-Sq** y finalmente el humo de sílice como fuente de silicio (SiO₂), denominando el material **H(SH)-Sq**.

La síntesis del material **MCM-41(SH₂)-Sq** con un tamaño micrométrico de partícula tipo MCM-41, se realiza siguiendo el mismo procedimiento de síntesis que el sólido **UVM-7(SH₂)-Sq** (ver Capítulo VI).

La ruta preparativa de las dos sílices comerciales 2D: sílica gel (tamaño micrométrico) y humo de sílice (tamaño nanométrico) se realiza de un modo similar al sólido **UVM-7(SH2)-Sq**. El procedimiento seguido en la síntesis del sólido **H(SH)-Sq** es el siguiente: en un primer paso se hace reaccionar el humo de sílice (**H**) con un exceso de mercaptopropiltrióxido de silicio en tolueno anhidro durante 3 horas, obteniendo así el sólido denominado **H(SH)**, que fue filtrado y lavado durante 24h con CH₂Cl₂ para eliminar el exceso de tiol. Este sólido se puso a reaccionar con la escuaridina **III** para dar lugar al material correspondiente **H(SH)-Sq**. Este sólido sería el análogo a **UVM-7(SH2)-Sq** pero con una superficie local plana (2D) ya que no contiene una estructura mesoporosa.

5.5 Caracterización de los materiales sensores.

Los sólidos fueron caracterizados siguiendo los procedimientos estándar habituales. Los espectros de difracción de RX de los sólidos híbridos **UVM-7(SH2)**, **UVM-7(SH2)-Sq**, y **UVM-7(SH2)-Hg** se muestran en la ver Figura.V.1. Como se puede observar, los tres sólidos presenta un pico de difracción intenso aproximadamente centrado a $2\theta = 2^\circ$ que es característico de los materiales sintetizados con ayuda de agentes directores estructurales.

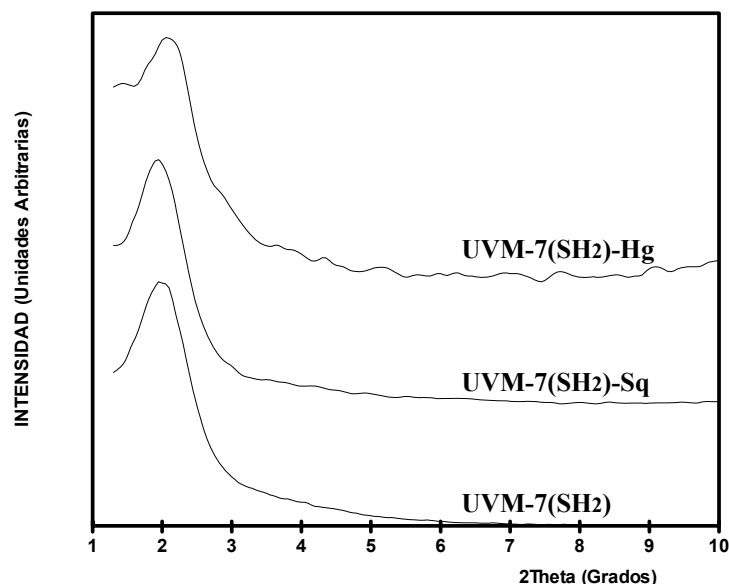


Figura.V.1. DRX de polvo para los sólidos: **UVM-7(SH2)**, **UVM-7(SH2)-Sq** y **UVM-7(SH2)-Hg**.

No se aprecian cambios importantes en los espectros de difracción, lo cual nos indica que los pasos consecutivos realizados en estas síntesis no afectan en gran medida la matriz de sílice mesoporosa.

En relación con el sistema de poros, la estructura de carácter bimodal de los sólidos tipo UVM-7 puede apreciarse a través de medidas de TEM y porosimetría. La Figura.V.2 muestra una imagen representativa del sólido **UVM-7(SH2)** (derecha), en la que se puede apreciar la organización típica del sistema bimodal de poros y su arquitectura nanoparticulada; y otra del sólido **MCM-41(SH2)** (izquierda) donde podemos observar el tamaño micrométrico de sus partículas.

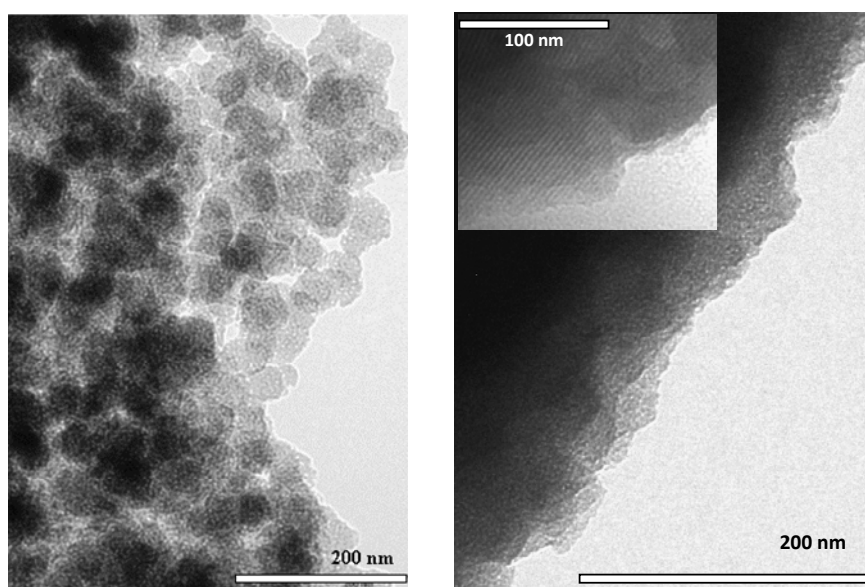


Figura.V.2. Imágenes representativas de TEM de los sólidos: **UVM-7(SH2)** (izquierda) y **MCM-41(SH2)** (derecha).

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (ver Figura.V.3) muestran la tendencia esperada para esta clase de sólidos mesoporosos. La isoterma del sólido inicial **UVM-7(SH2)** muestra dos saltos bien diferenciados. El primero, a presiones relativas intermedias ($0.2 < P/P_0 < 0.6$), debido a la condensación del N_2 por capilaridad dentro de los mesoporos. La ausencia de ciclo de histéresis en este intervalo y una distribución estrecha de tamaño de poro sugieren la existencia de poros cilíndricos uniformes. En este primer salto, los valores que se obtuvieron para el diámetro y volumen de poro fueron 2.37 nm y $0.39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente. El segundo salto que se presenta a presiones relativas más altas, corresponde al llenado de los poros texturales de mayor tamaño originados por la unión entre partículas. En este caso las curvas muestran ciclo de histéresis y una distribución

ancha de poro. Se obtiene un valor de $0.99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para el volumen del poro de mayor tamaño y un diámetro de 39.6 nm. Para los sólidos restantes, en la Tabla.V.1 se muestran los valores correspondientes a área superficial específica, calculada a partir de los datos de la isoterma con un tratamiento de los datos tipo BET¹⁰⁷, y a volumen de tamaño de poro, calculado a partir del método matemático BJH¹⁰⁸.

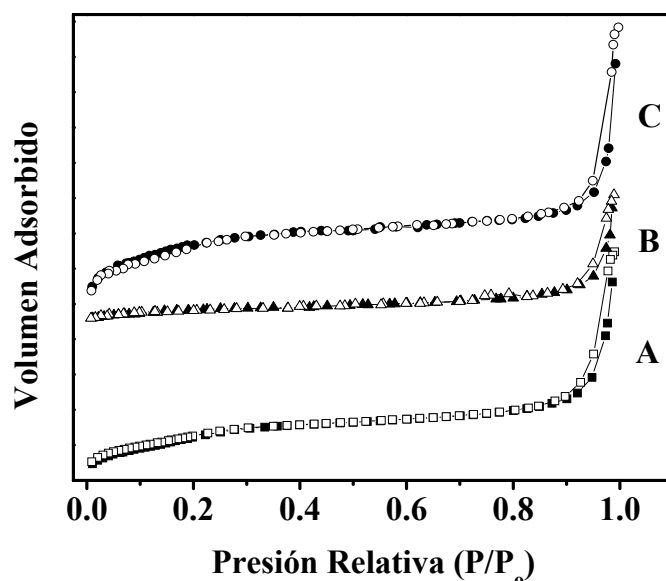


Figura.V.3. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los sólidos A) UVM-7(SH2), B) UVM-7(SH2)-Sq y C) UVM-7(SH2)-Hg.

Cuando comparamos estos valores con un material tipo UVM-7 no funcionalizado (volumen y diámetro de mesoporo: 2.97 nm, $0.98 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; volumen y diámetro de poro textural: 66.5 nm, $1.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), resulta evidente que el elevado grado de funcionalización de UVM-7(SH2) produce una reducción de ambos tipos de poros, tanto los texturales como los mesoporos.

¹⁰⁷ S Brunauer, P.H Emmet, E.Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.

¹⁰⁸ E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P Halenda. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.

Tabla.V.1. Valores de superficie específica BET, volumen de poro y tamaño de poro calculados a partir de los datos de adsorción- desorción de N₂ para algunos materiales.

	S_{BET} (m^2g^{-1})	$V_{\text{text}}^{\text{b}}$ (cm^3g^{-1})	$D_{\text{text}}^{\text{b}}$ (nm)	$V_{\text{meso}}^{\text{c}}$ (cm^3g^{-1})	$D_{\text{meso}}^{\text{c}}$ (nm)
UVM-7^d	1075	1.42	66.5	0.98	2.97
UVM-7(SH2)	596	0.99	39.6	0.39	2.37
UVM-7(SH2)-Sq	177	0.64	40.7	0.11	– ^e
UVM-7(SH2)-Hg	626	0.81	46.6	0.41	2.52
G(SH)-Sq	389	0.52	5.4	–	–
MCM-41(SH2)	444	–	–	0.28	2.50
MCM-41(SH2)-Sq	149	–	–	0.10	– ^e

^a $P/P_0 = 0.6$ es el valor tomado como límite para separar el llenado de los poros mesoporosos del llenado de los poros texturales.

^b Volumen (V) y diámetro (D) del poro textural.

^c Volumen (V) y diámetro (D) del mesoporo.

^d Valores tomados a partir de la ref. 107

^e Valor no apreciable.

En el caso del sólido **UVM-7(SH2)-Sq (B)**, el cual contiene adicionalmente el producto de adición de la escuaridina **III** con el grupo tiol, no se observa el primer salto de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ correspondiente al llenado de los mesoporos, debido sin duda a la gran saturación de los poros con las unidades de PAS, aunque el poro textural permanece intacto (volumen y diámetro del poro textural: 40.7 nm, 0.64 cm³ g⁻¹). En el caso del sólido **UVM-7(SH2)-Hg (C)**, al coordinarse el mercurio con los grupos tiol se produce la liberación de la escuaridina y por tanto esto se refleja claramente en los datos de porosimetría, donde se observa la apertura del mesoporo con la recuperación del diámetro y volumen de poro casi similares a los iniciales de la **UVM-7(SH2)**. En el caso de los materiales micrométricos tipo MCM-41 podemos observar un comportamiento análogo al de la UVM-7.

Los espectros de IR de los sólidos **UVM-7(SH2)** y **H(SH)** muestran las características esperadas: intensas bandas debidas a la matriz de sílice (1250, 1087, 802, 462 cm⁻¹), las vibraciones de las moléculas de agua (3420 y 1620 cm⁻¹) y las vibraciones debidas a los enlaces C-H de las moléculas orgánicas ancladas a la pared a 2954-2850 cm⁻¹, siendo más intensas las bandas en la **UVM-7(SH2)**. Sin embargo la presencia de los grupos tiol no ha podido ser detectada por esta técnica ya que las absorciones debidas a las vibraciones de los grupos H-S-CH₂ dan lugar a bandas muy débiles.

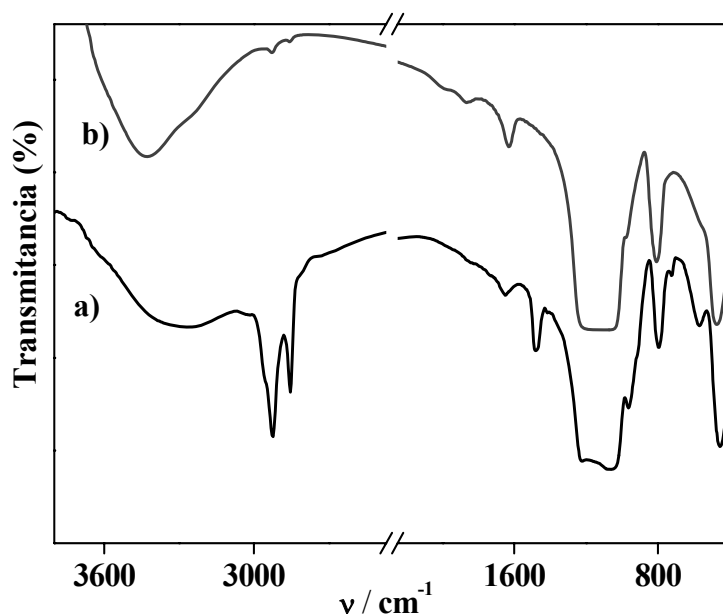


Figura.V.4. Espectros de IR para a) UVM-7(SH2) y b) H(SH) diluidos con KBr (2mg de muestra en 100 mg de KBr).

Un asunto importante a la hora de llevar a cabo este estudio es proporcionar a los sólidos sintetizados de la suficiente cantidad de escuaridina (grupos PAS) en la superficie de la sílice. Como vemos en el Esquema.V.3 la reacción de anclaje de los grupos PAS tiene lugar mediante la reacción de los grupos tiol del sólido con una disolución de la escuaridina III. Para el caso del sólido **UVM-7(SH2)**, se han probado diferentes concentraciones de escuaridina y la concentración óptima fue obtenida en las siguientes condiciones:

300 mg de material en 120 ml de acetonitrilo:agua 1:5 v/v a pH 9.3 (CHES 0.01M) con un 1.3 mL de una disolución de 1.5 mM de III. Asumiendo que se produce la decoloración de la escuaridina y que sólo es debida a la reacción con los tioles, podemos calcular la cantidad de grupos PAS anclados en la superficie de un sólido determinado (ver Tabla.V.2). La carga total de grupos PAS fue ajustada mediante la velocidad de “consumo” de III y la ausencia de color residual en el sólido. Para el sólido **UVM-7(SH2)-Sq**, la cantidad óptima de III no corresponde con la máxima cantidad posible de carga, ya que nuestra intención es sintetizar un material reutilizable y evitar la adsorción de escuaridina sin reaccionar en los poros. Este último punto es un factor importante a considerar, ya que el hecho de existir moléculas residuales de escuaridina sin reaccionar en el sólido, puede dar lugar a señales falsas positivas en solución. Adicionando las mismas cantidades

que al sólido **UVM-7(SH2)**, el sólido **MCM-41(SH2)** no es capaz de decolorar completamente la disolución azul de escuaridina. En la Tabla.V.2 podemos ver la máxima cantidad de carga de PAS (y óptima) que corresponde al sólido **MCM-41(SH2)**. Para los materiales **H(SH)-Sq** y **G(SH)-Sq**, se prepararon dos materiales para cada uno de ellos: a) uno con la misma cantidad de escuaridina III usada para **UVM-7(SH2)-Sq** y b) otro con cinco veces más el colorante III.

Una característica importante a considerar es, que a pesar de tener una misma presencia de grupos SH, el sólido **UVM-7(SH2)-Sq** contiene mayor cantidad de grupos PAS en su forma optimizada que el sólido **MCM-41(SH2)** en su máxima carga, 0.01 frente a 0.002 mmol PAS por gramo de SiO₂. Para entender la diferencia de carga en ambos materiales mesoporosos, es importante recordar dos características importantes. La primera es que **UVM-7(SH2)-Sq** y **MCM-41(SH2)-Sq** tienen diferente naturaleza a escala nanométrica. Mientras que el derivado de UVM-7 consta de partículas nanométricas, el sólido tipo MCM-41 está formado por partículas de tamaño micrométrico. Esto implica que la longitud del poro es más corta para **UVM-7(SH2)** comparado con **MCM-41(SH2)**, unos pocos nanómetros frente a varios micrómetros. El segundo importante punto está relacionado con el tamaño de la escuaridina III (aproximadamente 25 Å), ya que es lo suficientemente grande como para bloquear los poros parcialmente (ver Tabla.V.1). Este último punto está en concordancia con los estudios publicados a cerca de anclaje post-síntesis de los materiales mesoporosos, el cual conduce al anclaje dentro de los poros pero cerca de las entradas de poro cuando se trata de moléculas voluminosas. Ambas características, tanto el bloqueo parcial de los grupos PAS y la diferencia de la longitud de los poros, apoyan la diferencia existente en el número de grupos PAS anclados en **UVM-7(SH2)-Sq** y **MCM-41(SH2)-Sq**, siendo mucho mayor la carga de grupos PAS en el derivado UVM-7.

El grado de funcionalización obtenido en los sólidos **UVM-7(SH2)**, **UVM-7(SH2)-Sq** y **UVM-7(SH2)-Hg** fue determinado por análisis elemental y termogravimétrico. A partir del contenido elemental de C, H, N, y S, se determinó la carga de mercaptopropil y de los grupos PAS para los diferentes materiales en milimoles por gramo de SiO₂ (mmol/g SiO₂), usando la *ecuación.1*:

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

donde $\Delta W_i \%$ ($i = N, S, C$) es el porcentaje en peso de carbono, nitrógeno y azufre, M_i es el correspondiente peso atómico, y n es el número correspondiente de átomos en cada molécula. $\Delta W_{SiO_2} \%$ es el contenido de SiO₂ inorgánica en porcentaje en peso.

A partir de estos estudios y cálculos realizados se observó un claro aumento de materia orgánica del sólido **UVM-7(SH2)** al sólido **UVM-7(SH2)-Sq** debido a la reacción del primer sólido con el derivado de la escuaridina. En la Tabla.V.2 están reflejados los contenidos de materia orgánica expresados en milimoles de tiol y grupos PAS por gramo de SiO₂.

Tabla.V.2. α_{TIOL} y α_{PAS} expresado en mmol por gramo SiO₂ de Tiol y PAS; distancias estimadas entre los inter-grupos de los materiales preparados.

	% S (g S/100 g sólido)	Tiopropil ^a (mmol g ⁻¹ SiO ₂)	PAS ^a (mmol g ⁻¹)	β_{tiol} ^b (tiol nm ⁻²)
UVM-7-(SH2)	2	0.94	–	0.52
UVM-7(SH2)-Sq	2	0.95	0.01	0.53
UVM-7(SH2)-Hg	2	0.93	–	0.52
G(SH)-Sq	2	0.75	0.01	0.90
MCM-41(SH2)	2	0.89	–	0.53
MCM-41(SH2)-Sq	2	0.87	0.002	0.53

^a Grupos tiol y PAS en mmol por gramo de sílice.

^b Moléculas de tiol por unidades de superficie.

Tanto los valores de tiopropil como los de PAS son valores promediados a partir materiales obtenidos en sucesivas repeticiones del procedimiento de síntesis diseñado. Además, cabe destacar que en sólidos poli-funcionalizados como **UVM-7(SH2)-Sq**, habitualmente es muy difícil obtener valores fiables del contenido orgánico debido a la presencia de errores sistemáticos relacionados con la extracción incompleta del surfactante, la condensación de una indeterminada cantidad de grupos silanol durante la descomposición térmica del análisis en los estudios termogravimétricos, la posible condensación con grupos silanol de EtOH procedente del disolvente con grupos silanoles, etc.

Los sólidos **UVM-7(SH2)-Sq** y **MCM-41(SH2)-Sq** contienen un 2% en peso de S. Como se aprecia en la Tabla.V.2 los experimentos llevados a cabo muestran un aumento en el contenido de materia orgánica debido a la reacción de los sólidos **UVM-7(SH2)** y **MCM-41(SH2)** con el colorante **III**, pero se mantiene constante el número de tioles por gramo de sílice. Los sólidos **UVM-7(SH2)** y **MCM-41(SH2)** contienen un 0.94 mmol y 0.89 mmol de grupos tiol por gramos de sílice, respectivamente. Este contenido permanece constante en el sólido **UVM-7(SH2)-Sq** (0.95 mmol/g SiO₂) y **MCM-41(SH2)-Sq** (0.87 mmol/g SiO₂) y también cuando el material actúa como adsorbente de mercurio en el sólido **UVM-7(SH2)-Hg** (0.93 mmol/g SiO₂). Esto indica que no existe un deterioro significativo de los grupos tiol durante la utilización del sólido **UVM-7(SH2)-Sq** como material sensor. En el caso de la reacción de **UVM-7(SH2)** con el derivado de la escuaridina **III** para dar **UVM-7(SH2)-Sq**, consiste en la formación de un

derivado PAS anclado al sólido a través de la formación de a un puente –S– (ver Esquema.V.3). A partir de los análisis elementales y termogravimétricos se calculó una carga de PAS de 0.01 mmol/g SiO₂ en el material sensor **UVM-7(SH2)-Sq**.

Teniendo en cuenta estos contenidos y el valor específico de superficie de la estructura mesoporosa de la UVM-7, los cálculos para obtener el promedio de recubrimiento de la superficie (β_A en grupos por nm²) por parte de los grupos tiol para los sólidos **UVM-7(SH2)**, **UVM-7(SH2)-Sq** y **UVM-7(SH2)-Hg** fue calculado (ver Tabla.V.2) usando la *ecuación.2*:

$$\beta = \alpha_A \times 10^{-3} \times S^{-1} \times 10^{-18} \times N_A = \alpha_A \times S^{-1} \times 602.3 \quad (2)$$

Donde α_A es el contenido de grupos tiol (mmol/g SiO₂), S es la superficie específica del material blanco sin funcionalizar (m² g⁻¹) **UVM-7** o **MCM-41** y N_A es el número de Avogadro. A partir de la *ecuación.2* se calculó un recubrimiento de la superficie aproximado de 0.52 grupos “tiol” por nm² para los sólidos **UVM-7(SH2)** y **MCM-41(SH2)** resultando la inter-distancia media tiol-tiol ($1/\sqrt{\beta}$) de estos sólidos de 13.7 Å.

5.6 Resultados e interpretación.

5.6.1 Detección de Hg⁺².

En primer lugar vamos a estudiar el material sensor **UVM-7(SH2)-Sq**. Como ya hemos visto en el apartado anterior este sólido está compuesto por un soporte silíceo mesoporoso tipo UVM-7 en el cual se encuentran anclados derivados de 2,4-bis(4-dialquilaminofenil)-3-hidroxi-4-alkilsulfanilciclobut-2-enona (PAS), ver Figura.V.5. La transformación del derivado de escuaridina intensamente coloreado en un producto PAS completamente incoloro es consecuencia de la adición del grupo tiol al anillo escuaríco de cuatro miembros. Esta adición induce la ruptura de la deslocalización electrónica en la estructura de la escuaridina y la subsiguiente formación de dos sub-cromóforos independientes y electrónicamente separados por un átomo de carbono con hibridación sp³. Además, se ha estudiado recientemente el anclaje de escuaridinas a soportes de silicio¹⁰⁹ dando lugar a sólidos de color azul intenso con una absorción de banda centrada a 620 nm. Sin embargo, el espectro de UV-Vis del sólido **UVM-7(SH2)-Sq** muestra una banda muy débil en la región del UV que corresponde con los dos sub-

¹⁰⁹ M. Comes, M.D Marcos, R. Martínez-Mañez,; M.C .Millán, J.V. Ros-Lis, F. Sancenón, J. Soto, L.A. Villaescusa, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2162.

cromóforos; esto es, las unidades de dialquilanilina y de dialquilaminofenihidroxi-4-alquilsulfanilciclobut-2-enona. Por tanto, la ausencia de absorción en la zona del visible nos da evidencias de que no existe escuaridina adsorbida en la superficie del sólido **UVM-7(SH2)-Sq** durante su proceso de preparación.

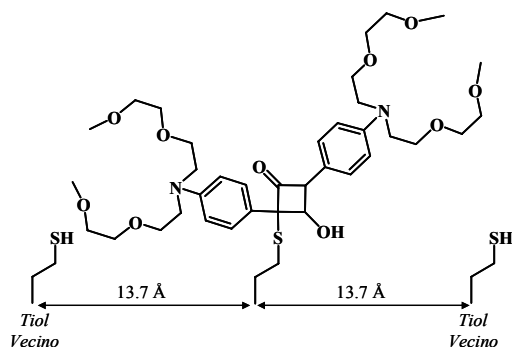


Figura.V.5. Representación esquemática de la molécula de PAS.

La detección de Hg²⁺ mediante el material sensor cromo-fluorogénico **UVM-7(SH2)-Sq** se realizó del modo siguiente. En un experimento típico fueron añadidos 5 mg de **UVM-7(SH2)-Sq** a disoluciones que contenían 1×10^{-3} mol dm⁻³ del metal correspondiente (Fe⁺³, Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺², Cd⁺², Pb⁺²,...) en disoluciones de 5 mL de acetonitrilo:agua 1:1 v/v a pH 3. No se usó agua pura para mejorar la solubilidad del derivado de la escuaridina a elevadas concentraciones de mercurio. Sin embargo, cabe destacar que se podría usar agua pura en aquellos experimentos donde la concentración de metal sea baja y por tanto, la liberación de colorante no vaya a ser muy elevada. Después de dos minutos de reacción, el sólido fue filtrado y se midió la absorbancia de la disolución resultante. En estudios preliminares, ya se mostraba que cuando se adicionaban disoluciones de Hg²⁺ a **UVM-7(SH2)-Sq** se producía un cambio de color muy significativo, de incoloro a azul intenso, con la aparición de una nueva e intensa banda de absorción centrada a 642 nm característica de la escuaridina (ver Figura.V.6). Además la disolución también mostraba una fluorescencia importante. Este reconocimiento dual de Hg²⁺ por parte del sensor (cromo-fluorogénico) está de acuerdo con la reacción descrita en el Esquema.V.3. La respuesta tanto cromogénica como fluorogénica es importante, y además la zona espectral en la que son encontradas, el visible lejano, es una región donde normalmente las interferencias debidas a la absorción de la matriz o a la autofluorescencia de la muestra son especialmente bajas.

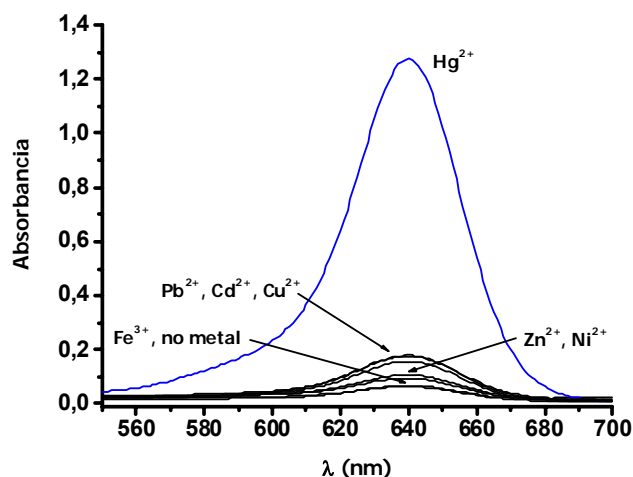


Figura.V.6. Espectro de absorción de diferentes disoluciones de cationes metálicos ($C_{\text{metal}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) a pH 3.0 en contacto con el sólido **UVM-7(SH2)-Sq** en acn: agua 1:1 v/v.

También el cambio hiper-batocrómico dramático inducido por el mercurio una vez se libera la escuaridina **III** permite una detección directa del Hg^{2+} a simple vista usando procedimientos relativamente sencillos.

La coordinación de los grupos tiol también puede tener lugar con otros cationes metálicos; por tanto la reactividad del sólido **UVM-7(SH2)-Sq** se probó también con otros metales como Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{3+} . Los resultados se muestran en la Figura.V.6. Existe una respuesta selectiva para el Hg^{2+} , mientras que otros cationes metálicos tiofílicos como el Pb^{2+} y el Cd^{2+} sólo inducen una liberación de colorante muy pequeña a concentraciones elevadas de metal (1 mM). Los otros cationes apenas dan señal. El material sensor también permanece sin respuesta en presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos y en presencia de aniones que normalmente se encuentran en el agua como cloruros, carbonatos, sulfatos y fosfatos.

La Figura.V.7 muestra la liberación del colorante observada para el sólido **UVM-7(SH2)-Sq** en función de cantidades crecientes de Hg^{2+} . Existe una notable respuesta cromogénica del sólido mesoporoso **UVM-7(SH2)-Sq** en presencia de Hg^{2+} en un amplio rango de concentraciones con un límite de detección aproximado de 0.1 ppm usando una determinación colorimétrica que puede ser incluso mejorada, utilizando la respuesta de fluorescencia del sensor.

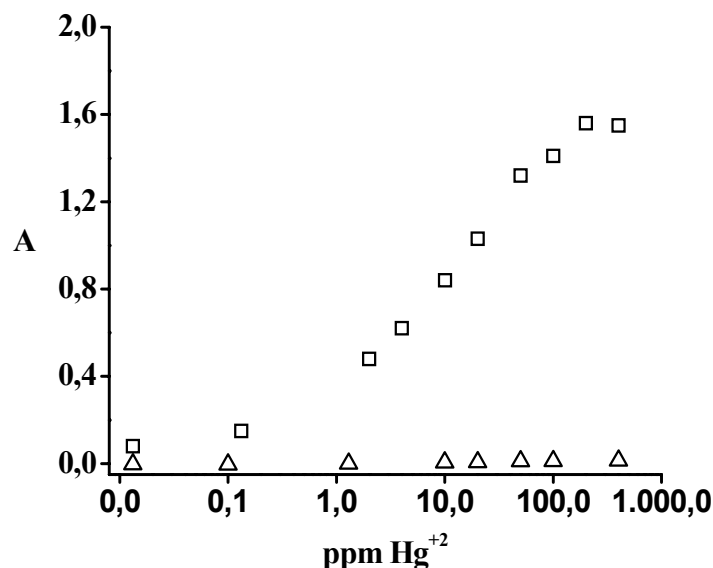


Figura.V.7. Absorbancia a 642 nm en acn:agua 1:1 v/v de disoluciones de concentración creciente de Hg⁺² a pH 3 en contacto con los sólidos UVM-7(SH2)-Sq (cuadrado) y H(SH)-Sq (triángulo).

5.6.2 Absorción de Hg⁺².

También se han llevado a cabo estudios sobre la transformación del material sensor UVM-7(SH2)-Sq cuando reacciona con el Hg⁺², es decir, cuando desempeña un papel de material adsorbente. Con el propósito de la caracterización, se preparó el sólido UVM-7(SH2)-Hg mediante la reacción del UVM-7(SH2)-Sq con una cantidad estequiométrica de Hg⁺² para obtener el sólido (Hg:S) 1:2 (Ver Capítulo VI).

A partir de datos de análisis elemental y termogravimétricos se observó, como indicamos anteriormente, que el número de mmol de grupos tiol por gramo de SiO₂ en el UVM-7(SH2)-Sq y UVM-7(SH2)-Hg permanece inalterado indicando que la reacción del UVM-7(SH2)-Sq con el Hg⁺² tiene lugar mediante la absorción del catión de mercurio de la disolución y la liberación del derivado de la escuaridina anclada del interior del poro al seno de la disolución acuosa. En relación con la funcionalización de la materia orgánica, el contenido de N y C aumenta significativamente del sólido UVM-7-SH al UVM-7(SH2)-Sq, lo que está en concordancia con la formación del derivado de PAS, mientras que la adición de Hg²⁺ a UVM-7(SH2)-Sq reduce la presencia de N casi hasta cero, indicando una

liberación casi total de la escuaridina **III** a la disolución. Esta disminución tan drástica en la cantidad de materia orgánica se refleja también en el cambio que experimenta la estructura mesoporosa; por ejemplo, el sólido **UVM-7(SH2)-Hg** recupera las características típicas de los mesoporos, un diámetro de 2 nm que en el caso del **UVM-7(SH2)-Sq** se habían perdido (ver Tabla.V.1).

Siguiendo el Esquema.V.3 (ir a la página 149) hemos hecho el estudio a nivel mesoscópico de la ruta preparativa del material sensor de Hg^{2+} (**UVM-7(SH2)**, **UVM-7(SH2)-Sq** y **UVM-7(SH2)-Hg**), observándose en todo momento que se mantiene la estructura típica de los sólidos tipo UVM-7 en las medidas de RX, TEM, y las isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Sin embargo estas técnicas de caracterización no nos dan información a la hora de evaluar el mecanismo propuesto de formación del complejo Hg^{2+} -ditiolato propuesto en el Esquema.V.3. Para elucidar este mecanismo hemos estudiado los espectros de Raman de los sólidos **UVM-7(SH2)-Sq** y **UVM-7(SH2)-Hg**, como se ven en la Figura.V.8.

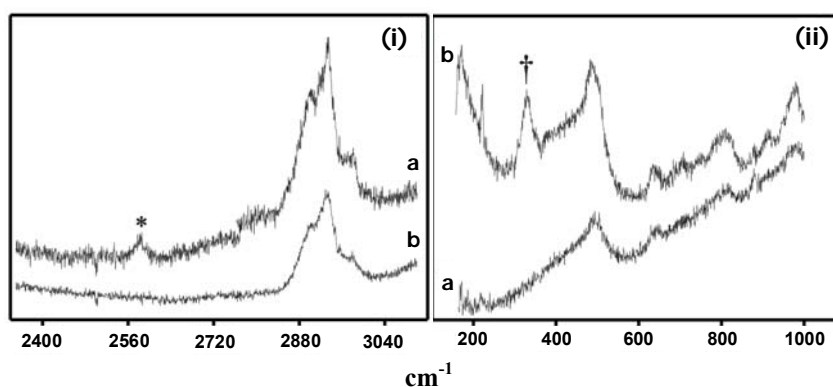


Figura.V.8. Espectros de Raman de alta (i) y baja (ii) energía para los sólidos: **UVM-7(SH2)-Sq** (a) y **UVM-7(SH2)-Hg** (b); Vibraciones: * $\nu(\text{S-H})$ y † $\nu(\text{S-Hg})$.

Como se puede ver en la Figura.V.8, hemos delimitado dos zonas espectrales características:

- Alrededor de 2500 cm^{-1} donde se observan las vibraciones de elongación de los grupos tiol S-H sin ningún tipo de interacción.
- Entre $180\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, donde se observan el típico espectro de Raman activo para las vibraciones de elongación de los grupos Hg-S, para Hg(II) y tiolatos tanto en disolución como en estado sólido.

El espectro de Raman de la Figura.V.8 para el sólido **UVM-7(SH2)-Sq** muestra una banda pequeña sobre 2580 cm^{-1} , confirmando la presencia de grupos SH libres. Sin embargo, esta banda desaparece después de la reacción con Hg^{+2} . Por tanto, como se proponía en el Esquema.V.3, todos los grupos tiol en el sólido

UVM-7(SH2)-Hg permanecen unidos a Hg⁺². Por otro lado, en el espectro de Raman de baja energía (ver Figura.V.8. (ii)) podemos ver para este sólido **UVM-7(SH2)-Hg** una banda característica a 328 cm⁻¹ correspondiente a la formación del complejo¹¹⁰ -S-Hg-S- (Hg⁺²:tiol = 1:2). La posición de los modos de elongación del enlace Hg-S depende del número de coordinación del mercurio, y únicamente aquellos átomos que están fuertemente enlazados al mercurio con una longitud media de enlace < 0.28 nm, influyen de forma significativa en los modos de vibración. Por tanto la formación de los complejos Hg⁺²-ditiolato es compatible ya que la distancia promedio a la que se encuentran los grupos tiol-tiol es de 13.7 Å. Además la superficie cóncava dentro de los mesoporos debe favorecer la formación de los complejos Hg⁺²-ditiolato debido a la reducción de distancias entre los grupos tiol.

5.6.3 Importancia de la estructura porosa en el proceso de sensing.

Para completar el estudio se realizó la investigación del papel que desempeñan los soportes mesoporosos en el proceso del reconocimiento¹¹¹ molecular. De este modo podríamos considerar que los sólidos mesoporosos no solamente actúan como soportes inocentes, sino que por otra parte también podrían jugar un papel importante en procesos de reconocimiento mejorando así algunas propiedades de los sistemas diseñados. Para ello y en un intento de demostrar dichas propiedades se procedió a realizar un estudio comparativo entre **UVM-7(SH2)-Sq** y a dos sólidos denominados **G(SH)-Sq** y **H(SH)-Sq**. Son sólidos análogos a **UVM-7(SH2)-Sq** pero usando como soporte inorgánico: gel de sílice-**G(SH)-Sq** y humo de sílice- **H(SH)-Sq**. Este tipo de sílices constan de una superficie específica menor a la que presentan los materiales mesoporosos, aproximadamente de 500 m²g⁻¹ para el gel de sílice y 200 m²g⁻¹ para el humo de sílice.

Aunque el contenido en S por gramo de SiO₂ que presentan los sólidos **G(SH)-Sq** (0.75 mmol/g SiO₂) y **H(SH)-Sq** (0.14 mmol/g SiO₂) es mucho menor que el de **UVM-7(SH2)-Sq** (0.95 mmol/g SiO₂), este último sólido tiene una superficie específica mucho mayor que ambos (UVM-7: 1000 m²g⁻¹) y por tanto, si puede ser comparable la densidad superficial de los tioles entre los sólidos. Los valores que presentan son del mismo orden para **UVM-7(SH2)-Sq** (0.53 mmol

¹¹⁰ a) G. G. Hoffmann, W. Brockner, I. Steinfatt, Inorg. Chem. 2001, 40, 977; b) P. Biscarini, E. Foresti, G. Pradella, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 953.

¹¹¹ A.B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5924.

S/nm²) y **H(SH)-Sq** (0.44 mmol S/nm²); y un valor un poco mayor para **G(SH)-Sq** (0.90 mmol S/nm²). En la Figura.V.7 se muestra la respuesta del derivado del humo de sílice **H(SH)-Sq** comparada con la que muestra el **UVM-7(SH2)-Sq** en función de la concentración de Hg²⁺. Como se puede apreciar, la respuesta del sólido **H(SH)-Sq** es muy débil o casi nula, prácticamente no cambia en presencia de mercurio incluso añadiendo un exceso de catión metálico. Análogamente también se observó que el sólido **G(SH)-Sq** tampoco respondía a la presencia de mercurio y otros cationes metálicos.

Aunque no se pueden excluir otras explicaciones, la diferencia de respuesta que presentan los sólidos **UVM-7(SH2)-Sq** y **G(SH)-Sq/H(SH)-Sq** se puede atribuir intuitivamente al hecho de poseer diferente estructuración de sus respectivas superficies (3D vs 2D). El sólido **UVM-7(SH2)-Sq** consta de agujeros nanoscópicos donde los grupos tiol próximos se colocan en la parte cóncava de la superficie, lo que hace pensar que esta posición facilita la unión de colorante; mientras que en las superficies planas 2D de los sólidos **G(SH)-Sq/H(SH)-Sq** los grupos tiol pueden colocarse de forma desordenada en distintas regiones o microdominios que pueden ser tanto planares, como cóncavos o convexos. La geometría del sólido es un factor importante a tener en cuenta una vez se ha formado la monocapa de grupos tiol; Según la manera en que se ordenen y empaqueten las moléculas que forman la monocapa, imprimirán unas propiedades superficiales el sólido¹¹² final. Esto está de acuerdo con estudios recientes que indican una capacidad de absorción baja de Hg²⁺ por parte de soportes de geles silíceos funcionalizadas con tioles (superficies 2D) comparados con el uso de estructuras mesoporosas funcionalizadas con tioles (superficies 3D).

La gran efectividad de detección de Hg²⁺ está relacionada con la presencia de los poros que permite una adecuada interacción de los grupos tiol con los cationes Hg²⁺ y una liberación más eficiente de la escuaridina. Una vez entra el Hg²⁺ en los poros, este reacciona más rápidamente con los grupos PAS en un espacio confinado y de esta forma resulta una liberación de la escuaridina a la disolución más eficiente. El efecto de sensing del Hg²⁺ en conjunto es aparentemente muchos menos efectivo en superficies planas con una tendencia muy baja para la extracción del catión Hg²⁺. Además el efecto sinérgico basado en las características mejoradas de la coordinación ha conducido también a mejorar la señal de detección de Hg²⁺.

¹¹² F. Bernardoni, M. Kouba, A. Y. Fadeev, Chem. Mater. 2008, 20, 382.

5.6.4 Importancia del sólido: UVM-7(SH2)-Sq en el proceso de adsorción.

Para finalizar este capítulo, quisiéramos remarcar que el sólido **UVM-7(SH2)-Sq** no sólo actúa como dosímetro químico, señalizando la presencia de Hg⁺², sino que al mismo tiempo es también un adsorbente del catión Hg⁺², eliminándolo de las disoluciones acuosas. De hecho, los materiales funcionalizados con tioles como la **UVM-7(SH)** están siendo considerados últimamente como adsorbentes de metales pesados para recuperar zonas contaminadas. Además los materiales cargados con mercurio presentan otra característica importante: *son reciclables*. El sólido de partida se puede recuperar mediante lavado con disoluciones de HCl concentrado que es capaz de protonar al azufre y desplazar al catión Hg⁺² de nuevo a la disolución. Esta interesante característica permite transformar la **UVM-7(SH)-Hg** de nuevo en **UVM-7(SH)**, el cual ya se encuentra listo para regenerar el dosímetro químico mediante la reacción directa con el derivado de escuaridina **III**.

Para realizar un completo estudio de eliminación de Hg⁺² se utilizaron distintos sólidos: dos sólidos con la misma estructura tipo UVM-7 pero con distinto grado de funcionalización: **UVM-7(SH2)-Sq** y **UVM-7(SH8)-Sq** que contienen un 2 y un 8 % en peso de S respectivamente, y otro con la estructura MCM-41 funcionalizado con grupos tiol: **MCM-41(SH2)-Sq**. La capacidad de adsorción de estos materiales fue estudiada en las mismas condiciones que los experimentos de sensing (Ver Capítulo Experimental). En un experimento típico, 5 mg de material se añaden a una mezcla de acetonitrilo/agua (1:1, 5 mL) que contiene diferentes concentraciones de Hg⁺². La suspensión resultante se mantiene a temperatura ambiente y en agitación durante 10 minutos, luego se filtra y finalmente la concentración de Hg(II) se determina por espectroscopia de absorción atómica.

En la Figura.V.9 se muestran las isotermas de adsorción para los sólidos **UVM-7(SH2)-Sq** y **UVM-7(SH8)-Sq**. Para cada sólido al aumentar la concentración de Hg⁺² en la disolución, la adsorción de metal va aumentando en los respectivos sólidos. Aunque como se puede observar la eliminación de mercurio es más importante en el sólido con mayor porcentaje de grupos tiol. La saturación se alcanza alrededor de 0.7 y 1.7 mmol Hg⁺² por gramo de adsorbente para **UVM-7(SH2)-Sq** y **UVM-7(SH8)-Sq** respectivamente.

Esta capacidad de adsorción esta de acuerdo con los estudios publicados en la literatura¹¹³ sobre la eliminación de Hg^{+2} . Por tanto, la presencia de grupos PAS en el sólido no afecta de forma significativa a la capacidad de adsorción de los sólidos mesoporosos funcionalizados con tioles.

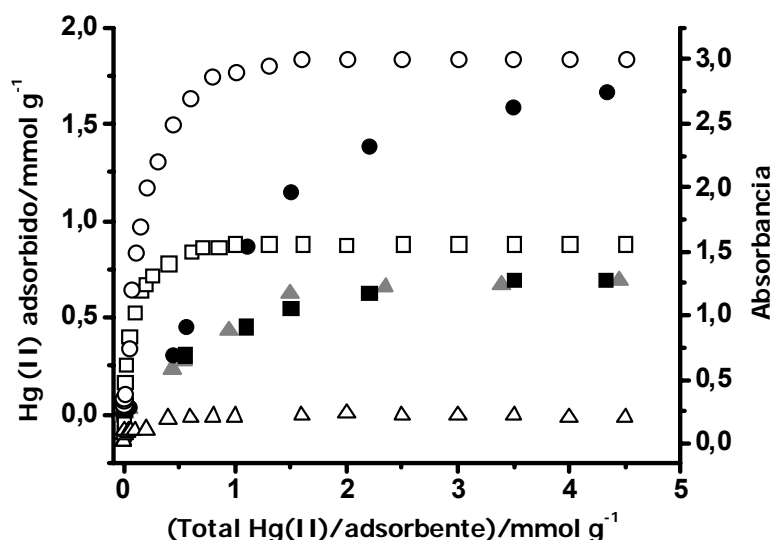


Figura.V.9. Isoterma de adsorción de Hg^{+2} a 25°C y pH 3 (símbolos rellenos) y respuesta colorimétrica (símbolos vacíos) para los sólidos: UVM-7(SH2)-Sq (cuadrados), UVM-7(SH8)-Sq (círculos) y MCM-41(SH2)-Sq (triángulos).

La doble funcionalidad del sólido UVM-7(SH2)-Sq está resumida en la Figura.V.9, donde se representan por un lado los resultados de adsorción y por otro los experimentos de liberación de colorante. Es importante destacar que las curvas de liberación de colorante muestran una pendiente más pronunciada que las curvas de adsorción de Hg^{+2} , y mientras que el máximo de absorbancia se alcanza a concentraciones de Hg^{+2} que corresponden a la estequiometría 1:2 (Hg:S), la capacidad de adsorción para ambos sólidos todavía sigue creciendo.

¹¹³ La mayoría de materiales adsorbentes de mercurio basados en resinas complejantes y materiales funcionalizados vía sol-gel estudiados absorben alrededor de 0.05–0.2 g Hg^{2+} por gramo de adsorbente. Estos valores contrastan bastante con los datos obtenidos para los materiales mesoporosos funcionalizados que pueden adsorber por encima de 0.3-1.3 g Hg^{2+} por gramo de adsorbente.

En realidad, si relacionamos la cantidad total de mercurio adsorbido con el contenido de azufre de cada material encontramos unas relaciones molares Hg:S de 1.12 y 0.67 para los sólidos **UVM-7(SH2)-Sq** y **UVM-7(SH8)-Sq**. Esto significa que la cantidad máxima de metal que puede adsorberse está por encima de la cantidad necesaria para la formación de los complejos 1:2 y la completa liberación del colorante.

Aunque al parecer la adsorción de Hg⁺² tenga lugar a través de la formación de los complejos 1:2, el proceso de absorción continúa hasta que se carga completamente en el caso del material con bajo contenido en azufre. Estos resultados concuerdan con los estudios realizados por Bibby y Mercier¹¹⁴. Finalmente podemos decir que el sólido **UVM-7(SH2)-Sq** se adapta mejor a nuestras exigencias que el sólido **UVM-7(SH8)-Sq**, no sólo porque la relación de Hg⁺² por S es mayor, sino porque se puede conseguir un límite de detección más bajo con el sólido **UVM-7(SH2)-Sq**, probablemente debido al hecho de que el sólido **UVM-7(SH8)-Sq** contiene una relación tiol-PAS más elevada.

5.6.5 Partículas UVM-7(SH2)-Sq nanoscópicas vs MCM-41(SH2)-Sq microscópicas.

Finalmente en este apartado vamos a comparar el comportamiento de dos sólidos similares mesoporosos que constan de diferente tamaño de partícula. Por un lado utilizaremos el material tipo UVM-7 que hemos estudiado a lo largo del capítulo: **UVM-7(SH2)-Sq** y por otro lado un material derivado con estructura tipo MCM-41 denominado: **MCM-41(SH2)-Sq** cuyas partículas son de tamaño micrométrico (ver síntesis en el Capítulo.VI). Las pruebas de adsorción y de sensing han sido estudiadas en las mismas condiciones que el apartado anterior. Como se puede ver en la Figura.V.9 la capacidad de adsorción de Hg⁺² del sólido **MCM-41(SH2)-Sq** aumenta al aumentar la concentración de metal, al igual que el sólido **UVM-7(SH2)-Sq**. El comportamiento de adsorción de Hg⁺² de estos materiales es muy similar debido a que presentan cantidades muy parecidas de grupos SH. Sin embargo desde el punto de vista del sensing su comportamiento es muy diferente. Observando la Figura.V.9 vemos cómo a igualdad de condiciones el sólido **UVM-7(SH2)-Sq** presenta una absorbancia sobre 1.5 y sin embargo, el sólido **MCM-41(SH2)-Sq** apenas presenta una absorbancia de 0.2-0.3. Esta respuesta tan débil esta asociada con la poca cantidad de grupos PAS anclados al sólido **MCM-41(SH2)-Sq** (ver Tabla.V.2 página 156). En definitiva ambos sólidos: **UVM-7(SH2)-Sq** y **MCM-41(SH2)-Sq** presentan casi la misma capacidad de adsorción, pero sin embargo únicamente el sólido **UVM-7(SH2)-Sq** responde a

¹¹⁴ A. Bibby, L. Mercier, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1591.

la presencia de Hg^{+2} de forma significativa. Estas afirmaciones acentúan la importancia de la forma de las partículas (nano vs micrométricas) para el reconocimiento y adsorción simultánea de Hg^{+2} .

5.6.6 Reciclaje del material: UVM-7(SH2)-Sq.

El sólido **UVM-7(SH2)-Sq** puede ser regenerado parcialmente mediante el lavado con HCl concentrado, el cual elimina cuantitativamente el mercurio almacenado en el interior de los poros. Este proceso transforma el sólido **UVM-7(SH2)-Hg** en el sólido de partida **UVM-7(SH2)**, dejándolo listo para reaccionar de nuevo con el derivado de escuaridina **III**. En la Figura.V.10 se muestra la capacidad de adsorción del sólido **UVM-7(SH2)-Sq** después de dos ciclos consecutivos. Un ciclo consta de tres pasos: 1) lavado con HCl (10 mL de HCl 12M por 100 mg de sólido), 2) carga con el colorante **III** y 3) adsorción de Hg^{+2} (disoluciones de 2.2 mmol de Hg por gramo de sílice. En la gráfica vemos cómo la capacidad de adsorción disminuye un poco respecto la inicial pero sigue siendo significativa en los dos ciclos consecutivos.

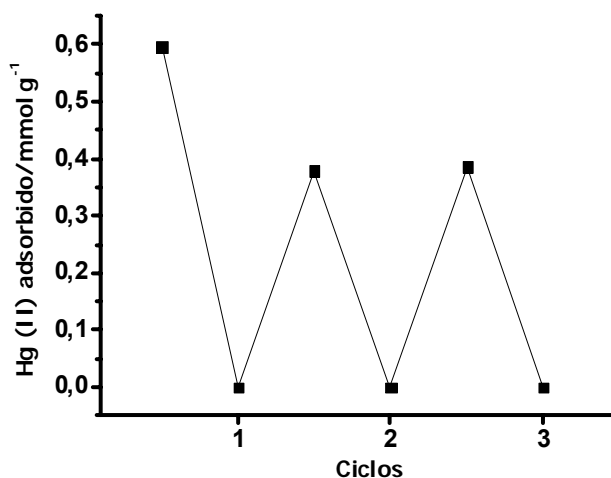


Figura.V.10. Capacidad de adsorción del sólido **UVM-7(SH2)** después de varios ciclos de lavado con HCl concentrado.

5.7 Conclusiones

En este capítulo se ha presentado el diseño de un material 3D híbrido en el que se ha conseguido implementar una funcionalidad dual puesto que el material obtenido no solamente es capaz de detectar la presencia del catión mercurio sino también comportarse como un eficaz adsorbente de esta especie tóxica. Así, cabe destacar como puntos más importantes que:

- ✧ Se ha desarrollado una estrategia racional para el desarrollo de nuevos materiales capaces de actuar como dosímetro químico.
- ✧ Se ha diseñado un dosímetro químico cromo-fluorogénico sencillo y muy selectivo para la detección de Hg⁺². El protocolo de reconocimiento se basa en una reacción específica del dosímetro y el catión Hg⁺², especie a detectar, que desencadena la formación de un compuesto colorante tipo escuaridina que es intensamente coloreado y muy fluorescente. El protocolo de reconocimiento es muy efectivo ya que pasamos de disoluciones incoloras a disoluciones fluorescentes de un azul muy intenso.
- ✧ Este nuevo protocolo de reconocimiento molecular solamente necesita como paso previo de una reacción de inhibición entre el soporte inorgánico y el colorante para la obtención del dosímetro correspondiente. Esta ruta abre nuevos campos de síntesis en el diseño de sistemas de reconocimiento para la investigación colorimétrica de determinadas especies en disoluciones acuosas.
- ✧ Hemos comprobado experimentalmente que el sólido híbrido mesoporoso **UVM-7-(SH2)-Hg** obtenido puede ser reciclado varias veces en condiciones suaves. Esta es una propiedad muy interesante en este tipo de sólidos a la hora de su posible comercialización.
- ✧ Este conjunto de características especiales puede inspirar en un futuro el diseño de sólidos híbridos multi-funcionalizados capaces de actuar como sistemas de eliminación y reconocimiento de metales tóxicos en ambientes acuosos.

CAPÍTULO: VI.

Procedimiento experimental

6. CAPÍTULO: VI. Procedimiento experimental.

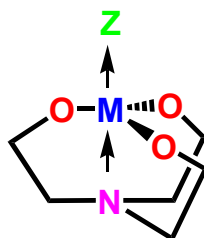
En este capítulo mostraremos por un lado la síntesis general de mesoporosos y luego la síntesis detallada capítulo a capítulo de cada sólido para un mejor entendimiento del lector.

6.1 SÍNTESIS GENERAL MATERIALES MESOPOROSOS.

En la síntesis de materiales periódicos mesoporosos son necesarios cuatro reactivos: agua, surfactante, fuente de sílice y catalizador: ácido o básico (éste puede ser necesario o no, dependiendo del material que vayamos a sintetizar). En nuestro caso trabajaremos a temperaturas altas (70 a 120 °C) para asegurar que todo el surfactante esté en disolución. Las concentraciones de surfactante usadas son bajas pudiendo ser aproximadamente el 0.5% en peso. También se pueden usar co-disolventes como metanol o etanol, ya que la adición de estos a la solución precursora permite asegurar la homogeneidad y maximizar el rendimiento del producto.

El método de síntesis empleado está basado en el procedimiento general denominado la *RUTA DE LOS ATRANOS* (desarrollado en el grupo del ICMUV¹¹⁵). Es una estrategia muy versátil; que permite aislar una gran diversidad de sólidos mesoporosos mediante la modificación de parámetros de síntesis sencillos como la temperatura, la concentración, el pH, y el uso de complejos atrano (conteniendo a la trietanolamina como ligando) como precursores inorgánicos. Estos complejos presentan la fórmula general $Z-M(YCH_2CH_2)_3N$, donde “Z” dependiendo del metal M puede ser un grupo: R, N dador, O dador, NR, OR, SR, NR₂ e “Y” generalmente es oxígeno (Ver Esquema VI.1). Los compuestos M-TEA son complejos *aminotrialcóxidos* inestables pero a la vez inertes frente a los procesos de hidrólisis y condensación. Además su reactividad se puede modular modificando parámetros de síntesis como el pH y/o la temperatura.

¹¹⁵ J. El Haskouri, S. Cabrera, M. Caldés, J. Alamo, A. Beltran-Porter, M.D. Marcos, P. Amorós, D. Beltran-Porter. *International Journal of Inorganic Materials* **3** (2001) 1157-1163



Esquema.VI.1. Esquema de un complejo Atrano.

6.1.1 Síntesis por co-condensación.

Los sólidos típicos sintetizados mediante co-condensación en la tesis son los siguientes:

6.1.1.1 MCM-41 (Hexagonal ordenada)

La relación molar¹¹⁶ que se aplica para la síntesis de **MCM-41** es la siguiente:



En un vaso de precipitados de 250 mL (completamente seco) se pesan 29,47 g de trietanolamina (TEA, 198 mmol). El vaso de precipitados se pone sobre la placa calefactora con agitación. Entonces se adiciona 0,49g de hidróxido sódico (12mmol), previamente disuelto en 2 mL de agua. Empezamos a calentar y a agitar hasta alcanzar una temperatura de 120°C. Una vez alcanzada ésta detenemos la calefacción. La inercia de la placa hará que suba de temperatura de la mezcla de reacción, aproximadamente hasta unos 140°C. (la TEA tomará un color marrón claro por la oxidación de las aminas). Evitar un sobrecalentamiento excesivo. Dejar enfriar hasta 70°C y añadir 11 mL de Tetraetilortosilicato (TEOS, 49 mmol). Calentar de nuevo hasta 120°C. Volver a detener la calefacción. Cuando la temperatura de enfriamiento esté alrededor de 118°C, se adicionan espátula a espátula 4,68g de la sal de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), evitando que se formen grumos. Cuando la temperatura sea de 70°C se adicionan de 80ml de agua destilada (4.44 mol). El proceso de agitación debe ser muy bueno. Se puede apreciar como en unos minutos empieza a precipitar el sólido.

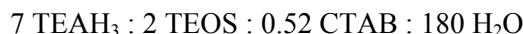
¹¹⁶ Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, 359, 710.

Se ve como la mezcla de reacción tiene un color blanco a los pocos minutos y una especie de espuma en la parte superior. El sólido está precipitando. Se deja en agitación toda la noche a temperatura ambiente. El pH de la suspensión resultante está alrededor de 10,3. Filtrar en un embudo Büchner y lavar con agua. Normalmente con estas proporciones se vienen a obtener unos 5 g de MCM-41 mesoestructurada, es decir, con el surfactante en el interior de los poros. Dejar en estufa a 70°C en estufa 12 h aproximadamente.

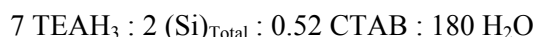
6.1.1.2 UVM-7

La relación molar¹¹⁷ que se aplica para la síntesis de UVM-7 es la siguiente:

i. **UVM-7 blanca**. Se define como blanca debido a que su única fuente de sílice es el TEOS.



ii. **UVM-7-(Φ)**. Se define como UVM-7 funcionalizada ya que posee un determinado grupo funcional (Φ). Estos materiales híbridos obtenidos por co-condensación también se obtienen a partir de una proporción semejante de reactivos:



donde (Si)_{Total} representa la cantidad total de alcóxido empleado como fuente de sílice, referida al número de moles de silicio e incluye el Teos y el alcóxido que contiene al grupo funcional.

En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 500 mL (completamente seco) se pesan 80,6 g de Trietanolamina (TEA, 540 mmol) y se adicionan 35,2 mL de TEOS (154 mmol). Se conecta un Dean-Stark, y calentamos a 140°C en agitación y atmósfera de Argón hasta que desprenda todo el etanol que se libera como consecuencia de la formación del atrano entre la trietanolamina y el tetraetoxisilano. Aproximadamente unos 26 ml de etanol se recogen en la parte volumétrica del Dean-Stark. Cuando se observa que ya no destila más etanol, se desconecta la calefacción y esperamos hasta que disminuya la temperatura aproximadamente sobre los 90 °C. En esta etapa conviene pesar el CTAB, ya que no es interesante tenerlo pesado desde el principio de la síntesis (mejor evitar el contacto con la humedad del ambiente). Alcanzada dicha temperatura, vamos a mantenerla constante mientras adicionamos todo el CTAB (14.62 g, 40 mmol). El

¹¹⁷ El Haskouri, J.; Ortiz de Zárate, D.; Guillem, C.; Latorre, J.; Caldés, M.; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Descalzo, A. B.; Rodríguez-López, G.; Martínez-Máñez, R.; Marcos, M. D.; Amorós, P. *Chem. Commun.* **2002**, 330.

surfactante se adicionará poco a poco, es decir, añadiendo una punta de espátula sin agitación y luego agitar hasta observar que no existe ningún grumo, y así sucesivamente. Detener la calefacción. Cuando la temperatura sea de 70 °C se adicionan de 250 mL de agua destilada (13.88 mol) rápidamente. El proceso de agitación debe ser muy bueno, para que se homogenice todo bien. Alrededor de unos 5 minutos empieza a precipitar el sólido de color blanco.. Se deja en agitación toda la noche a temperatura ambiente. El pH de la mezcla en este caso está cerca de 9,3. Filtrar en un embudo Büchner y lavar con agua o una mezcla de etanol:agua (75:25). Dejar en estufa a 70°C en estufa 12 h aproximadamente.

6.2 TIPOS DE ELIMINACIÓN DEL SURFACTANTE.

La eliminación del surfactante es el proceso final para la obtención del material mesoporoso. Se puede llevar a cabo diferentes formas:

6.2.1 Calcinación en crisoles de alúmina.

Un proceso utilizado habitualmente es la descomposición térmica a elevada temperatura para dar lugar a la eliminación de las moléculas de surfactante. El proceso seguido es el siguiente:

Se depositan 0,5g de sólido mesoestructurado en un crisol. Se procede al proceso de calcinación mediante diferentes programas de temperatura. En nuestro caso se han utilizado dos tipos de programas:

1) Programa “corto”:

Consiste en pasar de una temperatura de 25 a otra de 550°C en un intervalo de tiempo de 3h30min y luego permanecer a la temperatura de 550°C durante 5h30min.

2) Programa “largo”:

Consiste en pasar de una temperatura de 25 a otra de 550°C en un intervalo de tiempo de 6h y luego permanecer a la temperatura de 550°C durante 5h.

Normalmente se produce una importante pérdida de residuo orgánico, los valores típicos son entre un 45-55 % en peso del sólido mesoestructurado. Este proceso de calcinación se usa habitualmente cuando el material final deseado es un sólido mesoporoso sin ningún resto de materia orgánica.

6.2.2 Extracción con medio HCl 1M en etanol¹¹⁸.

En un matraz de fondo redondo se pesan por ejemplo 2 gramos de UVM-7 mesoestructurada. Se adicionan 200ml de HCl 1M en etanol y se calienta a reflujo durante toda la noche. Filtrar y lavar el sólido con abundante agua, hasta que las aguas de lavado tengan un pH neutro. Finalmente se deja en la estufa a unos 70°C.

6.2.3 Intercambio¹¹⁹ iónico del surfactante.

0.5g de sólido meso-estructurado se mantienen a reflujo y en agitación constante en una disolución de 1g de NaCl y 100g de Etanol.

Otros autores utilizan como sal de intercambio iónico nitrato amónico¹²⁰.

6.2.4 Sustitución directa¹²¹ del surfactante.

En un experimento típico, se procede del modo siguiente:

En un matraz se pesan 0.3g de sólido mesoestructurado (contiene el surfactante dentro de sus mesoporos) y se adicionan 15 mL del organosilano correspondiente. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 10 h. Finalmente, el sólido blanco resultante se filtra y se lava con benceno, isopropanol y se seca a vacío durante 6h a 90°C.

6.3 ACTIVACIÓN DEL MATERIAL

Cuando se va a proceder a la funcionalización de una sílice blanca, bien comercial o porosa calcinada, si se desea un grado de funcionalización elevado es necesario activar la sílice. De esta forma se pretende regenerar silanoles para que puedan reaccionar con derivados alcoxisilanos. El procedimiento habitual es el siguiente:

1 g de SiO₂ se suspende en 100 mL de HCl 1M en EtOH. Se calienta a reflujo durante 12h. Se recoge el sólido por filtración y se lava con abundante agua hasta que las aguas de lavado tengan un pH neutro. Finalmente se lava con etanol y acetona y se seca en estufa a 70 °C.

¹¹⁸ C. Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis; *Microporous Mater*, **1993**, 2, 17.

¹¹⁹ T.Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin; *Nature*, **1999**, 402, 867.

¹²⁰ N. Lang, A. Tuel; *Chem. Mater*, **2004**, 16, 1961.

¹²¹ (a) V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Mater*, **2000**, 12, 2496. (b) V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, **1999**, 2373.

6.4 SÍNTESIS DE MATERIALES POR CAPÍTULOS.

6.4.1 CAPÍTULO: 2. Puertas moleculares controladas iónicamente.

Los sólidos sintetizados en este capítulo son los siguientes:

1) Preparación del sólido: UVM-7(SH15)

UVM-7 funcionalizada un 15 % de grupos mercaptopropil con respecto a la sílice total. Los materiales híbridos obtenidos por co-condensación se preparan a partir de la siguiente composición molar:

7 TEAH₃ : 1.70 TEOS: 0.30 MPTS : 0.52 CTAB : 180 H₂O

En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 500 mL (completamente seco) se pesan 80,6 g de trietanolamina (TEA, 540 mmol) y se adicionan 29.83 mL de TEOS (131 mmol, 85%) y 6.98 mL de mercaptopropiltrimetoxisilano (23 mmol, 15%). Se conecta un Dean-Stark, y se calienta la mezcla a 140°C en agitación y atmósfera de argón hasta que desprenda todo el etanol. Bajamos la temperatura aproximadamente sobre los 70 °C. Calentamos de nuevo hasta 90 °C. y se mantiene esta temperatura mientras adicionamos el bromuro de cetiltrimetilamonio (14.62 g, 40 mmol) poco a poco evitando la formación de grumos. Se detiene la calefacción y se deja enfriar hasta 70 °C, entonces se adicionan 250 mL de agua destilada (13.88 mol) rápidamente y se agita vigorosamente. Después de unos 5 minutos empieza a precipitar el sólido, de color blanco. Se deja en agitación toda la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente se mide el pH de la mezcla dando un valor de 9,3. Se filtra en un embudo Büchner y se lava con agua o una mezcla de etanol:agua (75:25). Se deja en estufa a 70°C durante 12 h aproximadamente.

2) Preparación del sólido: UVM-7(SH15)-N3

2 gramos de sólido UVM-7(SH15) mesoestructurado (antes de eliminar el agente director estructural) se suspenden en 100 mL de tolueno en atmósfera inerte de argón. Dicha suspensión se calienta a reflujo (140 °C) en destilación azeotrópica usando una trampa Dean-Stark. La parte volumétrica del Dean-Stark se llena con 22 mL de tolueno, para que cuando empiece a destilar no perdamos demasiado disolvente de la suspensión. De esta forma separamos las moléculas de agua adsorbidas a la superficie del sólido y las que pudieran contener en el disolvente. Dejamos que el tolueno destile durante dos horas para eliminar toda el agua. Como las mezclas tolueno-agua son inmiscibles se ve claramente cómo condensa el agua

una vez se enfría el destilado. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la mezcla lentamente a temperatura ambiente. Entonces a la suspensión completamente anhidra se añaden 8.8 mL (30 mmol) de (trimetoxisilil)propildietiltri-*N*3 y la mezcla se agita durante dos horas. El sólido se filtra y se lava con tolueno anhidro. Posteriormente se introduce el sólido en un sistema de extracción Soxhlet en acetonitrilo durante toda la noche y se filtra, se lava y se seca en estufa a 70 °C. El proceso de funcionalización se puede repetir un par de veces. Finalmente, la eliminación del surfactante se ha realizado mediante una extracción con 0.17 M NaCl en Etanol.

3) Preparación del sólido: **UVM-7-N1**

1 gramo de **UVM-7** mesoporosa (previamente secada en estufa a 110 °C durante 12h) se suspende en 30 mL de tolueno seco y se adiciona bajo atmósfera inerte un exceso de 3-aminopropiltri-*N*1 (3 ml, 15 mmol de **N1**). La mezcla de reacción se agita a 110 °C durante un día. El sólido resultante se filtra, se lava con diclorometano, etanol y finalmente se seca a 70 °C durante 12h.

4) Preparación del sólido: **SiO₂-OH** (HUMO DE SÍLICE ACTIVADO)

En un matraz de fondo redondo de 250 mL conectado a un refrigerante bajo atmósfera de argón, se suspende 1 gramo de **humo de sílice** comercial en 100 mL de HCl 1 M en etanol. Se calienta a reflujo (90°) durante toda la noche. A la mañana siguiente se filtra y se lava el sólido hasta que las aguas de lavado tengan un pH neutro. Se seca en estufa durante 12h a una temperatura de 70 °. De este modo se obtiene un humo de sílice activado con gran cantidad de grupos silanoles dispuestos a reaccionar.

5) Preparación del sólido: **SiO₂-N3/SH-“x”** (HUMO DE SÍLICE FUNCIONALIZADO).

En un matraz de fondo redondo de 250 mL conectado a un Dean-Stark bajo atmósfera de argón, se suspende 1 gramo de **SiO₂-OH** en 100 mL de tolueno anhidro y la parte volumétrica del Dean-Stark se llena con 22 mL de tolueno. Dicha suspensión se calienta a reflujo (140 °C) en destilación azeotrópica tolueno:agua. Transcurridas 2h se deja enfriar lentamente a temperatura ambiente. Entonces a la suspensión completamente anhidra se añade una mezcla de dos alcoxisilanos que contiene un total de 15 mmoles respecto al átomo de silicio. Los dos grupos orgánicos presentes en la mezcla son: (trimetoxisilil)propildietiltri-*N*3 y mercaptopropiltrimetoxisilano (SH).

La mezcla de reacción de ambos grupos satisface la ecuación 6.II.1.

$$\left. \begin{array}{l} \text{mmol SH} + \text{mmol N3} = 15 \\ \frac{\text{mmol N3}}{\text{mmol SH}} = \chi \end{array} \right\} \quad (6.II.1)$$

Se preparan una serie de sólidos con distinta proporción de grupo poliaminotiol, según se especifica en la tabla VI.II.1.

La mezcla se agita durante dos horas a 25 °C. El sólido se filtra, se lava con 100 mL de tolueno, y se seca en estufa a 70 °C durante toda la noche. A continuación se procede a la hidrólisis de los grupos metóxidos: para ello se suspende el sólido en 100 ml de una mezcla CH₃CN:H₂O (95:5). La suspensión se mantiene en agitación durante 2h. Posteriormente el sólido se filtra, se lava con acetonitrilo y se seca en estufa a 70°. La serie de sólidos sintetizados se especifica en la tabla.VI.1.

Tabla.VI.II.1. Volúmenes de N3 y SH calculados para la serie de sólidos SiO₂-N3/SH-“x”:

Sólido	N3/SH	mmol N3	Volumen (mL N3)	mmol SH	Volumen (mL SH)
SiO ₂ -N3/SH-a	3:1	11.25	3.2	3.75	0.75
SiO ₂ -N3/SH-b	1:1	7.50	2.15	7.50	1.49
SiO ₂ -N3/SH-c	1:3	3.75	1.07	11.25	2.24
SiO ₂ -N3/SH-d	1:15	0.94	0.27	14.06	2.80

6.4.2 CAPÍTULO: 3. PUERTAS MOLECULARES CON DOBLE CONTROL IÓNICO

Para la preparación de los distintos sólidos se siguieron varias estrategias con el fin de evaluar la influencia que puede tener el procedimiento sintético, el tipo de soporte, o la cantidad de ligando anclada en el sólido.

Los sólidos sintetizados son los siguientes:

1) Preparación del sólido: **MCM-41**.

Este material se prepara a partir de tetraetilortosilicato (TEOS) y se utiliza como agente director estructural para la generación de poros el surfactante catiónico: hexadeciltrimetilamonio (CTAB), en sal de bromuro. El sólido formado que denominaremos mesoestructurado se recupera por filtración, se lava con agua destilada y se seca. Finalmente por calcinación a 550 °C se elimina el surfactante del interior de los poros y se obtiene el sólido mesoporoso propiamente dicho libre de CTAB (**MCM-41**).

El proceso de calcinación realizado es el siguiente:

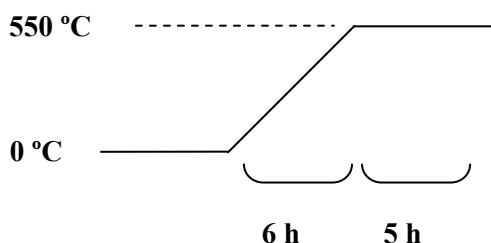


Figura VI.II.1. Programa de calcinación “largo” del sólido MCM-41 mesoestructurado.

2) Preparación del sólido: **MCM-41-(c)-N3**.

La síntesis típica de este material se realiza del siguiente modo:

1g de sólido MCM-41 calcinado y activado se suspende en 50 mL de acetonitrilo anhidro y se calienta a 110°C en una trampa Dean-Stark para eliminar mediante destilación azeotrópica las posibles moléculas de H₂O adsorbidas en el sólido. Seguidamente se deja enfriar a temperatura ambiente y se adiciona 0.6 g (0.8 mmol) de colorante: Cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio(II). Con el fin de

almacenar en el interior de los poros del sólido la mayor cantidad de colorante, éste se mantiene en agitación a temperatura ambiente y se carga durante 24 h (**MCM-41-(c)**). El siguiente paso consiste en la adición de un exceso de 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxisilano (4.3mL, 15.0 mmol) a la suspensión, que se añade y se mantiene en agitación durante 5h30min. El sólido naranja finalmente obtenido (**MCM-41-(c)-N3**) se separa mediante filtración, se lava con acetonitrilo y se seca a 70 °C durante 12 h. Este proceso de anclaje permite que las moléculas de poliamina se anclen preferentemente en la superficie externa de los poros, ya que el interior de los poros esta ocupado por las moléculas de colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$.

3) Preparación del sólido: **MCM-41-(c)-N1**.

El estudio de la influencia que tiene el tipo de amina en la actuación como puerta molecular del material correspondiente se llevó a cabo mediante la síntesis de un sólido funcionalizado con el grupo aminopropil. La síntesis típica de este material se realizó como se detalla a continuación.

La preparación del sólido **MCM-41-(c)-N1** se cabo del mismo modo que el sólido anterior **MCM-41-(c)-N3**, pero en este caso, el reactivo que se utilizó para funcionalizar la superficie externa fue el 3-aminopropiltriethoxisilano.

1g de sólido MCM-41 calcinado y activado se suspende en 50 mL de acetonitrilo anhidro y se calienta a 110°C en una trampa Dean-Stark para eliminar mediante destilación azeotrópica las posibles moléculas de H₂O adsorbidas en el sólido. Seguidamente se deja enfriar a temperatura ambiente y se adiciona 0.6 g (0.8 mmol) de colorante: Cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio(II). Con el fin de almacenar en el interior de los poros del sólido la mayor cantidad de colorante, éste se mantiene en agitación a temperatura ambiente y se carga durante 24 h (**MCM-41-(c)**). El siguiente paso consiste en la adición de un exceso de aminopropiltriethoxisilano (3.5 mL, 15.0 mmol) a la suspensión, que se añade y se mantiene en agitación durante 5h30min. El sólido naranja finalmente obtenido (**MCM-41-(c)-N1**) se separa mediante filtración, se lava con acetonitrilo y se seca a 70 °C durante 12 h. Este proceso de anclaje permite que las moléculas de poliamina se anclen preferentemente en la superficie externa de los poros, ya que el interior de los poros esta ocupado por las moléculas de colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$.

4) Preparación del sólido: **H-(c)-N3**.

Por último y con el fin de destacar la estructura mesoporosa tridimensional frente a una estructura plana y no porosa, se sintetizó un sólido utilizando como soporte bidimensional el humo de sílice. Así podrían compararse el efecto de 2D vs 3D. La síntesis del sólido con humo de sílice SiO₂, denominado **H-(c)-N3**, se lleva

a cabo del mismo modus operandi que para el sólido **MCM-41-(c)-N3**, pero en este caso el sólido de partida es un gramo de SiO_2 humo de sílice.

1g de humo de sílice calcinada y activada ($\text{SiO}_2\text{-OH}$) se suspende en 50 mL de acetonitrilo anhidro y se calienta a 110°C en una trampa Dean-Stark para eliminar las posibles moléculas de H_2O adsorbidas en el sólido mediante destilación azeotrópica. Seguidamente se deja enfriar a temperatura ambiente y se adiciona a la suspensión 0.6 g (0.8 mmol) de colorante: Cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio(II) Éste se mantiene en agitación a temperatura ambiente y se carga durante 24 h. En el siguiente paso se adiciona a la suspensión un exceso de 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil trimetoxisilano (4.3mL, 15.0 mmol), y se mantiene en agitación durante 5.50 h. El sólido naranja final (**H-(c)-N3**) se separa mediante filtración, se lava con acetonitrilo y se seca a 70°C durante 12 h.

6.4.3 CAPÍTULO: 4. NUEVO MÉTODO DE RECONOCIMIENTO Y DETECCIÓN DE ANIONES.

Los sólidos sintetizados en este capítulo son los siguientes:

1) Preparación del sólido: **MCM-41**.

Este material se prepara a partir de tetraetilortosilicato (TEOS) y se utiliza como agente director estructural para la generación de poros el surfactante catiónico: hexadeciltrimetilamonio (CTAB), en sal de bromuro. El sólido formado que denominaremos mesoestructurado se recupera por filtración, se lava con agua destilada y se seca (**MCM-41 mesoestructurado**). Finalmente por calcinación a 550°C se elimina el surfactante del interior de los poros y se obtiene el sólido mesoporoso propiamente dicho libre de CTAB (**MCM-41**).

El proceso de calcinación realizado en este capítulo es el siguiente:

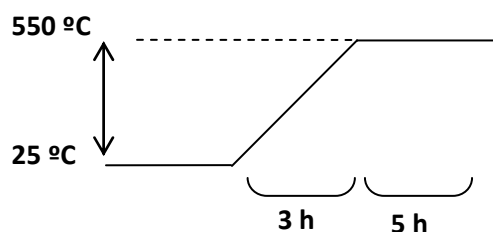


Figura VI.II.2. Programa de calcinación “corto” del sólido MCM-41 mesoestructurado.

Si comparamos los dos programas de calcinado de la Figura.VI.II.1 y la Figura.VI.II.2 vemos que entre ambos existe una diferencia importante en la rampa de temperaturas con respecto al tiempo, claramente entre uno y otro hay una diferencia de 2 horas en tiempo a la hora de alcanzar los 550°C. El programa corto sólo necesita 3 horas para llegar a una temperatura de 550°C y el programa largo está programado a una velocidad de calefacción más lenta de tal forma que tarda 5 horas en alcanzar los 550°C. Como se verá en el capítulo estas diferencias son importantes en el sólido final.

2) Preparación del sólido: **MCM-41-©-N3**.

La preparación del sólido **MCM-41-©-N3** ha sufrido pequeñas modificaciones con respecto al sólido del capítulo III (**MCM-41-(c)-N3**) que no son más que perfeccionamientos oportunos en la síntesis. En primer lugar, a la hora de llevar a cabo la calcinación se utiliza un programa corto, de menos tiempo, para evitar una mayor condensación de la pared inorgánica. En segundo lugar con respecto a la activación de la MCM-41, no es necesaria ya que el proceso de funcionalización se da con el mismo grado de éxito. Evitamos un paso más en la síntesis del sólido.

La síntesis del sólido se detalla a continuación:

1g de **MCM-41** calcinada se suspende en 50 mL de acetonitrilo anhidro y se calienta a 110°C en una trampa Dean-Stark para eliminar las posibles moléculas de H₂O adsorbidas en el sólido mediante destilación azeotrópica. Seguidamente se deja enfriar a temperatura ambiente la suspensión y se adicionan a la suspensión 0.6 g (0.8 mmol) de la sal colorante: Cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio(II). Con el fin de almacenar en el interior de los poros del sólido la mayor cantidad de colorante, éste se mantiene en agitación a temperatura ambiente, cargándose durante 24 horas. El siguiente paso consiste en la adición de un exceso de 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil trimetoxisilano (4.3mL, 15.0 mmol) a la suspensión, y se mantiene en constante agitación durante 5.50 h. El sólido naranja finalmente obtenido (**MCM-41-©-N3**) se obtiene mediante filtración, se lava con acetonitrilo y se seca a 70 °C durante 12 h. Después de este proceso de anclaje, las poliaminas están preferentemente ancladas en la superficie externa de los poros, ya que el interior de los poros esta ocupado por las moléculas de colorante [Ru(bipi)₃]²⁺.

6.4.4 CAPÍTULO: 5. MATERIALES MESOPOROSOS 3D PARA LA DETECCIÓN DE Hg^{+2} .

1) Preparación del sólido: UVM-7-SH2.

Consiste en una síntesis típica de una UVM-7 funcionalizada con un 5 % de grupos mercaptopropil con respecto a la sílice total en moles. Se prepara a partir de la siguiente composición molar:

7 TEAH₃; 1.90 TEOS; 0.10 MPTS; 0.52 CTAB; 180 H₂O

En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 500 mL (completamente seco) se pesan 80.6 g de trietanolamina (TEA, 540 mmol) y se adicionan 33.40 mL de tetraetilortosilicato (TEOS, 147 mmol, 95%) y 2.33 mL de mercaptopropiltrióxosilano (MPTS, 7.715 mmol, 5%). Se conecta un Dean-Stark, se calienta a 140°C en agitación y atmósfera de Argón hasta que se desprenda todo el etanol formado durante el proceso de formación del complejo atrano. Entonces, se baja la temperatura hasta unos 90 °C y se mantiene constante mientras se adiciona el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, 14.62 g, 40 mmol) poco a poco evitando la formación de grumos. Seguidamente se detiene la calefacción y cuando la temperatura sea de 70 °C se adicionan rápidamente 250 mL de agua destilada (13.88 mol) agitando vigorosamente. Transcurridos unos 5 minutos empieza a precipitar el sólido de color blanco. Se deja en agitación toda la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente se mide el pH de la mezcla dando un valor de 9.3. Se filtra en un embudo Büchner y se lava con agua o una mezcla de etanol:agua (75:25). Se deja en estufa a 70°C durante 12 h aproximadamente (UVM-7-SH2 mesoestructurado). Para la eliminación del surfactante, el sólido mesoestructurado se suspende en HCl 1M en etanol (1g de sólido por 100 mL de HCl/EtOH) durante 12h a 80°C. Después de filtrar, el sólido blanco se lava primero con agua destilada hasta que las aguas de lavado tengan un pH alrededor de 5-6 y después con etanol. Finalmente el sólido se seca en estufa a 70°C (UVM-7-SH2).

2) Preparación del sólido: UVM-7-SH2-Sq.

Se suspenden 300 mg de UVM-7-SH en 120 mL de agua/acetonitrilo (5:1 v/v, pH 9.6 y una disolución tampón 0.01M de ácido N-ciclohexil-2-aminoetanosulfónico (CHES)) y a continuación se añaden 1.3 mL de una disolución azul de escuaridina (1.5mM). La mezcla se agita vigorosamente hasta la completa decoloración de la solución. El sólido resultante se recoge por filtración, se lava con acetonitrilo y se seca a 70°C para dar el sólido UVM-7-SH2-Sq.

3) Preparación del sólido: **UVM-7-SH2-Hg**.

15 mL de una disolución de 5mM de Hg^{+2} en acetonitrilo (0.075 mmol Hg^{+2} como trifluoro-metanosulfonato de mercurio(II)) se añaden a una suspensión que contiene 150 mg de **UVM-7-SH2-Sq** (cantidad que se corresponde a unos 0.14 mmol de grupos tiol), 75 mL de agua y 60 mL de acetonitrilo (relación final agua: acetonitrilo = 1:1 v/v. pH 3) y se agita vigorosamente. Después de unos minutos la disolución se vuelve azul. El sólido blanco se recoge por filtración, se lava con acetonitrilo y se seca a 70°C para dar el sólido **UVM-7-SH2-Hg**. Se mide el espectro de absorción de la disolución madre mostrando una intensa banda centrada a 642 nm característica de la escuaridina **III**.

4) Preparación del sólido **H(SH)-Sq**.

1g de humo de sílice (**H**) con un tamaño de partícula entre 40-63 μm se seca previamente a 120°C durante 2h y luego se suspende en 50 mL de tolueno anhidro. A continuación se adicionan 5mL de mercaptopropiltriétoxissilano (MPTS, 20 mmol) en atmósfera inerte. La suspensión se calienta a 100°C durante 12h y el sólido resultante se recoge por filtración, lavándose con tolueno, acetona y luego se seca en estufa a 70°C. El siguiente paso consiste en eliminar el exceso de tiol mediante una extracción Soxhlet con diclorometano durante 24h. El sólido blanco obtenido **H(SH)** se deja secar de nuevo en la estufa. Seguidamente, 300 mg del sólido **H(SH)** se suspenden en 120 mL de agua/acetonitrilo (5:1 v/v, pH 9.6, CHES 0.01M) y se añaden 1.3 mL de una disolución azul de escuaridina (1.5 mM). La mezcla se agita vigorosamente hasta la completa decoloración de la disolución. El sólido resultante se filtra, se lava con acetonitrilo y se seca a 70°C para dar el sólido **H(SH)-Sq**.

5) Preparación del sólido **G(SH)-Sq**.

1g de gel de sílice (**G**) con un tamaño de partícula entre 0.014 μm se seca a 120°C durante 2h en estufa y luego se suspende en 50 mL de tolueno anhidro. A continuación se adicionan 5 mL de mercaptopropiltriétoxissilano (MPTS, 20 mmol) en atmósfera inerte. La suspensión se calienta a 100°C durante 12h y el sólido resultante se recoge por filtración, lavándose con tolueno, acetona y luego se seca en estufa a 70°C. El siguiente paso consiste en eliminar el exceso de tiol mediante una extracción Soxhlet con diclorometano durante 24h. El sólido blanco obtenido **G(SH)** se deja secar de nuevo en la estufa. Seguidamente, 300 mg del sólido **G(SH)** se suspenden en 120 mL de agua/acetonitrilo (5:1 v/v, pH 9.6, CHES 0.01M) y se añaden 1.3 mL de una disolución azul de escuaridina (1.5 mM). La mezcla se agita vigorosamente hasta la completa decoloración de la disolución. El

sólido resultante se recoge por filtración, se lava con acetonitrilo y se seca a 70°C para dar el sólido **G(SH)-Sq**.

6) Preparación del sólido: **MCM-41-SH2**.

Se realiza una síntesis típica de una MCM-41 funcionalizada con un 5 % de grupos mercaptopropil con respecto a la sílice total en moles. Este material híbrido se obtiene por co-condensación y se prepara a partir de la relación molar:

7 TEAH₃: 1.90 TEOS: 0.10 MPTS: 0.52 CTAB: 0.55 NaOH: 180 H₂O

En un matraz de fondo redondo se pesan 80.58 g de trietanolamina (TEA, 540 mmol) y se adicionan 1.684g de hidróxido sódico (NaOH, 42 mmol) disueltos en 2 mL de H₂O, 33.40 mL de tetraetilortosilicato (TEOS, 147 mmol, 95%) y 2.33 mL de mercaptopropiltrióxido de silano (MPTS, 7.7 mmol, 5%). La mezcla se calienta a 120°C para eliminar el etanol liberado durante la formación del complejo atrano. Entonces se adiciona el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, 14.62 g, 40 mmol) poco a poco evitando la formación de grumos. Seguidamente se detiene la calefacción y cuando la temperatura sea de 70 °C se adicionan rápidamente 250 mL de agua destilada (13.88 mol) agitando vigorosamente. Transcurridos unos 5 minutos empieza a precipitar el sólido de color blanco. Se deja en agitación toda la noche a temperatura ambiente. Se filtra en un embudo Büchner y se lava con agua y etanol. Se deja en estufa a 70°C durante 12 h aproximadamente (**MCM-41-SH2 mesoestructurado**). Para la eliminación del surfactante, el sólido mesoestructurado se suspende en HCl 1M en etanol (1g de sólido por 100 mL de HCl/EtOH) durante 12h a 80°C. Después de filtrar, el sólido blanco se lava primero con agua destilada hasta que las aguas de lavado tengan un pH alrededor de 5-6 y después con etanol. Finalmente el sólido se seca en estufa a 70°C (**MCM-41-SH2**).

7) Preparación del sólido: **UVM-7-SH8**

Consiste en una síntesis típica de una UVM-7 funcionalizada con un 20 % de grupos mercaptopropil con respecto a la sílice total en moles. Se prepara a partir de la siguiente composición molar:

7 TEAH₃: 1.60 TEOS: 0.40 MPTS: 0.52 CTAB: 180 H₂O

En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 500 mL (completamente seco) se pesan 80.6 g de trietanolamina (TEA, 540 mmol) y se adicionan 28.07 mL de tetraetilortosilicato (TEOS, 123 mmol, 80%) y 9.30 mL de mercaptopropiltrióxido de silano (MPTS, 31 mmol, 20%). Se conecta un Dean-Stark, se calienta a 140°C en agitación y atmósfera de Argón hasta que se desprenda todo el etanol formado durante el proceso de formación del complejo atrano. Entonces, se baja la temperatura hasta unos 90 °C y se mantiene constante mientras se adiciona

el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, 14.62 g, 40 mmol) poco a poco evitando la formación de grumos. Seguidamente se detiene la calefacción y cuando la temperatura sea de 70 °C se adicionan rápidamente 250 mL de agua destilada (13.88 mol) agitando vigorosamente. Transcurridos unos 5 minutos empieza a precipitar el sólido de color blanco. Se deja en agitación toda la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente se mide el pH de la mezcla dando un valor de 9,3. Se filtra en un embudo Büchner y se lava con agua o una mezcla de etanol:agua (75:25). Se deja en estufa a 70°C durante 12 h aproximadamente (**UVM-7-SH2 mesoestructurado**). Para la eliminación del surfactante, el sólido mesoestructurado se suspende en HCl 1M en etanol (1g de sólido por 100 mL de HCl/EtOH) durante 12h a 80°C. Después de filtrar, el sólido blanco se lava primero con agua destilada hasta que las aguas de lavado tengan un pH alrededor de 5-6 y después con etanol. Finalmente el sólido se seca en estufa a 70°C (**UVM-7-SH2**).

6.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización que nos permiten extraer información de los materiales sintetizados. Cada una de estas técnicas nos da información determinada y concreta sobre alguna característica del material (grado de orden, topología del sistema de poros, superficie, grado de condensación, grado de funcionalización, etc.). Las técnicas son complementarias y en conjunto nos darán una visión global de las propiedades y comportamiento de las muestras en estudio. Las diferentes técnicas utilizadas son:

1. Difracción de Rayos X. Informa sobre la geometría de la celda unidad, sus dimensiones, el tipo de retículo, el sistema cristalino y los posibles grupos espaciales. En nuestro caso, al tratarse de materiales mesoporosos no cristalinos, con paredes amorfas, que presentan un empaquetamiento de poro ordenado a largo alcance, es éste entramado de poros el que actuará como rejilla de difracción ante un haz de rayos X. El patrón de difracción resultante informa sobre la topología del sistema de poros (H; L, C) y el grado de orden. Los datos de difracción de rayos-X en polvo se registran en un difractómetro Seifert 3000TT usando una radiación CuK_α ($\lambda=1.54060$), con pasos de contaje de 0.02° (2θ) en un rango angular de $1-10^\circ$ (2θ) y con un tiempo de 20s/paso.

2. Adsorción-desorción de Nitrógeno. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (-196°C) permiten obtener el área superficial, el tamaño y volumen de poro. Estos valores se registran en un analizador “Micromeritics ASAP-2010”. Las muestras calcinadas se desgasifican a 120°C durante 10 h previamente al análisis. Además las áreas superficiales se estiman de acuerdo con el modelo de BET y las dimensiones del poro se calculan con el modelo BJH.

3. UV-visible. La espectroscopia de ultravioleta-visible se lleva cabo en un Espectrómetro Perkin Elmer Instruments Lambda 35 UV/Vis.

4. Resonancia Magnética Nuclear MAS. Espectroscopia de RMN de ángulo mágico de spin. Técnica que elimina el ensanchamiento de las señales de RMN que se observan normalmente en sólidos. Este ensanchamiento se debe a diversas interacciones anisotrópicas, las cuales contienen un término $(3\cos 2\theta - 1)$. Cuando el $\cos\theta=(1/3)^{1/2}$ esto es $\theta=54^\circ 44'$, este término se vuelve cero. Si giramos la muestra alrededor de un eje inclinado a este ángulo mágico con respecto a la dirección del campo magnético, eliminaremos estas fuentes de ensanchamiento y mejoraremos la definición del desplazamiento químico. El ^{29}Si tiene un spin nuclear $I=1/2$, así que da líneas espectrales nítidas sin asimetría, la sensibilidad es bastante alta y el ^{29}Si tiene una abundancia natural del 4.7 %. Los picos que se observan en el espectro corresponden a entornos diferentes que pueden existir en el Si. Cada Si está

coordinado a 4 átomos de oxígeno pero cada oxígeno puede unirse a su vez a un Si o a un H dando distintas posibilidades. Los espectros de Si RMN MAS se registran en un espectrómetro Varian Unity 300 operando a 79.5 MHz y usando una velocidad de MAS al menos de 4.0 KHz (v rotor=4000 rev/ min), con un tiempo de relajación de 60 seg.

5. Análisis Termogravimétrico. Los análisis termogravimétricos se llevan a cabo en una balanza Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, usando una atmósfera oxidante (Aire, 80 mL/min) con un programa de calentamiento que consiste en una rampa de 10 °C por minuto, partiendo de una temperatura inicial de 393 K hasta otra final de 1273K.

6. SEM. Las imágenes obtenidas mediante *microscopía escáner electrónico* se tomaron en un microscopio Jeol JSM 6300 trabajando a 30kV.

7. Infrarrojos. Los espectros de IR se registran en un Jasco FT/IR-460 Plus entre una longitud de onda de 400 y 4000 cm^{-1} diluyendo los sólidos en pastillas de KBr (2 mg de sólido en 100 mg de KBr seco).

8. Raman. Las medidas realizadas mediante la técnica de espectroscopía Raman se llevaron a cabo en un espectrómetro Jobin-Yvon T64000 confocal micro-Raman equipado con un detector de carga acoplado. El laser que se utiliza es Argón (Ar^+) cuya longitud de onda de emisión es de 488 nm.

9. TEM. Las imágenes obtenidas mediante *microscopía electrónica de transmisión* se tomaron en un microscopio Philips CM10.

CAPÍTULO: VII
CONCLUSIONES GENERALES Y
PERSPECTIVAS.

7. CAPÍTULO: VII. Conclusiones generales y perspectivas.

Una de las ideas que ha motivado esta Tesis Doctoral ha sido el estudio y desarrollo de puertas moleculares capaces de responder a estímulos externos, basadas en sistemas híbridos orgánico-inorgánicos. Para ello, hemos hecho uso de una familia de sólidos mesoporosos (MCM-41 y UVM-7) que constan de propiedades características como: elevada superficie específica (interna y externa), sistema de poros homogéneo, química de funcionalización conocida, etc.

En el primer capítulo, se ha llevado a cabo el desarrollo y estudio de una puerta molecular controlada iónicamente. Hemos conseguido materiales con diferentes grupos orgánicos anclados de forma precisa y no al azar que responden a estímulos externos mediante un control fino de la funcionalización. La estrategia de funcionalización se lleva a cabo en dos pasos: en primer lugar, se realiza la síntesis del mesoporoso vía co-condensación (TEOS y mercaptopropil), donde tiene lugar mayoritariamente la funcionalización interna. Y a continuación, una funcionalización externa o anclaje del organosilano (poliamina) antes de la extracción del surfactante. Esta operación permite anclar el nuevo grupo funcional fundamentalmente sobre la superficie externa del sólido. El protocolo de apertura-cierre está relacionado con la interacción por enlaces de hidrógeno entre aminas (puerta abierta) y la repulsión entre grupos amonio (puerta cerrada). Cuando las aminas ancladas en la superficie externa al poro nanoscópico están protonadas adoptan una conformación rígida (debido a la repulsión entre grupos amonio cargados positivamente) que las empuja hacia la apertura del poro. La demostración del funcionamiento de la puerta molecular en este caso se realiza mediante la monitorización de la entrada de especies que están en la disolución (moléculas de escuaridina) hacia el interior de los nanoporos, haciendo uso de reacciones acopladas que dan una señal fácilmente observable como es el cambio de color. Este cambio de propiedad óptica únicamente ocurre si la escuaridina entra en el interior de los poros nanométricos y reacciona con los grupos tiol.

En el segundo capítulo, se han sintetizado materiales en los que la funcionalización que actúa como puerta molecular está basada también en el anclaje de poliaminas en la superficie externa de materiales mesoporosos tipo MCM-41. Sin embargo, en este caso, el proceso que nos ha permitido la monitorización del correcto funcionamiento de la puerta ha sido la liberación del colorante $[\text{Ru}(\text{bipi})_3]^{2+}$ desde el interior de los poros del material hacia la disolución. Además, se ha realizado un estudio completo del comportamiento de las puertas nanoscópicas de base molecular en presencia de diferentes aniones (cloruro, sulfato, fosfato y ATP) y cambios de pH. Los ensayos realizados muestran la capacidad de controlar la liberación del colorante mediante cambios en la composición de la disolución. Así, se observa un aumento gradual de la cantidad de colorante liberado al ir aumentando el valor del pH. También es

posible obtener diferente liberación de colorante, manteniendo un valor fijo de pH, mediante la modificación de la naturaleza de los aniones presentes en la disolución. Por ejemplo, se observa una disminución de la liberación de colorante con la secuencia cloruro-sulfato-fosfato-ATP. De esta manera, se propone como factores más importantes para el control de la apertura/cierre de la puerta molecular parámetros de los aniones presentes en la disolución como son la carga, el tamaño y la capacidad coordinante frente a las especies moleculares que forman la puerta. Las simulaciones de dinámica molecular están de acuerdo con los planteamientos propuestos y permiten visualizar el mecanismo de apertura y cierre de las puertas. Por otra parte, el estudio de las cinéticas de liberación mediante el ajuste matemático de los datos experimentales ha permitido obtener los valores de las constantes de velocidad de liberación para cada anión ensayado. Para el estudio de la liberación a pH ácido ha sido necesario el desarrollo de un modelo cuya ecuación ha permitido el ajuste matemático de los datos experimentales. Las constantes obtenidas confirman el mecanismo propuesto: los aniones con mayor carga y volumen presentan constantes más pequeñas, es decir, cierran la puerta con mayor eficacia.

En el tercer capítulo, damos un paso más adelante en el proceso de estudio de las puertas moleculares, pues aplicamos este concepto para una nueva aproximación como son los procesos de reconocimiento óptico en disolución acuosa. La idea implica relacionar los procesos de coordinación selectiva con el control del transporte de masa (colorante). Se ha diseñado y sintetizado un material que utiliza los sólidos híbridos 3D funcionalizados externamente con grupos coordinantes (aminas) y cuyos poros han sido cargados previamente con un colorante adecuado. En ausencia de las especies a detectar este material tiene su puerta “abierta” y se produce la liberación del colorante de los poros a la disolución. Sin embargo, la presencia de la especie a detectar produce el “cierre” de la puerta a través de procesos de complejación con los grupos orgánicos que forman la puerta, inhibiendo la liberación del colorante. Se ha comprobado el funcionamiento de la aproximación de reconocimiento químico utilizando un sólido funcionalizado en el exterior con poliaminas para el reconocimiento cromogénico específico del anión ATP.

Para finalizar, en el último capítulo se ha diseñado un material que presenta doble funcionalidad: la detección y la adsorción simultáneas de mercurio(II) en disoluciones acuosas. El sólido mesoporoso **UVM-7(SH2)** se prepara por co-condensación de precursores de sílice y precursores que contienen grupos tiol. La subsiguiente reacción del sólido híbrido obtenido con moléculas de escuaridina resulta en la formación del derivado 2,4-bis(4-dialquilaminofenyl)-3-hidroxi-4-alquilsulfanilciclobut-2-enona (PAS) anclado al soporte silíceo inorgánico **UVM-7(SH2)-Sq**. Cuando la especie a detectar: el catión Hg^{2+} , está presente en la disolución, tiene lugar la reacción entre el mercurio y el fragmento PAS anclado en el sólido, dando lugar a la liberación de las moléculas de escuaridina a la disolución (coloración azul intenso de la disolución). Por otra parte, los estudios

realizados sobre la capacidad adsorbente de este material frente al catión mercurio muestran un rendimiento muy alto. Por lo tanto, el material obtenido es capaz de indicar la presencia del catión mercurio al mismo tiempo que consigue la eliminación del mismo en la disolución.

Los estudios llevados a cabo en esta tesis doctoral, no sólo han contribuido al mejor conocimiento de los materiales mesoporosos híbridos, sino que han dejado la “puerta abierta” para futuras investigaciones en un campo más amplio como es el de los nanomateriales. También han puesto de manifiesto que los sólidos híbridos sintetizados con mecanismos activos de puertas denominados “puertas moleculares” podrían presentar diversas aplicaciones importantes.

Desde el punto de vista de la medicina se pueden diseñar dispositivos de liberación controlada de fármacos donde exista un movimiento controlado de la masa y, además, en función del pH del entorno en que se encuentre, se realice la dosificación o no. Estos sistemas pueden servir para construir sistemas de liberación eficientes con la habilidad de transportar el huésped deseado al sitio diana y liberar la carga de forma controlada.

Otra aplicación relevante de los materiales mesoporosos funcionalizados con tioles desde el punto de vista medio ambiental es que presentan doble funcionalidad: detección y adsorción simultáneas de metales mercurio(II) en disoluciones acuosas. Así en futuros estudios se podría plantear el diseño de un kit comercial que actúe como sensor y nanocontenedor de Hg^{+2} para el uso cotidiano de análisis de aguas por personas no especializadas en análisis.

A partir del trabajo expuesto en la presente tesis se puede pensar en la realización de proyectos más ambiciosos e interdisciplinarios relacionando campos de la ciencia tan diversos como la física, la química, la ingeniería, la bioquímica o la tecnología de alimentos, dando un paso más en el desarrollo de una nueva tecnología de gran potencial como es la Nanotecnología.

CAPÍTULO: VIII

ANEXO

8. CAPÍTULO: VIII. Anexo

Modelo cinético de liberación de especies (pH ÁCIDO)

El modelo cinético de la liberación de rutenio(II) del interior de los poros al seno de la disolución del sólido **MCM-41-(c)-N3** a pH ácido se basa en el concepto de que la velocidad de liberación de las moléculas es proporcional a la fracción de espacio ocupado por el colorante en los poros:

$$v = k \Theta \quad (\text{VIII.1})$$

donde Θ es la fracción entre los moles de colorante que ocupan los poros a un determinado tiempo, n , y el número de moles máximo de huéspedes con el que podemos cargar los poros, n_0 , (para 10 mg de sólido es aproximadamente 1.7×10^{-6} moles). Entonces, podemos escribir:

$$\Theta = \frac{n}{n_0} = \frac{n_0 - n_A}{n_0} = 1 - \frac{n_A}{n_0} \quad (\text{VIII.2})$$

donde n_A son los moles de especie liberada a la disolución en un determinado momento. Recordando que:

$$n_A = V[A] \quad (\text{VIII.3})$$

donde V , el volumen de la disolución (normalmente 0.025 dm^3) y $[A]$ es la concentración (en mol dm^{-3}) de la molécula huésped a un tiempo t , la ecuación cinética se define como:

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right) = k \left(1 - \frac{V}{n_0} [A] \right) \quad (\text{VIII.4})$$

que mediante integración, la ecuación resulta:

$$\frac{n_0}{V} \log \left(1 + \frac{n_0}{V} [A] \right) = k (t - t_0) \quad (\text{VIII.5})$$

